

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

ESTUDIO TEÓRICO DE REACCIONES DEL OZONO CON  
DIFERENTES RADICALES DE INTERÉS EN QUÍMICA  
ATMOSFÉRICA

JULIO JOSÉ PEIRÓ GARCÍA

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2005

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 19 de Novembre de 2004 davant un tribunal format per:

- D. José Sánchez Marín
- D<sup>a</sup>. Beatriz Cabañas Galán
- D<sup>a</sup>. Otilia Mo Romero
- D. Luis Ramón Domingo Asensi
- D. Pedro Viruela Martín

Va ser dirigida per:  
D. Ignacio Nebot Gil

©Copyright: Servei de Publicacions  
Julio José Peiró García

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6138-5

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

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR**



VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

**ESTUDIO TEÓRICO DE REACCIONES  
DEL OZONO CON DIFERENTES  
RADICALES DE INTERÉS EN  
QUÍMICA ATMOSFÉRICA**

Memoria de Tesis presentada por:

Julio José Peiró García

Valencia, julio de 2004



**Ignacio Nebot Gil**, Catedrático de Química Física del Departamento de Química Física de la Universitat de València,

## **CERTIFICA:**

Que la memoria con título «**Estudio teórico de reacciones del ozono con diferentes radicales de interés en química atmosférica**», ha sido realizada, bajo mi dirección, por Julio José Peiró García, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universitat de València, para optar al grado de Doctor en Química.

Así, AUTORIZO la presentación de este trabajo a efectos de seguir los trámites correspondientes en la Universitat de València.

Valencia, a 7 de julio de 2004.

Dr. Ignacio Nebot Gil.



*A Silvia Rubio*

*Podrá nublarse el sol eternamente;  
podrá secarse en un instante el mar;  
podrá romperse el eje de la tierra  
como un débil cristal*

*¡Todo sucederá! Podrá la muerte  
cubrirme con su fúnebre crespón;  
pero jamás en mí podrá apagarse  
la llama de tu amor.*

Gustavo Adolfo Bécquer

Amor eterno



*¿Qué se saca de aquesto? ¿Alguna gloria?  
¿Algunos premios, o aborrecimientos?  
Sabrálo quien leyere nuestra historia.*

Garcilaso de la Vega



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

## I. INTRODUCCIÓN

1. Los albores de la química atmosférica.....	23
2. Química atmosférica .....	27
2.1. La atmósfera terrestre.....	28
2.1.1. La exosfera.....	31
2.1.2. La termosfera .....	31
2.1.3. La mesosfera .....	34
2.1.4. La estratosfera.....	36
2.1.5. La troposfera .....	40
2.2. Química de la troposfera.....	43
2.2.1. El fenómeno del “smog” fotoquímico .....	46
2.2.2. La lluvia ácida.....	50
3. La química teórica y computacional como herramienta: la química cuántica .....	53
4. Relevancia de la química teórica en química atmosférica .....	57
5. La química cuántica: metodología .....	61
5.1. El método Hartree-Fock.....	62
5.1.1. Aproximación CLOA: conjuntos de bases.....	67
5.2. La interacción de configuraciones completa (FCI).....	70
5.3. La energía de correlación: métodos post-HF .....	71
5.4. El método CISD .....	75
5.5. Métodos perturbacionales: MP2 y MP4.....	76
5.6. Métodos Coupled Cluster.....	78

5.7.	El método Quadratic Configuration Interaction (QCI).....	82
5.8.	Técnicas computacionales G2 y G3.....	84
5.9.	Métodos multiconfiguracionales.....	87
5.9.1.	El método CASSCF.....	88
5.9.2.	El método CASPT2.....	91
6.	Materiales y programas empleados.....	93
6.1.	Estaciones de trabajo.....	93
6.2.	Programas utilizados.....	95
7.	Objetivos.....	97

## II. RESULTADOS

8.	La reacción “modelo” $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ : la elección del método.....	103
8.1.	Reactivos y productos.....	107
8.2.	El mecanismo de reacción.....	113
8.3.	Entalpía de reacción y energía de activación.....	117
8.3.1.	Energía de activación.....	120
8.3.2.	El diagnóstico $T_1$ .....	123
8.3.3.	Entalpía de reacción.....	124
8.4.	Conclusiones.....	125
9.	La reacción $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$ .....	127
9.1.	El radical $\text{H}_2\text{NOO}$ .....	129
9.2.	El mecanismo de reacción.....	131
9.3.	Conclusiones.....	140
10.	La reacción $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ .....	141
10.1.	Reactivos y productos.....	142
10.2.	El mecanismo de reacción.....	143

10.3.	Entalpía de reacción y energía de activación .....	145
10.3.1.	Energía de activación .....	145
10.3.2.	Entalpía de reacción .....	151
10.3.3.	El diagnóstico $T_1$ .....	151
10.4.	Conclusiones .....	152
11.	La reacción $F + O_3 \rightarrow FO + O_2$ .....	155
11.1.	Reactivos y productos .....	157
11.2.	El mecanismo de reacción .....	158
11.3.	Energía de activación .....	165
11.4.	El diagnóstico $T_1$ .....	168
11.5.	Entalpía de reacción .....	169
11.6.	Estudio comparativo de la reactividad con ozono a lo largo de la serie isoelectrónica de radicales $NH_2$ , $OH$ y $F$ .....	170
11.7.	Conclusiones .....	173
12.	La reacción $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ .....	177
12.1.	Reactivos y productos .....	180
12.2.	El mecanismo de reacción .....	183
12.3.	Energía de activación y entalpía de reacción .....	187
12.4.	El diagnóstico $T_1$ .....	192
12.5.	La entalpía de reacción .....	193
12.6.	Cálculo de la constante de velocidad .....	194
12.7.	Conclusiones .....	195
12.8.	Perspectivas de futuro .....	196
13.	La reacción $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ .....	199
13.1.	Consideraciones generales .....	203

13.2.	Reactivos y productos .....	206
13.3.	El mecanismo de reacción.....	208
13.4.	Energía de activación y entalpía de reacción .....	212
13.5.	El diagnóstico $T_1$ .....	217
13.6.	Otros canales de reacción.....	218
13.7.	Conclusiones .....	220
 III. CONCLUSIONES		
14.	Conclusiones generales .....	225
 IV. BIBLIOGRAFÍA		
15.	Bibliografía .....	235
 V. APÉNDICES		
16.	Lista de acrónimos .....	257
17.	Artículos publicados .....	261

---

## AGRADECIMIENTOS

*...por estos y por los otros, por los de aquí y de allá, [...],  
sin distinción, para todos...*

Poema del Cid  
Anónimo castellano

Hay algunas personas a las que quisiera agradecer su apoyo, no ya por la ayuda que hayan podido prestarme a la hora de escribir esta tesis, sino por haberme acompañado a lo largo de todos estos años, que ya son muchos.

- A Silvia Rubio, sencillamente por quererme y apoyarme en todas y cada una de las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. Por todos esos hermosos momentos que hemos vivido juntos y por los que nos quedan por descubrir, que estoy seguro serán muchos más.
- A mi familia: mi padre, Julio José Peiró; mi madre, Ana García, y mis hermanos Gustavo y Ana María Peiró, por lo que es casi siempre más difícil: por aguantarme, con todas mis virtudes y mis defectos, que seguramente sean muchos más.
- A mi jefe, Ignacio Nebot, por la oportunidad que me brindó en su día de empezar lo que hoy termina. Por su paciencia en los inicios “tenebrosos” y por ser un verdadero amigo, además de un excelente jefe.

- 
- A José Luis Fayos, compañero de colegio primero, de instituto después y amigo desde siempre, por haber compartido conmigo la pasión por la química, ¿o sería por el Na? Gracias también por tu compañía en tantos crepúsculos en la inmensidad de los bosques de España y las siempre apasionantes travesías en tu velero. ¿Hasta las Baleares será la próxima? ¿Italia? ¿Qué vendrá...?
  - A Teresa Carbonell, por el interés y el apoyo que me proporcionó, precisamente en los momentos de mayor desesperanza. Por la dedicación y por el empeño con que se ha volcado hacia mí sin recibir casi nada a cambio y por sus temidas “golumnadas”.
  - A Pau Arroyo, Ximo Sanchis, Pablo Montañés y Álex Vázquez, por acompañarme en casi todas las ascensiones que hasta la fecha, y ya son unas cuantas, he realizado a las más altas cumbres de los Pirineos. Por ser unos magníficos compañeros de montaña y mejores amigos. Ojalá algún día podamos brindar juntos en la cima del Mont-Blanch.
  - A mis compañeros de despacho, a la par que amigos, Vicente Pérez, José Miguel Junquera, Víctor Ramírez, Begoña Milián, Montserrat Ochando y Boutaina El Hadri, por hacer de nuestra estrecha convivencia todo un placer.
  - Al resto de mis compañeros de universidad, becarios como yo, Alejandro Soriano, Silvia Ferrer, Javier Ruiz y Óscar Pons, por hacer de las sobremesas de cada día un rato inolvidable, a pesar del “Lago Helado” y demás historias apócrifas. Por ser también unos excelentes amigos, además de inestimables compañeros.

- 
- A Maria Àngels Lafont, Josep Maria Lluch y Xavier Prat, por su calurosa acogida en la Universitat Autònoma de Barcelona y por la ayuda incondicional que me prestaron las semanas que compartí con ellos.
  - Al resto de mis amigos, Mabel Garrido, Ana Solbes, José Ramón Barreiro, Yolanda Falcó, Cristina Toledo, Nieves Toledo, José Urizar, Eva Gómez y Guillem Brocal, por las interminables partidas de frontón durante las noches de los miércoles y las no menos interesantes cenas de los fines de semana.
  - A Merche Rubio, Mercedes Boronat, José Vicente Pitarch, Vicent Molina, Pilar Casany, Luis Serrano y Rosendo Pou, con quienes compartí despacho los primeros meses, por hacer de aquellos días un recuerdo inolvidable.
  - Por último, a Juanjo Serrano, Daniel Roca y Gloria Olaso, los becarios nuevos, por ser la savia nueva y por acogirme con los brazos abiertos aun cuando hayamos coincidido en tan contadas ocasiones.



## **PRÓLOGO**

Los orígenes de la química, entonces denominada alquimia, se pierden en los albores de la historia de la humanidad con el conocimiento de la metalurgia básica del bronce, el cobre y posteriormente del hierro. La aparición de la química como una ciencia moderna comparable a otras ramas del saber humano, no obstante, ha requerido de un proceso histórico mucho más dilatado del que han necesitado otras ciencias, por lo que es mucho más reciente.

Las primeras teorías no surgieron hasta la época griega, con Tales de Mileto y sus sucesores, entre ellos Aristóteles, quienes afirmaron que toda la materia estaba compuesta por cuatro elementos indivisibles: tierra, agua, aire y fuego.

A lo largo de toda la Edad Media, a la vez que se iba ganando en conocimientos prácticos como el descubrimiento de los metales alcalinos, la destilación del alcohol y la síntesis de compuestos como los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, la teoría química fue cayendo en una época mística que contribuyó en muy poco al avance de la misma como una ciencia moderna. La historia de lo que era entonces la química, o alquimia, se centró casi exclusivamente en la búsqueda de lo que se dio en llamar la piedra filosofal, una especie de catalizador que supuestamente transmutaba cualquier metal de escaso valor, como el plomo, en oro.

A las teorías aristotélicas siguieron teorías como la del flogisto, propuesta por el químico alemán Georg Ernest Stahl (1660-1734) con el fin de explicar de forma racional el principio de la inflamabilidad. Sin embargo, no fue hasta

finales del siglo XVIII, con Lavoisier, fiel defensor del método científico, cuando la alquimia inició un rápido declive, para transformarse en la ciencia que hoy conocemos, razón por la cual se considera a Lavoisier el padre fundador de la química.

Como ejemplo del rigor con que Lavoisier realizaba sus experimentos, tenemos uno que posteriormente le llevó a enunciar, junto a otros tantos, su famosa ley de conservación de la masa.



El químico francés Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794). Grabado de la época.

En dicho experimento, Lavoisier colocó un poco de estaño en un recipiente cerrado, pesando el conjunto. Como era de esperar, con el paso del tiempo, apareció un residuo en el metal (el óxido). Ya era sabido desde hacía tiempo que el residuo de cualquier metal era siempre más pesado que el metal en sí. Sin embargo, cuando Lavoisier pesó el recipiente entero, descubrió que la formación del residuo de estaño no aumentaba el peso total del contenido del recipiente, por lo que sugirió que el residuo había “tomado” algo del aire original para formarse. Resta decir que este descubrimiento acabó con la teoría del flogisto.

Por su tenacidad y su diligencia como químico experimental, pero también como químico teórico, siempre he tenido a Joseph Louis Gay-Lussac, también francés y discípulo de Lavoisier, como un ejemplo a seguir.



Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), litografía de la época.

A él le debemos, entre otras aportaciones valiosísimas, la ley de los volúmenes de combinación, que dice que en toda reacción química, los volúmenes de las sustancias gaseosas que intervienen en ella, se combinan en una relación de números enteros sencillos. Pero aquello por lo que más lo admiro personalmente, es por la pasión que ponía en sus experimentos. Entre ellos, destacaría las dos arriesgadas ascensiones que realizó en 1804 en un globo lleno de hidrógeno, hasta altitudes de entre 4000 y 7000 metros, por lo que se convirtió, curiosamente, en el primer químico en medir la composición de la troposfera libre.

Ojalá esta Tesis Doctoral tenga sólo una pequeña porción del rigor, la tenacidad y la genialidad que a la historia de la química ha aportado el genial y célebre químico francés Gay-Lussac.

# **I. INTRODUCCIÓN**



## **1. LOS ALBORES DE LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA**

La preocupación por el medio ambiente y la calidad del aire que nos rodea no es sólo un fenómeno de nuestros días. De hecho, ya hacia finales del siglo XII, en plena Edad Media, el filósofo, científico y médico judío de origen hispano, nacido en Córdoba, Moses ben Maimon Maimónides (1135-1204), escribió:

*«Comparar el aire de las ciudades con el aire de las tierras áridas y los desiertos, es como comparar aguas sucias y turbidas con otras limpias y cristalinas. En la ciudad, a causa de la altura de sus edificios, la estrechez de sus calles y todo cuanto es desechado por sus habitantes, el aire se enrarece y estanca haciéndose turbio, denso, brumoso y nebuloso...».*

También sentenció, con gran acierto premonitorio que:

*«Si el aire es alterado, aunque sólo sea ligeramente, el estado del Espíritu Psíquico será afectado de forma perceptible. En consecuencia, encontrarás muchos hombres en los que podrán percibirse defectos en las acciones de su psíquico a causa de la corrupción del aire. Es decir, encontrarás que dichos hombres adolecen de falta de entendimiento, fallos de inteligencia y ausencia de memoria...».*

Un siglo después, en el XIII, el carbón comenzó a sustituir en la ciudad de Londres a la madera, tanto con fines domésticos (calefacción) como industriales. El impacto que tuvo la combustión de carbón con un alto contenido en azufre en la calidad del aire fue dramático, tal como quedó

plasmado en el tratado pionero redactado por John Evelyn en el siglo XVII bajo el título latino de «Fumigium», cuya portada puede verse representada en la figura 1.1.

En dicho tratado puede leerse lo siguiente, en clara alusión a los efectos que tiene la lluvia ácida de origen sulfuroso:

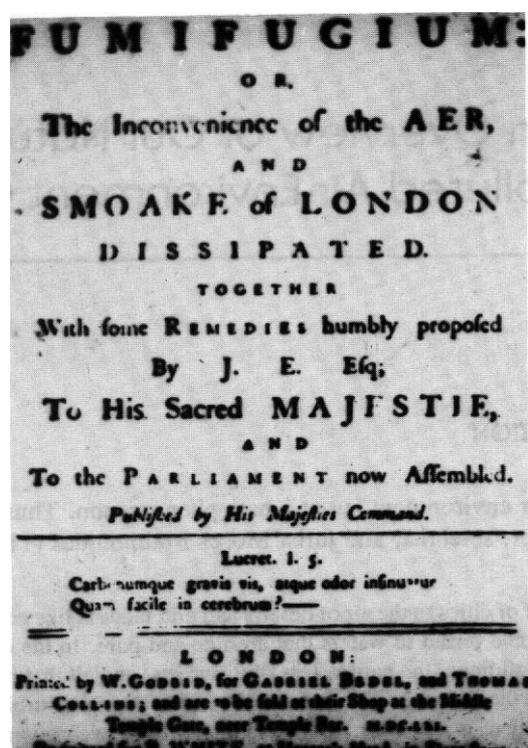


Figura 1.1: Portada del tratado pionero publicado por John Evelyn en el siglo XVII a cerca de la contaminación del aire en Londres.

*«Is this horrid Smoake which obscures our Church and makes our Palaces look old, which fouls our Cloth and corrupts the Waters, so as the very Rain,*

*and refreshing Dews which fall in the several Seasons, precipitate to impure vapour, which, with its black and tenacious quality, spots and contaminates whatever is exposed to it».*

Fue también John Evelyn quien encontró una relación que hoy en día nadie pone en duda entre la calidad del aire y sus efectos en la salud humana, sentenciando lo siguiente:

*«... It is evident to every one who looks on the yearly Hill of Mortality, that nearly half the children that are born and bred in London die under two years of age. [...]. The constant and unremitting Poison is communicated by the foul Air, which, as the Town grows larger, has made regular and steady advances in its fatal influence».*

Posteriormente, ya en pleno siglo XX, sobre todo debido a las más de 4000 defunciones registradas en Londres en diciembre de 1952 durante un episodio atmosférico caracterizado por densas nieblas con concentraciones de SO<sub>2</sub> de hasta 1.3 ppm y un total de 4.5 mg m<sup>-3</sup> de partículas totales<sup>1</sup>, el conocimiento de la química atmosférica ha alcanzado una prioridad sin precedentes dentro de la comunidad científica, como medio para tratar de comprender el porqué de estos episodios, y así hacer frente a las funestas consecuencias que implican, tratando de prevenirlos en un futuro.

Debido a que el episodio acontecido en Londres durante 1952 ha sido el más dramático registrado hasta la fecha, a este tipo de contaminación atmosférica caracterizada por altas concentraciones de SO<sub>2</sub> y de partículas se la denomina desde entonces “*London smog*” o “smog” simplemente, término que deriva de los vocablos anglosajones smog (niebla) y smoke (humo).



## **2. QUÍMICA ATMOSFÉRICA**

Hace tan sólo unas décadas, la química atmosférica era objeto de estudio minoritario por parte de muy pocos grupos de investigación, que además se encontraban aislados entre sí. La enseñanza de esta rama de la química en universidades, así como la publicación de libros centrados exclusivamente en esta materia, era así mismo muy escasa y superficial. El despertar de una conciencia sobre nuestro entorno, primero entre los especialistas en la materia, y seguidamente en el público en general, ha llevado sin embargo a un cambio notable en la importancia relativa que tiene la química atmosférica respecto a otros campos de la química ya consolidados. De hecho, en nuestros días, la química atmosférica es impartida de forma integrada dentro de estudios superiores como pueden ser las ciencias del medio ambiente y química general, al menos de forma opcional. Además, el número de grupos de investigación que centran su actividad exclusivamente en esta área han multiplicado su número e importancia, paralelamente al desarrollo de nuevos proyectos que tratan de dar respuesta a problemas de nivel cada vez más local.

Como consecuencia de la concienciación general que ha ido generándose, sobre todo entre los ciudadanos de los países más industrializados, incluso las industrias comienzan a asumir el reto de minimizar el impacto ambiental de sus emisiones, aunque sea a través de las directivas acordadas en la Conferencia sobre el Cambio Climático que tuvo lugar en noviembre de 1997 en la ciudad japonesa de Kioto, y que se cerró con el acuerdo de 39 de los países más industrializados del mundo (entre los que se cuenta España) de

reducir en un 5.2% las emisiones de gases invernadero, respecto a los niveles registrados el año 1990, en el período que va de 2008 a 2012.

Si bien dicho protocolo ha sido rechazado por Estados Unidos, el principal emisor de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, y quizá Rusia acabe desvinculándose del mismo en un futuro próximo, ya que considera que ello frenaría su incipiente desarrollo, la Unión Europea acabó aprobando en marzo de 2002 una ley que limitará sus emisiones de acuerdo con el protocolo de Kioto.

La química atmosférica puede definirse como la ciencia que estudia los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el seno de la atmósfera, como pueden ser emisiones, transporte, deposición, vida media de determinados compuestos, mecanismos de reacción, etc. La química atmosférica puede considerarse una ciencia aplicada cuyos fundamentos residen en otras áreas de la química que incluyen aspectos teóricos y experimentales de espectroscopia, fotoquímica y cinética de reacciones homogéneas y heterogéneas, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

## **2.1. La atmósfera terrestre**

La atmósfera es la capa esencialmente gaseosa que rodea la litosfera e hidrosfera terrestres y que se extiende hasta una distancia de unos 10.000 km desde la corteza terrestre. Está compuesta por gases y partículas sólidas y líquidas en suspensión y su estructura no es homogénea<sup>2</sup>. De hecho, cerca del 70% de su masa total se concentra en los primeros 10 km, tal y como puede observarse en la figura 2.1.

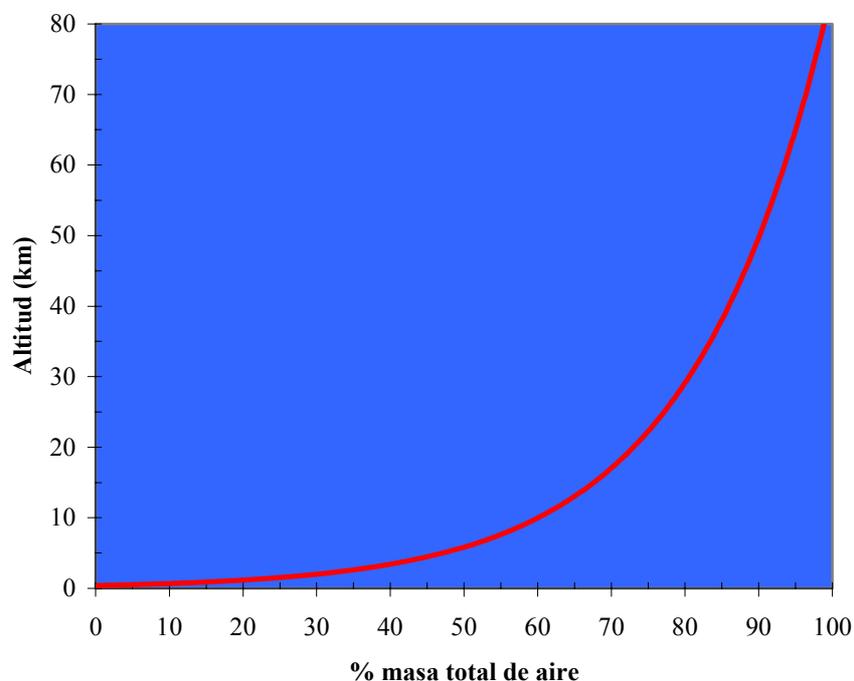


Figura 2.1: Porcentaje de la masa total de la atmósfera que se encuentra por debajo de los primeros 80 km de altitud.

La atmósfera terrestre, en su conjunto, está compuesta principalmente por  $N_2$  (78%),  $O_2$  (21%) y Ar (1%)<sup>3</sup>. También se encuentran otros gases como Ne,  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $HO_2$ , tanto en estado líquido como en fase vapor.

Al no tratarse de un sistema homogéneo, la atmósfera puede subdividirse en diferentes capas. Dicha subdivisión se hace generalmente en función del gradiente de temperatura de las mismas. No hay un acuerdo universalmente aceptado, pero la división más aceptada en la mayoría de los textos actuales de meteorología considera la estratificación que se representa de forma esquemática en la figura 2.2.

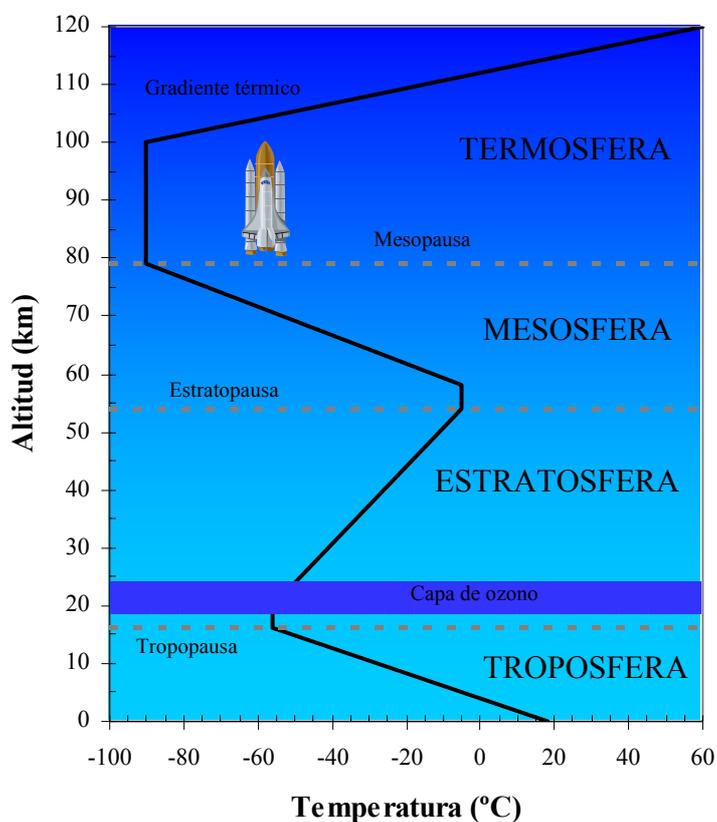


Figura 2.2: Estratificación de la atmósfera terrestre en función de la variación de la temperatura con la altitud.

La atmósfera consta de cuatro capas principales denominadas troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, además de una extensa capa de transición hacia el espacio exterior denominada exosfera. Las zonas de transición entre las diferentes regiones de la atmósfera se conocen con el nombre de tropopausa, estratopausa y mesopausa. Su localización, sin

embargo, no es siempre fija, sino que varía principalmente con la latitud y la estación del año.

### **2.1.1. La exosfera**

Se trata del límite superior de la atmósfera terrestre y continúa hasta confundirse con los gases interplanetarios. El hidrógeno y el helio son sus principales componentes y se encuentran en densidades extremadamente bajas.

### **2.1.2. La termosfera**

La termosfera se extiende aproximadamente entre los 90 y los 300 km de altitud. La temperatura en esta capa se incrementa con la altitud hasta llegar a los 1000, incluso los 1500 K, debido a las reacciones altamente exotérmicas que tienen lugar en su seno.

Dentro de esta región de la atmósfera se encuentra la llamada ionosfera donde, a causa de la significativa proporción de radiación electromagnética de alta energía procedente del Sol que penetra, se alcanzan altas densidades absolutas de iones. La estructura de la ionosfera no es homogénea y se distinguen, de abajo hacia arriba, tres capas denominadas respectivamente D, E y F. La importancia de la ionosfera radica en el hecho de que permite la propagación de señales de radio a largas distancias, debido a su reflexión en la misma<sup>4</sup>.

En la figura 2.3 se representa la densidad total de iones, así como la composición de la atmósfera en función de la altura. Tal y como puede observarse en dicha figura, la región F de la ionosfera, por encima de los 180 km, se caracteriza por la abundancia de iones  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $He^+$  y  $H^+$ . En la región

E, por el contrario, aunque con una densidad absoluta de carga menor, abundan los iones  $\text{NO}^+$  y  $\text{O}_2^+$ . A menores altitudes, en la región D, abundan iones moleculares más complejos.

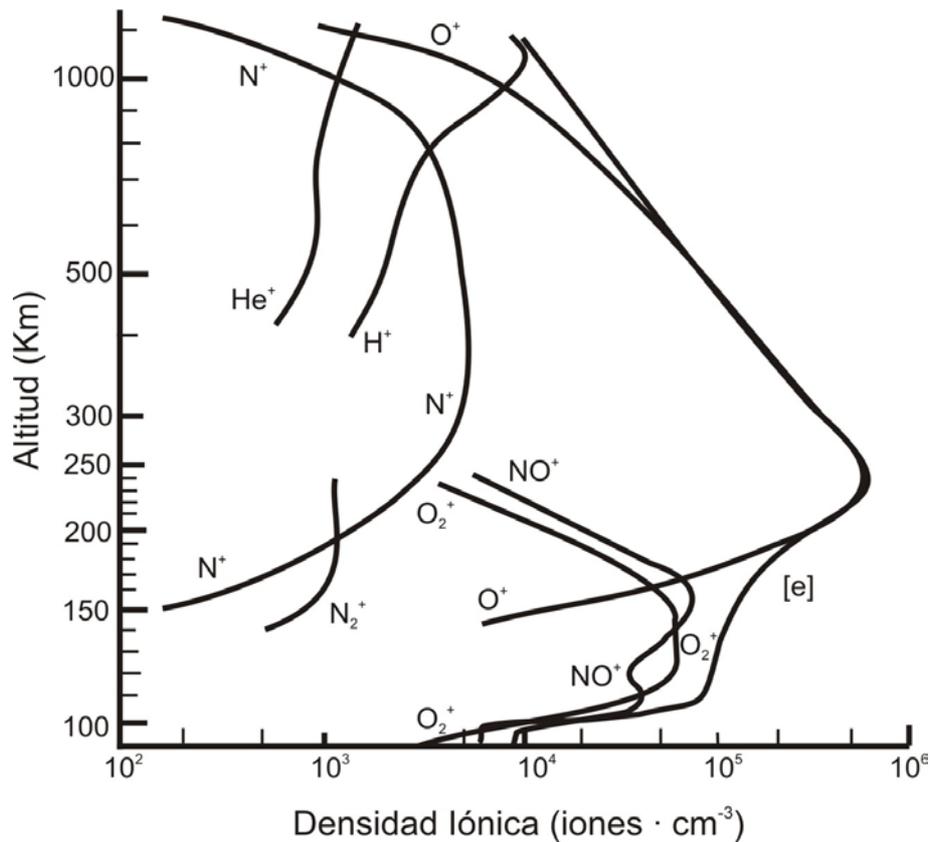
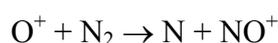
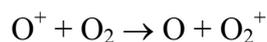


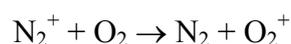
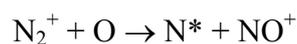
Figura 2.3: Concentraciones de cationes en las regiones E y F obtenida por espectrometría de masas y normalizadas en función de la concentración de electrones.

La química de la termosfera es relativamente simple y se caracteriza por la formación del  $\text{O}^+$  como ión primario en la región F, el cual da lugar a los iones secundarios  $\text{O}_2^+$  y  $\text{NO}^+$ , que a su vez se recombinan con electrones

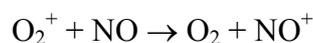
dando lugar a especies excitadas cuya emisión espontánea genera una débil luminiscencia capaz incluso de iluminar débilmente la superficie terrestre durante las noches sin luna.



En la región E, por el contrario, son los iones  $\text{O}_2^+$  y  $\text{N}_2^+$  los productos primarios de la ionización. La proporción de iones  $\text{N}_2^+$  es, sin embargo, muy escasa, debido a que se consumen rápidamente en reacciones secundarias como:

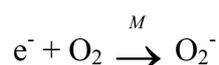


También el NO reacciona con  $\text{O}_2^+$  para dar lugar al ión  $\text{NO}^+$ .



La química de la capa D es considerablemente más compleja debido a las presiones mayores, la presencia de multitud de gases traza, así como las bajas temperaturas (170 K) correspondientes a la proximidad de la mesopausa.

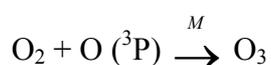
En esta región, como consecuencia de dicha complejidad, se observan, además de los iones  $\text{O}_2^+$  y  $\text{NO}^+$ , agregados protonados de agua  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  y aniones entre los cuales destacan:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  y el  $\text{O}_2^-$ , que se forma por medio de la reacción termolecular en la que M representa cualquier molécula presente en el aire:



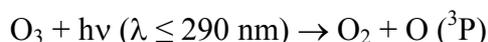
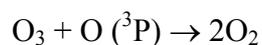
### 2.1.3. La mesosfera

Es la capa de la atmósfera que se extiende aproximadamente entre los 50 y los 80 km de altitud y que se caracteriza por el descenso de la temperatura con la altitud, hasta valores que alcanzan un mínimo de 180 K en la mesopausa.

En esta región todavía queda energía suficiente como para atomizar el oxígeno, aunque ahora se forme ozono. Esto es debido a que la concentración de O<sub>2</sub> es más alta que en la termosfera y a que la mayor densidad en esta región permite que los choques entre moléculas sean mucho más probables, lo que contribuye a estabilizar el ozono, que de otra manera se descompondría inmediatamente al formarse en un estado energético excitado. El choque con otras moléculas de aire (representadas de forma genérica por la letra M) es, por tanto, el responsable de la formación de ozono en la mesosfera.



La concentración de ozono en esta región de la atmósfera es, sin embargo, despreciable, ya que la formación se ve compensada por la destrucción mediante las siguientes reacciones.



Este equilibrio destrucción-formación del ozono, depende de la cantidad de radiación que recibe la mesosfera del Sol, pero también de la densidad de moléculas de la misma, ya que contribuye a estabilizar el ozono formado.

Debido a esto, a medida que ascendemos en altitud, y por tanto conforme disminuye la densidad de moléculas en el aire, disminuye también el número de reacciones de destrucción y formación de ozono que tienen lugar, lo que hace que se genere menos calor y que por tanto la temperatura disminuya.

Como puede observarse en la figura 2.4, las concentraciones de  $O_2$  y  $O_3$  disminuyen con la altitud.

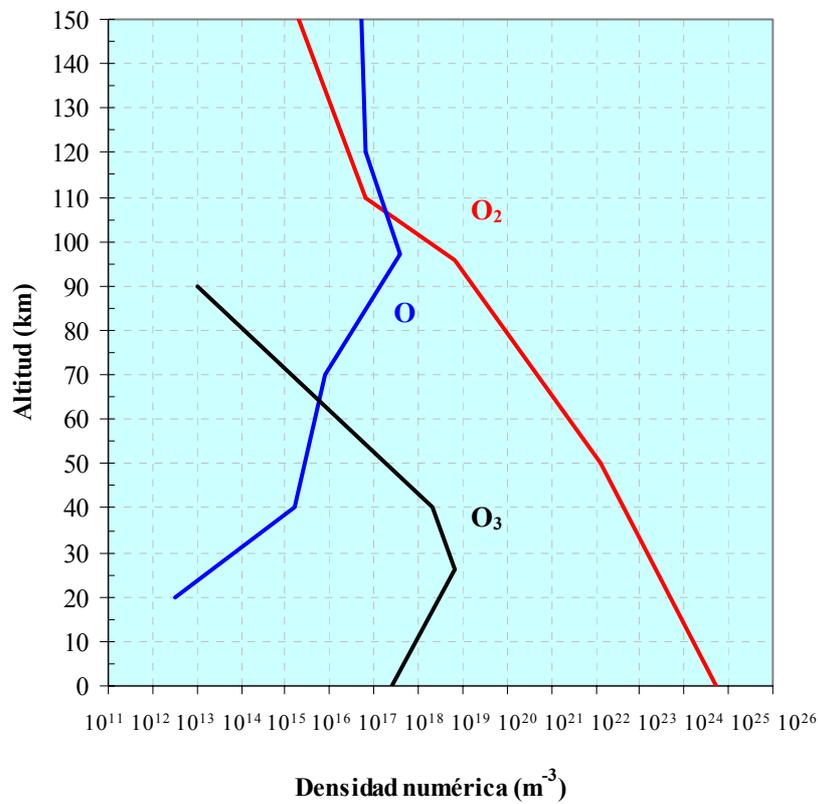
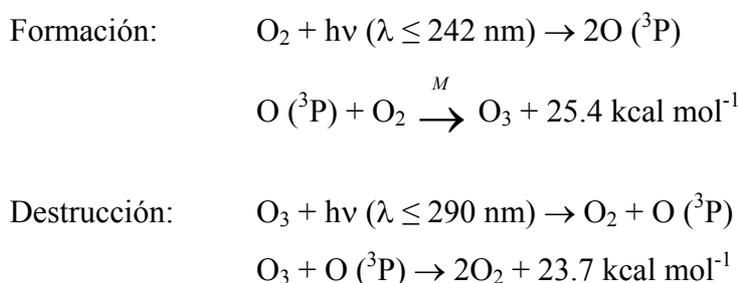


Figura 2.4: Variación con la altitud de la concentración de las diferentes formas químicas del oxígeno presentes en la atmósfera terrestre.

#### 2.1.4. La estratosfera

La estratosfera es la región de la atmósfera comprendida entre la troposfera y la mesosfera que se caracteriza por un gradiente vertical positivo de la temperatura. Este aumento gradual de la temperatura alcanza su máximo en la estratopausa, a los 50 km de altitud, y es debido a las reacciones exotérmicas de formación y destrucción de ozono conocidas comúnmente como ciclo de Chapman<sup>5</sup>.



El equilibrio entre estas dos reacciones y la cantidad de radiación que consigue penetrar en la estratosfera, da lugar a una distribución vertical del ozono en la atmósfera que presenta un máximo a unos 20 km de altitud, en donde la relación entre la velocidad de formación y destrucción del ozono es máxima, tal como puede observarse en la figura 2.5.

Debido al gradiente positivo de temperaturas existente en la estratosfera, la mezcla vertical de sus componentes se halla parcialmente impedida, lo que implica que ésta se encuentre estratificada. Como además no existe el lavado por precipitación, tan común en la troposfera, la inyección masiva de partículas en el seno de la estratosfera, tal como ocurrió durante la erupción del Monte Pinatubo en 1991, produce capas de partículas que pueden llegar a persistir largos periodos de tiempo. En general, la vida media de los

componentes presentes en esta capa de la atmósfera suele ser alta, debido precisamente a su estratificación vertical.

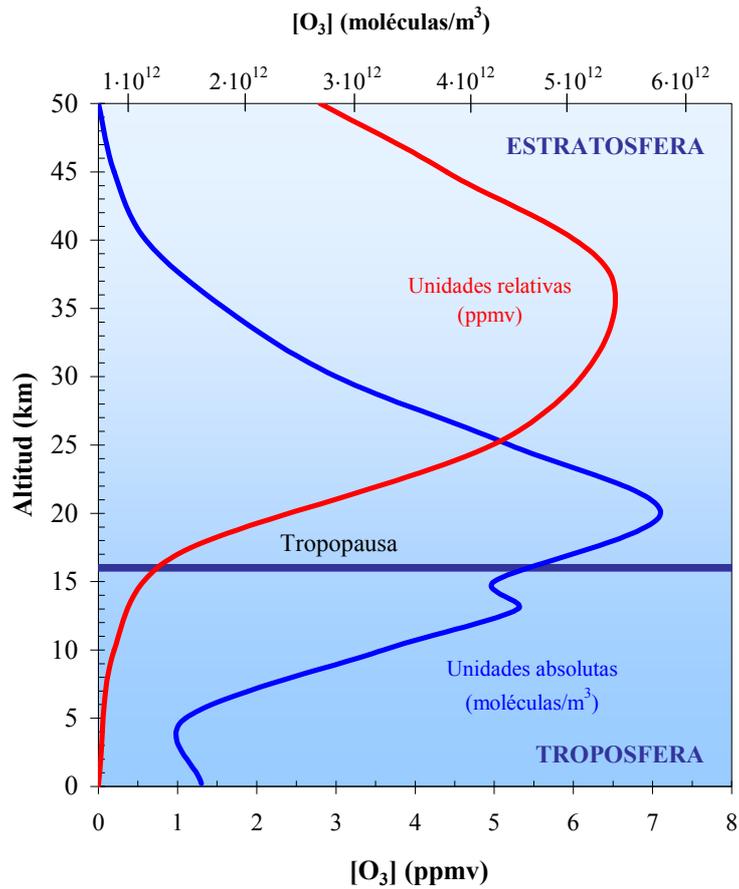


Figura 2.5: Distribución vertical del ozono en la atmósfera terrestre.

La importancia de la capa de ozono presente en la estratosfera radica en su efecto de filtro selectivo de la radiación ultravioleta (UV) de  $\lambda < 290$  nm (UVB y UVC) nociva para el normal desarrollo celular de los seres vivos.

Aunque durante décadas la estratosfera se ha considerado como un sistema aislado, en la práctica son los intercambios que hay con la troposfera los que controlan el equilibrio de esta región.

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), así como de los halógenos cloro y bromo ( $\text{ClO}$  y  $\text{BrO}$ ), regulan la concentración de ozono en la baja estratosfera, tal y como puede observarse en la figura 2.6.

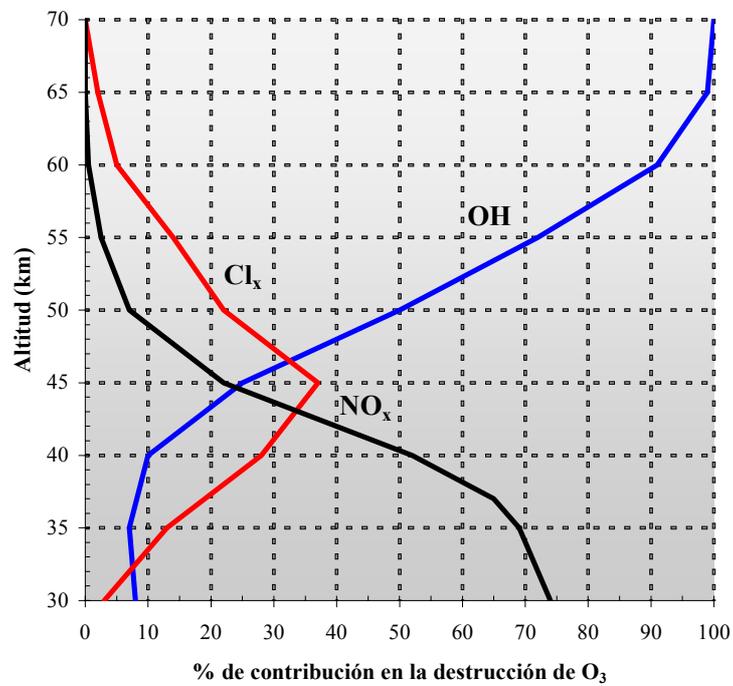
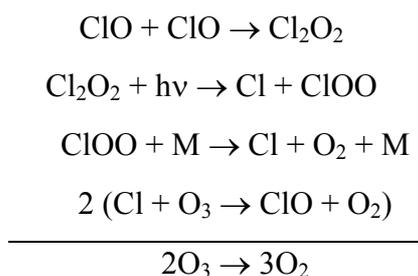


Figura 2.6: Contribución de los radicales OH,  $\text{Cl}_x$  y  $\text{NO}_x$  a la destrucción de ozono en la media y alta estratosfera.

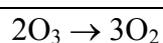
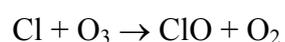
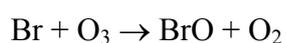
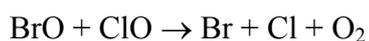
El origen de estos compuestos es el N<sub>2</sub>O producido por la nitrificación excesiva de los suelos agrícolas y los CFCs fabricados industrialmente. Estos gases penetran en la estratosfera forzados por movimientos convectivos originados en las zonas tropicales y que tienen la suficiente velocidad ascensional como para alcanzar la estratosfera. La emisión masiva de estos compuestos a la atmósfera ha puesto de relieve uno de los problemas medioambientales más importantes a los que nos enfrentamos: la destrucción de la capa de ozono, que permitiría a las radiaciones de tipo UVB y UVC alcanzar la biosfera, con los consiguientes efectos negativos que tendría sobre los seres vivos.

Ya en 1974, los científicos Molina y Rowland<sup>6</sup>, de la Universidad de California, sugirieron la posibilidad de que pequeñas concentraciones de radicales halogenados destruyeran la capa de ozono de forma catalítica. Hipótesis que se constató finalmente en 1985 con el descubrimiento del agujero de ozono presente sobre la Antártida.

El ciclo catalítico, propuesto definitivamente en 1986 y responsable de la destrucción del ozono es el siguiente:



Este ciclo representa cerca del 70-80% de la destrucción observada. El resto fue explicado, también en el año 1986, por McElroy y colaboradores<sup>7</sup> mediante la contribución del Br:



Los átomos de cloro y bromo responsables de la destrucción catalítica del ozono provienen de la fotodisociación de los compuestos clorofluorcarbonados (CFCs). También se ha constatado a lo largo de las últimas décadas que los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) generados por los aviones a reacción pueden influir significativamente en la destrucción catalítica del ozono. Esta observación constituye una de las razones por las que se han estudiado algunas de las reacciones que comprenden la presente Tesis Doctoral.

### **2.1.5. La troposfera**

La extensión de la troposfera viene definida por el perfil de temperaturas observado en la parte más baja de la atmósfera. De hecho, se observa que la temperatura disminuye con la altitud durante los primeros 10 a 18 km, después de lo cual aumenta de nuevo. Al punto de mínima temperatura se le conoce como tropopausa, de forma que la troposfera puede definirse como la parte de la atmósfera comprendida entre la tropopausa y la superficie terrestre.

La importancia de la troposfera radica en que gran parte de la vida se desarrolla en el seno de la misma, además de que contiene la práctica totalidad del agua y que representa el 90% de la masa total de la atmósfera<sup>8</sup>.

La troposfera puede dividirse en dos partes; una relativamente estática junto a la superficie terrestre llamada la capa límite, de apenas 1 kilómetro de espesor y otra mucho más turbulenta que se extiende desde el final de esta última hasta la troposfera, llamada la troposfera libre.

La temperatura de la troposfera viene determinada por infinidad de factores, aunque el más importante de todos ellos es sin duda el balance energético que se establece entre la radiación que entra proveniente del Sol y la que se pierde reflejada por la superficie terrestre. Parte de la energía irradiada por el Sol es retenida por determinados gases presentes en la atmósfera terrestre y convertida en energía térmica, proceso que se conoce con el nombre de efecto invernadero. La proporción con la que un gas atmosférico afecta la temperatura de la atmósfera depende claramente de su espectro y abundancia en la misma. Los gases que presentan bandas intensas de absorción en la región del infrarrojo, y que además se encuentran en gran abundancia, son los que causan un efecto invernadero más acusado. Éstos son H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en dicho orden, seguidos por algunos gases traza como CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y CO.

Se conoce que la cantidad total de CO<sub>2</sub> presente en la troposfera se ha incrementado en más de un factor de 50 desde el comienzo de la revolución industrial, lo que hace esperar un aumento global de la temperatura media en la superficie terrestre, debido al notable efecto invernadero que ejerce este gas. Los datos presentados en el año 2001 por el Working Group 1 of the World Meteorological Association's Intergovernmental Panel on Climate

Change<sup>9</sup>, muestran que la temperatura media en la superficie terrestre se ha incrementado efectivamente en  $0.6 \pm 0.2$  °C desde 1860. La aparente coincidencia entre las predicciones del modelo y las observaciones empíricas, como son también el progresivo deshielo de las zonas glaciares y la consecuente elevación del nivel del mar<sup>10</sup>, es en cualquier caso fortuita, ya que hay otros muchos factores como el efecto de las nubes y aerosoles que no se han tenido en cuenta. De hecho, el efecto que ejercen las nubes y los aerosoles en el cambio climático es una de las áreas menos estudiadas en la ciencia del clima.

#### La troposfera libre

La composición química de la troposfera libre es más compleja que la de la estratosfera, pero es a su vez mucho más simple que la de la capa límite. Además de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y los gases nobles, los gases traza más abundantes presentes en la troposfera libre son CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. Mucho menos abundantes, pero importantes desde el punto de vista químico, son el CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. También hay grandes cantidades de H<sub>2</sub>O en fase líquida y sólida, por lo que muchos de los gases traza pueden disolverse dando lugar a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, así como a disoluciones de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> y de otros muchos iones metálicos.

El incremento del tráfico aéreo registrado durante las últimas décadas, trae como consecuencia la inyección directa en la alta troposfera de gran cantidad de aerosoles de carbono, sulfatos, metales y silicatos, lo que afecta al proceso de formación de los cirros<sup>11</sup>, y por tanto de la cantidad de radiación solar que llega a la superficie terrestre.

### La capa límite

Los veloces vientos reinantes en la troposfera libre son moderados en su parte más baja a causa de la fricción con la superficie terrestre, dando lugar como resultado a una capa parcialmente estática de aproximadamente 1 km de profundidad.

Además de los gases presentes en la parte más alta de la troposfera, la capa límite contiene gran cantidad de partículas sólidas en suspensión (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)<sup>a</sup>, además de cientos de compuestos de origen antropogénico que pueden encontrarse en concentraciones localmente muy elevadas. Sus concentraciones vienen determinadas por el balance que se establece entre la emisión, su transformación química y la pérdida por transferencia a la troposfera libre.

La química de esta delgada capa viene determinada principalmente por fenómenos meteorológicos como la temperatura, la intensidad lumínica y el contenido de agua presente en forma de vapor o niebla. Dicha química es tan compleja que le dedicaremos todo un apartado.

## **2.2. Química de la troposfera**

La troposfera es un medio oxidante cuya química viene determinada por las reacciones del ozono y los radicales OH y NO<sub>3</sub><sup>12-15</sup>.

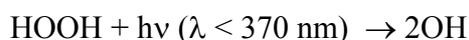
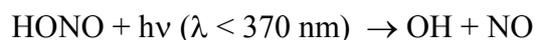
El radical hidroxilo se genera durante el día debido a la fotólisis del ozono troposférico que tiene lugar a través de las reacciones representadas a continuación.

---

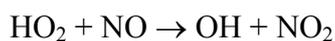
<sup>a</sup> Se trata de partículas sólidas en suspensión con diámetros menores a 10 y 2.5 µm respectivamente. Las de menor tamaño, las PM<sub>2.5</sub>, son responsables en un alto grado de muchas de las afecciones pulmonares que afectan a los seres humanos, incluidas las alergias.



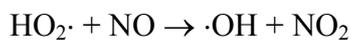
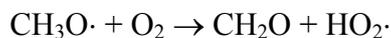
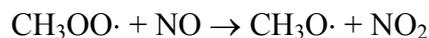
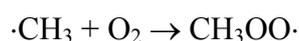
En las masas de aire más contaminadas, el radical OH también puede formarse por fotodisociación del ácido nitroso y el peróxido de hidrógeno:



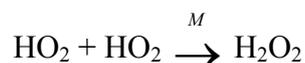
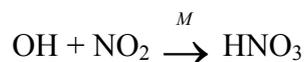
Otra importante fuente del radical hidroxilo es la reacción del radical HO<sub>2</sub> con NO:



El radical OH gobierna los procesos de oxidación en cadena de la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) emitidos en la troposfera; y aunque éstos son demasiados como para discutirlos en detalle, presentaremos las etapas que constituyen la oxidación del más simple de todos los VOCs, el metano, como un ejemplo más que representativo de todos ellos.



Estas reacciones en cadena pueden ser eventualmente terminadas por medio de las reacciones termoleculares:



El ozono presente en la troposfera es también un importante oxidante, especialmente para compuestos insaturados como los terpenos. El ozono se adiciona al doble enlace de estos compuestos formando un anillo de cinco miembros (-COOOC-) llamado ozonólido, el cual se fragmenta muy rápidamente dando lugar a radicales de tipo peroxídico, que acaban evolucionando hacia productos oxigenados estables de una forma similar a las reacciones representadas más arriba para el caso del metano.

Hacia el final de la década de los 70 se descubrió una nueva faceta de la química atmosférica, no sólo en las áreas más contaminadas, sino también en aquellas más alejadas de los núcleos urbanos: la química nocturna del radical  $\text{NO}_3$  y del HONO. Fue debido a la aplicación del espectrofotómetro diferencial de absorción ultravioleta-visible (DOAS) por Platt y colaboradores<sup>16</sup>. Esta novedosa técnica experimental reveló la existencia de dos importantes especies nitrogenadas durante la noche: el ácido nitroso<sup>17</sup> y el radical  $\text{NO}_3$ <sup>18</sup> que, de otra manera, en presencia de luz, se fotodisociarían rápidamente.

Toda la complejidad química de la troposfera puede sin embargo resumirse en dos fenómenos clave de consecuencias funestas para la biosfera: el “smog” fotoquímico y la lluvia ácida.

### **2.2.1. El fenómeno del “smog” fotoquímico**

Es éste un proceso que tiene lugar en las áreas urbanas del mundo industrializado como consecuencia de una compleja serie de reacciones fotoquímicas.

Se observa cuando las masas de VOCs y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) emitidas a la troposfera son atrapadas por una inversión térmica e irradiadas por la luz solar, condiciones que suceden muy frecuentemente en la cuenca mediterránea<sup>19</sup>.

Durante cualquier episodio de contaminación fotoquímica se observan las siguientes etapas:

1. A primeras horas de la mañana se incrementa la concentración de NO hasta llegar a un máximo, como consecuencia de las emisiones procedentes de los motores de combustión.
2. Seguidamente se observa un máximo de  $\text{NO}_2$ , como puede verse en la figura 2.7 representada a continuación.
3. Por último, la concentración de ozono (el componente oxidante más importante del “smog”), que era relativamente baja a primeras horas del día, se incrementa bruscamente al tiempo que las concentraciones de NO y  $\text{NO}_2$  disminuyen.

Dependiendo del régimen de vientos de una región determinada, pueden llegar a observarse picos de ozono a varias decenas de kilómetros de las zonas urbanas, tal y como sucede frecuentemente en la comarca de Els Ports, al norte de la Comunidad Valenciana.

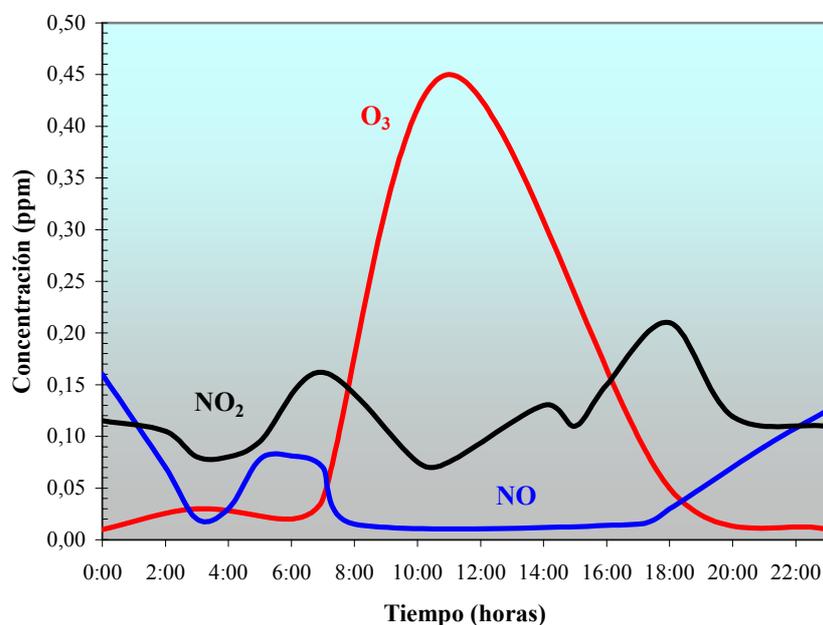
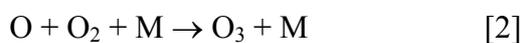
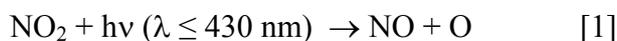
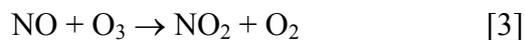


Figura 2.7: Variación de las concentraciones de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en Pasadena, California, el 25 de julio de 1973 durante un episodio típico de “smog” fotoquímico.

Este fenómeno comenzó a ser frecuente a mediados de la década de los 40 en la ciudad de Los Ángeles. Sin embargo, no fue hasta 1952 cuando la formación del ozono fue atribuida a la fotólisis del NO<sub>2</sub>, tal como sugirió Blacet<sup>20</sup> dicho año.



El hecho de que la concentración del oxidante O<sub>3</sub> no aumente en tanto en cuanto el óxido nítrico no haya desaparecido virtualmente, se atribuyó a la reacción rápida responsable de la pérdida del ozono troposférico:



Esta reacción se erige como un pilar fundamental del conjunto de la química atmosférica, ya que a pesar de toda su complejísima reactividad, es la troposfera la que rige la composición del resto de las capas, debido a que es la única región de la atmósfera que intercambia materia continuamente. Dicho intercambio tiene lugar con la litosfera, la hidrosfera y la biosfera, de forma que el comportamiento de un determinado compuesto no sólo depende de su reactividad, sino también en un alto grado de los mecanismos de deposición que lo eliminan de la atmósfera.

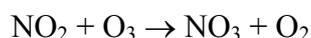
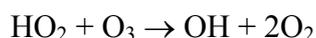
Tenemos por consiguiente que la química troposférica viene gobernada por un proceso cíclico que depende exclusivamente de las concentraciones de  $\text{NO}_x$  y ozono. Un análisis del mismo considerando la aproximación del estado estacionario nos indica que la concentración de ozono que se deriva de esta serie de reacciones viene dada por la relación comúnmente conocida como relación de Leighton<sup>21</sup>:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]}$$

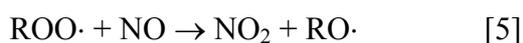
En donde  $J_{\text{NO}_2}$  es la velocidad de fotólisis del  $\text{NO}_2$  y  $k$  la constante de velocidad de la reacción entre el  $\text{NO}$  y el  $\text{O}_3$ .

La relación de Leighton es mucho más que el resultado interesante de la serie de tres reacciones básicas responsables de los niveles de ozono en la troposfera. Tiene además un interés práctico, ya que ha sido comúnmente utilizada en modelos computacionales aplicados sobre la química troposférica con el objeto de ahorrar tiempo de computación<sup>22</sup>.

Esta reacción sólo deja de ser efectiva cuando intervienen otros mecanismos de pérdida del ozono como pueden ser las reacciones con compuestos orgánicos insaturados, así como las reacciones también objeto de nuestro trabajo:

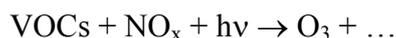


La concentración de ozono, sin embargo, únicamente se dispara hacia niveles perniciosos cuando irrumpen en el ciclo los radicales  $\text{ROO}\cdot$  que, como habíamos indicado previamente, se forman por reacción de los VOCs con los radicales OH (reacción [4]). El incremento súbito de la concentración de ozono se debe a que los radicales  $\text{ROO}\cdot$  desplazan el equilibrio de Leighton hacia la formación de  $\text{NO}_2$  (reacción [5]), con lo que eliminan todo el NO disponible invalidando la reacción que regula la concentración de ozono en la troposfera (reacción [3]).



El  $\text{NO}_2$  formado acaba dando lugar al ozono troposférico a través del desplazamiento del equilibrio que se establece entre las reacciones [1-3].

En definitiva, cualquier episodio de contaminación fotoquímica puede resumirse por medio de la siguiente reacción simbólica<sup>23-24</sup>.



Al margen de lo que ocurre con el ozono estratosférico y de las cruciales implicaciones que tiene éste en la química de dicha región, es también el ozono el principal agente determinante de la química troposférica, aunque en este caso sea como un compuesto nocivo e irritante que puede llegar a causar innumerables problemas de salud, tanto para el ser humano como para el desarrollo de las plantas y los animales.

Aunque sea el mismo compuesto tan importante en ambas capas simultáneamente, no ha de confundirse el ozono troposférico con el estratosférico, debido a que entre ambas capas los intercambios de materia son mínimos.

### **2.2.2. La lluvia ácida**

La presencia de compuestos ácidos de azufre en la lluvia y el aire fue reconocida ya en las postrimerías del siglo XVII en Suecia e Inglaterra. Se trata de un fenómeno que ha tenido una gran importancia en el declive de los bosques de coníferas del centro de Europa<sup>25</sup>, aunque no todos los efectos son atribuibles a los ácidos sulfúrico y nítrico, sino también a la deposición de ozono y otros compuestos orgánicos.

La lluvia ácida proviene de la oxidación de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en la troposfera a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, los cuales se depositan a continuación tanto por medio de la lluvia (deposición húmeda) como por vía seca (deposición seca).

La oxidación del SO<sub>2</sub> es iniciada por los radicales OH en fase gas, aunque la oxidación en fase acuosa, presente en la atmósfera en forma de aerosoles, partículas, nubes y nieblas; es si cabe más importante.



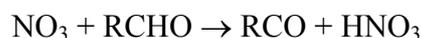
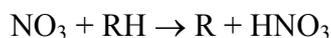
De esta forma, el SO<sub>2</sub> se disuelve en gotas de agua en las que es oxidado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> y diferentes radicales libres. Estos procesos de oxidación pueden dar lugar a nieblas extremadamente ácidas, como la registrada en las costas más meridionales de California por Jacob y Hoffmann<sup>26</sup> en 1983, con un pH cercano a 3.

El NO<sub>2</sub> puede dar lugar al ácido nítrico a través de tres mecanismos bien diferenciados:

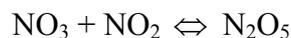
1. La reacción homogénea con los radicales OH análoga a la del SO<sub>2</sub>:



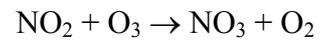
2. La reacción de abstracción de H del radical NO<sub>3</sub> sobre determinados compuestos orgánicos:



3. La reacción del radical NO<sub>3</sub> con NO<sub>2</sub> para formar N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el cual reacciona a continuación con agua en forma de vapor o en estado líquido generando el ácido nítrico:



Únicamente queda destacar que el paso clave de estos dos últimos mecanismos causantes del fenómeno de la lluvia ácida está en la reacción precursora del radical nitrato:



Esta interesante reacción constituye, junto a la reacción entre el NO y el O<sub>3</sub>, uno de los elementos con los que más esfuerzo hemos contribuido en la presente Tesis Doctoral.

### **3. LA QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA: LA QUÍMICA CUÁNTICA**

La química, según la Real Academia Española de la Lengua, es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia a partir de su composición química. Una de las ramas más importantes de la química es la química teórica<sup>27-29</sup>, en la que los métodos matemáticos se combinan con las leyes fundamentales de la física con el fin de estudiar aquellos procesos químicos de interés. A su vez, la química cuántica se constituye como una de las áreas más importantes de la química teórica, y es la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos.

Su origen se remonta al artículo de Heitler y London<sup>30</sup> publicado en 1927 sobre la molécula de hidrógeno. Sin embargo, el máximo grado de desarrollo en esta materia tuvo lugar entre los años 1930 y 1950 con la descripción de la mayoría de los métodos empleados hoy en día. De hecho, la práctica totalidad de las teorías empleadas en la presente tesis ya habían sido desarrolladas conceptualmente antes de 1960.

Una de las características más importantes de la química cuántica es su dependencia de los ordenadores. Por tanto, no fue hasta la aparición de las supercomputadoras, en los años 80, cuando los resultados obtenidos demostraron que la química cuántica no sólo era capaz de hacer predicciones de tipo cualitativo, sino que también era capaz de realizar determinaciones precisas de determinadas propiedades físicas y fisico-químicas como

estructuras moleculares, energías relativas, mecanismos de reacción y constantes de velocidad.

Los ordenadores no son únicamente necesarios en la química teórica, sino que su uso se ha extendido considerablemente en otros campos de la química. Esto ha dado lugar a un nuevo campo de la química, la química computacional, en la que los ordenadores son utilizados como una herramienta “experimental”, como puede ser en el caso de un espectrómetro RMN.

La química computacional se centra por tanto en obtener resultados relevantes desde un punto de vista químico aunque, a diferencia de la química teórica, no se ocupa directamente del desarrollo de nuevos métodos teóricos. Por supuesto, existe una fuerte interconexión entre la química computacional y la química teórica tradicional, ya que el desarrollo de nuevos métodos teóricos permite estudiar nuevos problemas, cuyos resultados ponen de manifiesto las limitaciones a mejorar del modelo teórico.

La química teórica sufrió un nuevo cambio revolucionario en la década de los 90 con la introducción de las estaciones de trabajo, debido al coste reducido de éstas respecto a las supercomputadoras, lo que las extendió entre un mayor número de grupos de investigación. Además, el desarrollo de nuevos programas asequibles para un público cada vez menos especializado ha hecho la química cuántica más accesible a un amplio grupo de científicos.

La importancia de esta área de la química ha quedado recientemente demostrada con la concesión en el año 1998 del premio Nobel de química a John Pople y Walter Kohn, por demostrar que la química cuántica representa una posibilidad práctica el primero, y por el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad o DFT el segundo.

En palabras del propio comité del premio Nobel:

*“La química cuántica es hoy una ciencia madura que penetra en otras muchas ramas de la química, como por ejemplo, en el conocimiento de mecanismos de reacciones enzimáticas (bioquímica) o explicando la relación existente entre la estructura de un determinado compuesto y su actividad farmacológica o sus propiedades espectroscópicas”.*

La química cuántica permite además determinar la estructura de muchas moléculas sin necesidad de sintetizarlas, así como entender los mecanismos de reacciones que tienen lugar en la atmósfera. Puede también servir en la síntesis de nuevas moléculas o para estudiar de una forma rápida y sencilla el efecto de introducir nuevos sustituyentes en la misma.

En otros casos, los cálculos teóricos permiten llegar allí donde de otra manera existirían grandes dificultades para realizar experimentos, como es el caso de la química interestelar, de la química de la alta atmósfera o en el estudio de cationes, aniones y otros intermedios reactivos (como estados de transición) que, debido a su poca estabilidad, no pueden estudiarse desde un punto de vista experimental. Esta última faceta de la química cuántica es la que más explotaremos en la presente tesis.



#### **4. RELEVANCIA DE LA QUÍMICA TEÓRICA EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA**

La química computacional, entre otras muchas aplicaciones que se han venido desarrollando a lo largo de las últimas décadas, se ha utilizado también con éxito en el campo de la química atmosférica. En esta rama de la Ciencia se ha aplicado, fundamentalmente, en dos direcciones bien diferentes:

1. En la creación de los modelos matemáticos utilizados para describir la relación existente entre las emisiones de los contaminantes primarios y las concentraciones resultantes de los contaminantes secundarios producidos por las reacciones químicas que tienen lugar en el aire durante el transporte y dispersión de los primeros.
2. En el estudio de mecanismos de reacción, por medio de la química cuántica.

En el primer caso, tenemos modelos cuya complejidad matemática aumenta desde los más sencillos modelos empíricos, hasta los más complejos modelos denominados “Airshed”.

Los modelos empíricos, y en particular el pionero de todos ellos descrito por Zeldin y Thomas<sup>31</sup> en 1975, tratan de predecir las concentraciones diarias máximas de ozono y otros contaminantes, en función de los fenómenos meteorológicos que se observan temprano durante la misma mañana. Estos

modelos son sólo útiles para predicciones a muy corto plazo y en localizaciones muy específicas.

Otros modelos más sofisticados son los denominados modelos de caja (Box Models). En estos algoritmos, la masa de aire que se sitúa sobre una región cualquiera es tratada como una caja (ver figura 4.1) dentro de la cual se emiten los contaminantes primarios y se producen las reacciones que dan lugar a los contaminantes secundarios. Estos modelos matemáticos siguen rigurosamente la ecuación de conservación de la masa y no requieren tiempos computacionales exagerados, como sí precisan los denominados modelos “Airshed”.

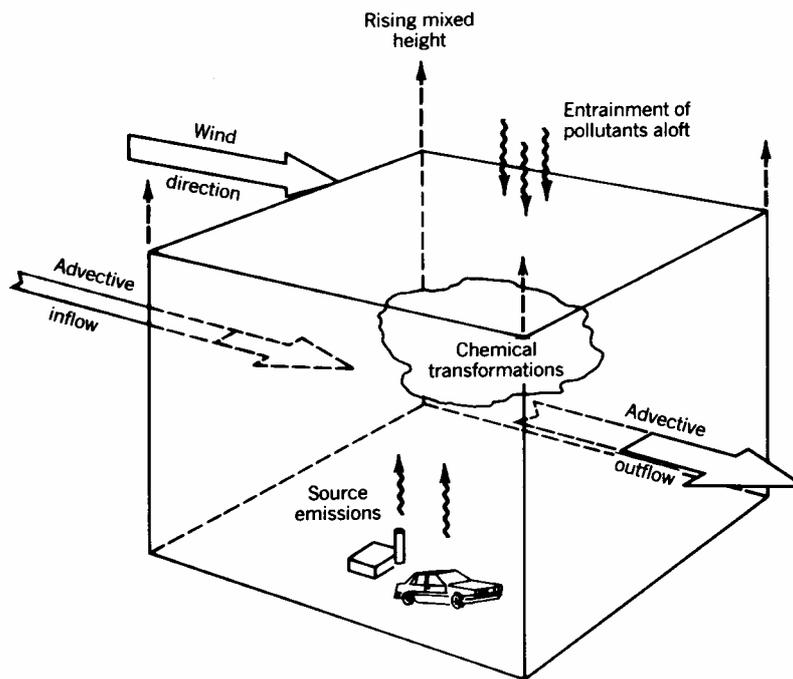


Figura 4.1: Diagrama esquemático de un modelo tipo caja mostrando los elementos básicos que se tienen en cuenta en el mismo.

Este tipo de modelos, además, intentan incorporar al algoritmo matemático descripciones más realistas de las emisiones específicas que se producen, de la meteorología, la química y los sumideros de contaminantes presentes en la masa de aire especificada.

Sin entrar en más detalle, puesto que no viene al caso, hay dos tipos principales de modelos con estas características: los Eulerianos y los Lagrangianos. Los primeros calculan las concentraciones de los contaminantes en una posición geográfica concreta a tiempos especificados, en tanto que los segundos consideran una columna de aire concreta y siguen su trayectoria, en función de las condiciones meteorológicas subyacentes en cada momento.

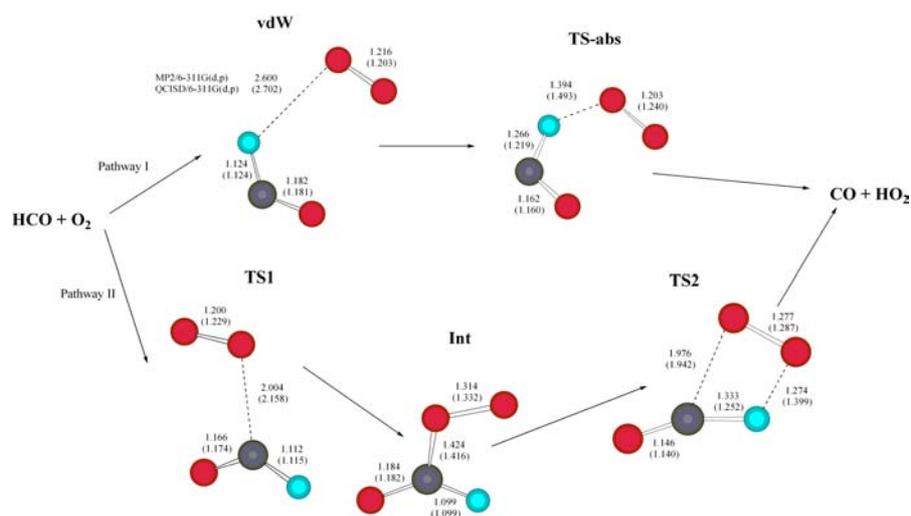


Figura 4.2: Posibles mecanismos de la reacción  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$  propuestos a través de cálculos químico-cuánticos.

En el segundo caso, en el estudio de mecanismos de reacción, del que nuestra tesis representa tan sólo una infinitésima contribución, las aplicaciones existentes en la literatura científica son extraordinariamente numerosas y variadas. Por destacar sólo algunos ejemplos representativos del trabajo que se ha venido realizando en nuestro grupo a lo largo de los últimos años, tenemos el estudio *ab initio* del mecanismo de la reacción  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ <sup>32</sup>, fuente del radical  $\text{HO}_2$  en la troposfera y, por tanto, del radical hidroxilo por medio de la reacción subsiguiente con ozono, que será estudiada en la presente tesis. Por destacar lo fundamental, en dicho trabajo se concluye que la reacción  $\text{HCO} + \text{O}_2$  puede proceder a través de dos mecanismos de reacción diferentes. El primero de ellos, en una única etapa, es una abstracción de hidrógeno. El segundo, igualmente probable, una adición de  $\text{O}_2$  y la subsiguiente abstracción de hidrógeno, como queda esquematizado gráficamente en la figura 4.2.

Otras contribuciones destacables del grupo de investigación se han centrado en el estudio de las reacciones que tienen lugar sobre los terpenos (adición del radical OH sobre el  $\beta$ -pineno<sup>33</sup>, por ejemplo), uno de los grupos de compuestos orgánicos volátiles más importantes presente en la troposfera. También podemos encontrar contribuciones como el estudio sistemático de las reacciones que tienen lugar entre el radical  $\text{NO}_3$  y algunos alquenos como el eteno<sup>34</sup> y el cloroeteno<sup>35</sup>, así como el análisis termoquímico de la reacción  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ <sup>36</sup>.

## **5. LA QUÍMICA CUÁNTICA: METODOLOGÍA**

En este capítulo introduciremos de una forma lo más sucinta posible los distintos conceptos y técnicas de la química cuántica que se han utilizado en la presente Tesis Doctoral. El conocimiento profundo y crítico de las diferentes alternativas que ofrece la química cuántica es de una importancia crucial, ya que la metodología de cálculo seleccionada a la hora de abordar un problema químico concreto, puede condicionar drásticamente los resultados obtenidos, pudiendo llegarse al caso de que éstos sean erróneos o incompletos en función de las limitaciones de la metodología empleada.

El objetivo prioritario de la química cuántica reside en el desarrollo de métodos aproximados de resolución de la ecuación de Schrödinger. En la mayoría de los casos basta considerar sistemas en los que el operador Hamiltoniano es independiente del tiempo y sin tener en cuenta efectos relativistas, que sólo son importantes para átomos pesados. Dicha ecuación fue ya resuelta con exactitud para el átomo de H en 1926 y tuvo sus primeras aplicaciones casi inmediatas en la construcción de las teorías del enlace de valencia y de los orbitales moleculares.

No sería, sin embargo, hasta que Hartree y Fock<sup>37,38</sup> propusieron en 1930 el método del campo autoconsistente (SCF) y que más tarde se generalizara el método de las combinaciones lineales de orbitales atómicos, cuando tuvieron su origen los métodos *ab initio* que de forma tan rutinaria se han aplicado en este trabajo. Dicha aplicación no habría sido posible de no ser por el destacable desarrollo que en cuestiones de velocidad de cálculo y capacidad de almacenamiento han experimentado los ordenadores a lo largo

de estas últimas décadas. El vertiginoso desarrollo experimentado por los ordenadores ha hecho de la química cuántica una herramienta imprescindible para el conocimiento químico de los sistemas y con capacidad de tratar a un nivel de cálculo adecuado sistemas cada vez más grandes y complejos.

El término *ab initio* (o desde los primeros principios) implica que los cálculos están basados únicamente en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y que no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de constantes físicas como la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc. Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso exclusivamente de rigurosas aproximaciones de tipo matemático y que son capaces de proporcionar predicciones cuantitativas muy precisas de una amplia gama de propiedades moleculares. A continuación, expondremos uno por uno los diferentes métodos utilizados en la presente Tesis Doctoral.

## **5.1. El método Hartree-Fock**

Como ya habíamos indicado anteriormente, en la mayoría de los casos de interés, y en todos los estudiados en la presente Tesis Doctoral, la química cuántica busca encontrar soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y sin tener en cuenta efectos relativistas.

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

En esta ecuación diferencial de valores propios,  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano asociado a la energía de un sistema de núcleos y electrones,  $\Phi$  es la función de onda que describe el estado del sistema y  $E$  es la energía

total del sistema en dicho estado. El Hamiltoniano, en unidades atómicas, para un sistema de N electrones y M núcleos descritos por vectores de posición  $R_A$  y  $r_i$  respectivamente, viene descrito por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

El primer término de esta expresión representa el operador de la energía cinética de los electrones; el segundo la energía cinética de los núcleos; el tercero la energía de atracción coulombiana que se establece entre los núcleos y los electrones, y los dos últimos representan la repulsión entre los electrones y entre los núcleos, respectivamente.

Teniendo en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>39</sup> (incorporada en la mayoría de cálculos electrónicos), que considera que los electrones de una molécula se mueven en el campo fijo de los núcleos, o lo que es lo mismo, que podemos separar la energía cinética de los núcleos y considerar una constante la repulsión entre los núcleos, el resto de términos de la ecuación anterior se conocen por el nombre de Hamiltoniano electrónico, el cual nos reduce el problema a resolver la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec}$$

En esta ecuación  $E_{elec}$  es la energía electrónica, que depende de forma paramétrica de las coordenadas de los núcleos:

$$E_{elec} = E_{elec}(R_A)$$

La ecuación de Schrödinger electrónica para un sistema con 2 o más electrones tampoco tiene solución exacta, por lo que el problema se trata de simplificar considerando la función de onda  $\Phi$  como un producto de funciones monoeléctricas. Es decir, se considera el movimiento de cada electrón de forma independiente, y el efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tiene en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda  $\Phi$ , por tanto, se expresa como un producto antisimetrizado (en cumplimiento del principio de Pauli) de funciones de onda monoeléctricas llamadas espín-orbitales moleculares (SOM), cada uno de los cuales puede estar ocupado por un único electrón.

Dicho producto se puede expresar por medio de un determinante de Slater que simbolizaremos por:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\rangle$$

La forma más simple de construir una función de onda polielectrónica aproximada es por medio de un determinante de Slater dependiente de algún parámetro, que es en lo que consiste la aproximación del método HF o del campo autoconsistente (SCF, Self-Consistent-Field).

Una vez escogido el conjunto de funciones de onda monoeléctricas, ya podemos abordar la resolución de la ecuación de forma variacional<sup>b</sup>.

Cualquier función de un único electrón puede expresarse de forma exacta mediante la expansión lineal de una base de dimensión infinita:

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1)$$

---

<sup>b</sup> Los métodos variacionales son aquellos para los que cualquier función de onda proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto.

donde  $a_i$  son los coeficientes de la combinación lineal.

Del mismo modo, una función polielectrónica puede expandirse en función de todos los determinantes construidos a partir de  $N$  funciones monoeléctricas, siendo exacta la expansión si la base inicial es completa.

$$\Phi = \sum_I c_I \Psi_I$$

Tenemos ya el problema de la ecuación de Schrödinger de un sistema polielectrónico reducido a un problema de álgebra lineal. El valor esperado de la energía HF se obtiene cuando la expansión correspondiente a la función de onda se ha truncado a un único término, lo cual diferencia el método HF de aquél en el que se utiliza la expansión completa o función de onda exacta (FCI, Full Configuration Interaction).

$$\Phi \cong \Psi_0$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

De la ecuación anterior buscaremos el mínimo de energía aplicando el principio variacional:

$$\delta E_0 = 2 \langle \delta \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

El desarrollo de esta última ecuación nos conduce a:

$$\delta E_0 = 2 \sum_a \sum_r c_{ar} \langle \Psi_a^r | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$$

Ecuación en la que  $\Psi_a^r$  indica que en el determinante  $\Psi_0 = |\chi_1 \dots \chi_a \dots \chi_N\rangle$  se ha sustituido  $\chi_a$  por  $\chi_r$ . Esto es:

$$\Psi_a^r = |\chi_1 \dots \chi_r \dots \chi_N\rangle$$

En donde  $\chi_r$  pertenece al subespacio de espín-orbitales virtuales. Es decir,  $a = 1, \dots, N$  y  $r = N + 1, \dots, \infty$ .

Las reglas de Slater<sup>40</sup> nos indican que:

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$$

Ecuación que se corresponde con el teorema de Brillouin y que viene a decir que la función de onda HF que minimiza la energía no interacciona con las configuraciones monoexcitadas. Dicha expresión, además, si definimos el operador monoelectrónico de Fock  $\hat{f}$  como:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^N (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1))$$

donde  $\hat{J}_b$  es el potencial promedio generado sobre el electrón 1 y  $\hat{K}_b$  es el operador de intercambio, nos permite expresar la ecuación anterior como:

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = f_{ar} = 0$$

donde si  $f_{ar} = 0$ , necesariamente  $\chi_a$  y  $\chi_r$  han de ser funciones propias del operador de Fock  $\hat{f}$ , con lo que llegamos a las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock definitivas:

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a \chi_a$$

donde  $\varepsilon_a$  son los valores propios asignables a las energías orbitales y  $\chi_a$  son las funciones propias del operador de Fock.

En el proceso de resolución de esta ecuación se parte de un conjunto de orbitales canónicos de prueba, se construyen los operadores, se resuelve la ecuación de valores y funciones propias y se itera el proceso hasta la convergencia. Por ello al método HF también se le denomina método del campo autoconsistente (SCF).

En el método HF, cada espín-orbital depende de cuatro coordenadas: tres espaciales y una de espín. Dependiendo de si adoptamos o no la restricción de espín, el método HF puede presentar hasta tres variantes diferentes.

- 1) Método HF restringido (RHF, Restricted HF), en el que obligamos a que cada pareja de electrones comparta la misma parte espacial del orbital.
- 2) Método HF restringido de capa abierta (OSRHF, Open Shell Restricted HF), cuando se mantiene la restricción para sistemas con capas abiertas.
- 3) Método HF no restringido (UHF, Unrestricted HF), cuando no se mantiene dicha restricción.

En este trabajo, salvo que se especifique lo contrario, nos referiremos siempre al método UHF, ya que nos hemos centrado en sistemas con capas abiertas.

### **5.1.1. Aproximación CLOA: conjuntos de bases**

Para sistemas de cierta complejidad, la resolución de estas ecuaciones diferenciales resulta algo compleja desde el punto de vista numérico, por lo

cual se recurre a expresar los OM como combinaciones lineales de unas funciones de base llamadas orbitales atómicos (CLOA).

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$

Ello nos permite resolver las ecuaciones de una forma algebraica, que es mucho más sencilla a efectos computacionales.

Una base exacta de este tipo debería tener una dimensión  $i = \infty$ , lo que es imposible a efectos prácticos, por lo que es preciso recurrir a un número finito de funciones de base. La elección de este tipo de bases constituye uno de los puntos críticos que pueden condicionar drásticamente la calidad de los resultados obtenidos. Dos son los principales tipos de funciones de base utilizados:

1. Funciones de Slater (STO, orbitales de tipo Slater). Fueron las primeras que se utilizaron. Son funciones muy poco manejables desde el punto de vista matemático, dado que no permiten una solución analítica y rápida de las integrales. Un orbital atómico de tipo Slater viene dado por:  $\chi = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y$ , donde N es la constante de normalización, r es el radio el orbital,  $\alpha$  es el exponente del orbital, Y corresponde a los armónicos esféricos y  $n = 0, 1, 2, \dots$  es el número cuántico principal.
2. Funciones Gaussianas (GTO, orbitales de tipo gaussiano). Se introdujeron con el fin de solventar el problema de la resolución de las integrales. Tienen la ventaja de que la multiplicación de dos funciones de este tipo es otra función de tipo gaussiano y de que sus

integrales son fáciles de resolver. La desventaja es que representan peor los orbitales. Este problema se soluciona mediante las llamadas gaussianas contraídas (CGTO). Las funciones gaussianas pueden representarse por  $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2} Y$ . La única diferencia que hay respecto a las funciones de tipo Slater está en el término exponencial, ya que en las funciones gaussianas la variable  $r$  se encuentra elevada al cuadrado, con todas sus consecuencias a la hora de integrar.

Atendiendo a la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

- Un conjunto de bases mínimo es aquél que contiene una única función para cada orbital. Un ejemplo es la base STO-3G.
- Los conjuntos de base Doble Zeta (DZ) y Triple Zeta (TZ), en los que el tamaño de la base se aumenta reemplazando cada función por dos o tres funciones respectivamente.
- Los conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence), son aquellos en los que cada orbital atómico de valencia está descrito por  $N$  funciones de base y cada orbital interno por una única función de base. Un ejemplo es la base 6-31G.
- Las funciones de base polarizadas añaden orbitales con un momento angular mayor, lo que permite cambiar la forma del orbital. Ejemplo: 6-31G\*\* ó 6-31G(d,p), que añade funciones de tipo  $d$  sobre los átomos pesados y de tipo  $p$  sobre los átomos hidrógeno.

- Las funciones difusas (representadas por el signo +) son funciones de tipo s y p de mayor extensión espacial. Permiten a los electrones ocupar volúmenes más amplios, lo que puede resultar interesante en sistemas como radicales, aniones y estados de transición. Ejemplo: 6-31+G\*\*, en donde se añaden funciones difusas sobre los átomos pesados. Un segundo +, 6-31++G\*\*, indicaría la adición de funciones difusas también sobre los átomos de hidrógeno.

Los conjuntos de base descritos (STO-NG, N-31G y sus extensiones) fueron introducidos por Pople<sup>41</sup>.

Dunning y colaboradores<sup>42</sup> han desarrollado otro tipo de funciones de base específicas para métodos que incluyen correlación electrónica como la cc-pVDZ y la cc-pVTZ. Por último, Almlöf y Taylor<sup>43</sup> han diseñado las llamadas bases de orbitales naturales atómicos (ANOs, Atomic Natural Orbitals) que hemos empleado en métodos multiconfiguracionales como el CASSCF y CASPT2.

## **5.2. La interacción de configuraciones completa (FCI)**

La selección de un conjunto finito de funciones de base u orbitales atómicos, genera de por sí un número finito de configuraciones posibles. La expansión de la función de un estado molecular en términos de todos los determinantes de la misma simetría del estado, es decir, un cálculo que tenga en cuenta todas estas configuraciones, recibe el nombre de interacción de configuraciones completa (FCI, Full Interaction Configuration).

La función de onda FCI puede escribirse como:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

donde  $|\Psi_a^r\rangle$  representa los determinantes monoexcitados,  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  los diexcitados y así sucesivamente, según se promuevan 1, 2, 3, ..., electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales vacíos o virtuales.

El método FCI, desafortunadamente, sólo es posible aplicarlo para las moléculas más pequeñas. No obstante, su importancia conceptual como base de partida de otros métodos es notable.

### 5.3. La energía de correlación: métodos post-HF

La aproximación HF, aunque correcta en multitud de casos concretos, tiene sus limitaciones. Un ejemplo de las cuales es la errónea predicción cualitativa que hace del orden de los potenciales de ionización de la molécula de N<sub>2</sub>.

Además, el método RHF no puede describir la disociación de la molécula de H<sub>2</sub> en sus dos fragmentos de capa abierta, 2H, como puede verse en la figura 5.1.

Aunque el método UHF proporciona resultados cualitativamente correctos para tal disociación, la superficie de energía potencial resultante no es muy precisa. La clave de esta descripción cualitativamente correcta reside en que la función UHF incluye, además del singulete fundamental, uno doblemente excitado necesario para describir correctamente la disociación homolítica. No obstante, con el fin de aunar las dos funciones en un único determinante, se incluye una función triplete que puede dar lugar a la denominada “contaminación de espín”. Como consecuencia, la función UHF no es

función propia de  $\hat{S}^2$ . Esto no es sólo un problema formal, sino que cuando la mezcla de distintos estados de espín es alta puede dar lugar a que el método UHF describa un estado “artificial”, como ocurre en la molécula de  $F_2$ , para la que el método UHF da una curva disociativa en su estado fundamental<sup>44</sup>.

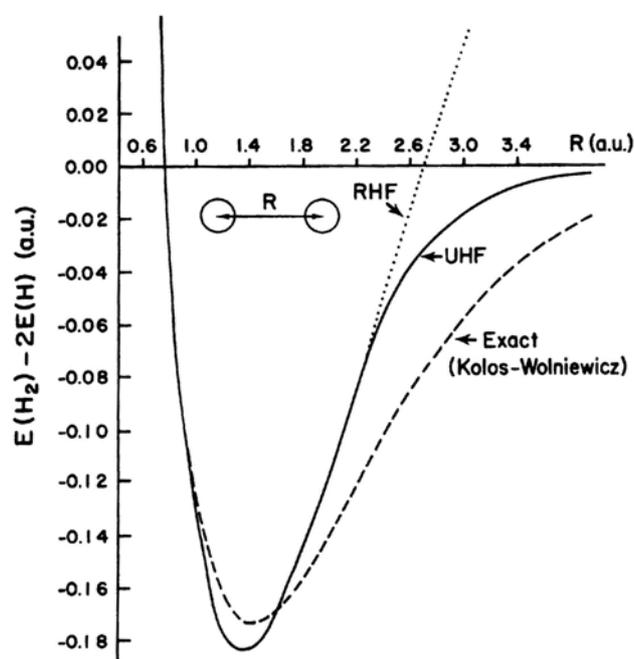


Figura 5.1: Superficie de energía potencial STO-3G para el  $H_2$ .

Con el objeto de mejorar los resultados que proporciona la aproximación HF, incluyendo *a posteriori* la correlación electrónica, se han desarrollado toda una serie de métodos, llamados post-HF, cuyo objetivo principal es calcular la denominada energía de correlación ( $E_{corr}$ ), que se define como la

diferencia entre la energía exacta no relativista, o lo que es equivalente, la obtenida por medio de un cálculo FCI ( $E_{FCI}$ ), y la energía HF ( $E_0$ ).

$$E_{corr} = E_{FCI} - E_0$$

Puesto que la energía HF es un límite superior de la energía exacta, la energía de correlación es siempre menor que cero. En muchos manuales de química cuántica se hace además la distinción entre la correlación dinámica y la no dinámica.

La correlación no dinámica tiene su origen en el hecho de que el método HF es un método inherentemente monodeterminantal y, por tanto, resulta inadecuado para describir situaciones en las que hay varias configuraciones que están degeneradas o que tienen energías muy próximas entre sí. Un caso particular es el de la molécula de ozono, que nos ocupa en la práctica totalidad de esta tesis. Esta molécula presenta varias estructuras de valencia en competencia, una de las cuales se corresponde con un di-radical en el que los dos electrones  $\pi$  se encuentran desapareados, tal y como puede observarse en la figura 5.2.

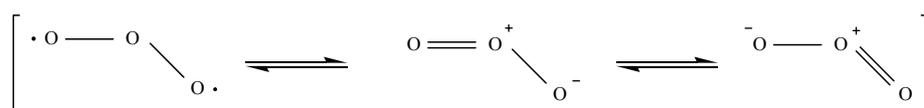


Figura 5.2: Estructuras de valencia de la molécula de ozono.

Un cálculo que incluyera todas las configuraciones importantes de la función de onda de la molécula de ozono (estructuras de valencia con doble

enlace y di-radical), nos mostraría que la función de onda del ozono contiene hasta un 40% de carácter di-radicalario, mientras que la función RHF sólo incluye un 12% de dicho carácter<sup>45</sup>. Los métodos que incorporan la correlación no dinámica se denominan multiconfiguracionales (MCSCF), y se verán más adelante.

La correlación dinámica, por el contrario, proviene de sustituir el término interelectrónico  $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$  del Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger

independiente del tiempo por un campo promedio. El término  $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$

genera alrededor de cualquier electrón una región en la cual la probabilidad de encontrar dos electrones simultáneamente es nula (agujero de Coulomb). Este efecto no es tenido en cuenta por el método HF, si bien al ser la función de onda HF antisimétrica debido al principio de exclusión de Pauli, tampoco podremos encontrar dos electrones del mismo espín en la misma posición simultáneamente (agujero de Fermi).

De todos los métodos post-HF que intentan estimar en mayor o menor medida la energía de correlación, el método de interacción de configuraciones simples y dobles (CISD) es el único de tipo variacional y, por tanto, el único para el que conocemos el signo del error que cometemos. Los otros métodos de este tipo que han sido empleados en este trabajo son básicamente dos:

- 1) Los métodos perturbacionales como el MP2 y MP4.
- 2) Los métodos Coupled Cluster, así como su aproximación QCI (Quadratic Configuration Interaction).

## 5.4. El método CISD

Se trata del método conceptualmente más simple de todos, y por ello se detalla a pesar de no haber sido utilizado directamente en la presente Tesis Doctoral.

Ya habíamos apuntado anteriormente, que la expansión de la función de onda en base a todas las configuraciones posibles, recibía el nombre de interacción de configuraciones completa (FCI), pero que dicho método sólo resultaba útil para las moléculas más pequeñas.

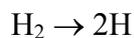
El extraordinario coste computacional de un cálculo FCI, por tanto, conduce inevitablemente a truncar la expansión FCI. Hay diversos criterios para truncar dicho espacio, pero lo habitual es hacerlo en función del grado de excitación, incluyendo en primera instancia únicamente las simples y dobles excitaciones, como se hace en el método de interacción de configuraciones simples y dobles (CISD).

$$\Psi_{CISD} = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

El mayor inconveniente de este método es la ausencia de consistencia con el tamaño (size-consistency)<sup>46</sup>, debido precisamente al truncamiento realizado. Pople y colaboradores<sup>47</sup> definieron un método consistente con el tamaño como aquél para el cual se cumple que:

$$E_{AB}(r \rightarrow \infty) = E_A + E_B$$

En concreto, para el método CISD y el problema de la disociación de la molécula de H<sub>2</sub>, se da el caso de que la energía de la molécula de H<sub>2</sub> no es igual a la suma de las energías de sus fragmentos. Esto es:



$$E^{CISD}(\text{H}_2) \neq 2E^{CISD}(\text{H})$$

Ejemplo del cual puede concluirse que el método CISD no debe utilizarse si antes no se corrige de alguna manera el error de consistencia con el tamaño. La forma más común de hacerlo es por medio de la corrección de Davidson, basada en métodos perturbacionales y que presenta la ventaja de que se añade *a posteriori*. La expresión de esta corrección es muy simple, y precisamente por esto su uso está muy generalizado.

$$E_{corr} = E_{corr}^{CISD} + \Delta E_{Davidson}$$

$$\text{donde: } \Delta E_{Davidson} = (1 - c_0^2) E_{corr}^{CISD}$$

## 5.5. Métodos perturbacionales: MP2 y MP4

Los métodos perturbacionales representan un procedimiento alternativo de incluir la energía de correlación en un sistema. Se trata de métodos que no son variacionales, aunque sí consistentes con el tamaño, a diferencia de lo que ocurre con el método CISD.

La esencia de este método consiste en dividir el Hamiltoniano  $\hat{H}$  en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

En esta expresión,  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano de orden cero aproximado, con funciones y valores propios conocidos y  $\hat{V}$  es la denominada perturbación del sistema.

$$\hat{H}_0 |\Phi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\Phi_k^{(0)}\rangle, \forall k$$

Si consideramos la solución HF como el Hamiltoniano de orden cero, o lo que es lo mismo, si consideramos que  $\hat{H}_0$  sea la suma de los operadores monoeléctricos de Fock, estamos ante la teoría perturbacional de Møller-Plesset<sup>48</sup>.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i)$$

En dicha teoría, las funciones de orden cero son los determinantes Hartree-Fock, en tanto que las energías de orden cero son la suma de energías monoeléctricas.

La energía de segundo orden, o método MP2 (método que ha sido ampliamente utilizado en esta tesis para obtener geometrías de partida), viene dada por medio de la expresión:

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

De la expresión de la energía de segundo orden podemos observar cómo la degeneración entre orbitales ocupados y virtuales impide un tratamiento adecuado del problema, ya que en este caso el factor  $\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s \rightarrow 0$ , y por tanto  $E^{(2)} \rightarrow \infty$ . También, si la función HF no es una buena aproximación de la función exacta (casos multiconfiguracionales), la convergencia de la serie puede ser errática.

La mayoría de programas disponibles actualmente implementan la partición Møller-Plesset hasta cuarto orden (MP4). De hecho, este último

método también se ha utilizado en nuestro trabajo, aunque de forma menos generalizada.

## 5.6. Métodos Coupled Cluster

La esencia de los métodos Coupled Cluster, desarrollados por Čížek y Paldus en los años 60<sup>49-51</sup>, reside en expresar la función de onda, no como una expresión de tipo lineal, sino de tipo exponencial.

$$\Psi_k = \exp(\hat{T})\Psi_0$$

En dicha exponencial,  $\Psi_0$  es el determinante Hartree-Fock y  $\hat{T}$  es el “operador de cluster”, que puede expandirse en función de los denominados operadores de excitación.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

Siendo:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r a_r^+ a_a$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} t_{ab}^{rs} a_r^+ a_s^+ a_b a_a \dots$$

La expansión de la exponencial  $\exp(\hat{T})$  en serie de Taylor da lugar a la ecuación:

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots$$

Hasta aquí, la función  $\Psi_{CC}$  es equivalente a la  $\Psi_{FCI}$  (Full Configuration Interaction), puesto que no se ha truncado de ningún modo la expansión del operador de cluster  $\hat{T}$ . No obstante, con el fin de obtener una aproximación Coupled Cluster práctica desde el punto de vista computacional, se hace necesario truncar el operador de cluster  $\hat{T}$ . El truncamiento hasta el término  $\hat{T}_1$  no es útil, ya que no se incluiría nada de correlación dinámica y para los orbitales HF las excitaciones simples no interaccionarían con la función de referencia.

El truncamiento más sencillo, por tanto, es hasta las excitaciones dobles<sup>49</sup>, que tienen en cuenta la mayor parte de la correlación dinámica. De esta forma:

$$\hat{T} \cong \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

Esta simplificación recibe el acrónimo de CCSD y ha representado la base de la mayoría de los cálculos realizados en el presente trabajo.

Las diferencias básicas con el método CISD son que, debido a la expansión exponencial, se incluyen excitaciones más altas como producto de más bajas. Por ejemplo, se incluyen excitaciones cuádruples a través del término  $\hat{T}_2^2$ . Además, el método CCSD es consistente con el tamaño, a diferencia del CISD, que no lo era.

En aquellos casos en los que la configuración HF de capa cerrada represente la contribución más importante en la función de onda, el método CCSD proporciona resultados muy exactos, ya que tiene en cuenta entre el 90 y el 95% del total de la energía de correlación electrónica<sup>45</sup>.

Por el contrario, en los casos en los que la correlación no dinámica sea importante, la aproximación CCSD puede no dar resultados de la calidad deseada. No obstante, debido a que los métodos Coupled Cluster incluyen todas las correcciones de un tipo hasta orden infinito, toleran mucho mejor una función de orden cero inadecuada que los métodos Møller-Plesset<sup>52</sup>.

Debido a que los métodos basados en una función de onda  $\Psi_0$  de tipo multiconfiguracional todavía no pueden considerarse de uso cotidiano, la única opción que queda para tratar sistemas en los que la degeneración es importante, pasa por realizar una expansión sobre una función UHF de simetría rota, lo cual suele proporcionar resultados cuantitativamente correctos, incluso para casos en los que el carácter multiconfiguracional es considerable, tal y como pretendemos demostrar en la presente tesis.

La incapacidad de los orbitales HF para describir correctamente un sistema dado y, por tanto, la manifestación de la importancia creciente de la correlación no dinámica en dicho sistema, puede ponerse de manifiesto si percibimos una contribución importante de las excitaciones simples. Esto es lo que se denomina, en la nomenclatura Coupled Cluster, un peso excesivo de las monoexcitaciones  $|t_1|$ .

Siguiendo estas directrices y el trabajo previo desarrollado por Lee y colaboradores<sup>53</sup> y Lee y Taylor<sup>54</sup>, se define el diagnóstico  $T_1$  como un indicador de la importancia de la correlación no dinámica.

$$T_1 = \frac{|t_1|}{\sqrt{N}}$$

En esta ecuación  $N$  es el número de electrones del sistema y  $|t_1|$  es la norma del vector peso de las monoexcitaciones.

Basándose en la comparación empírica de un extenso número de sistemas, Lee y Taylor sugirieron que valores de  $T_1$  mayores de 0.02 indicarían la importancia creciente de la correlación no dinámica y, por consiguiente, de la incertidumbre de los resultados CCSD.

¿Qué puede hacerse cuando  $T_1 > 0.02$  dentro de la aproximación CCSD? Obviamente, será necesario incluir excitaciones de mayor orden a dos. Cuando esto se hace, Taylor ha observado un buen comportamiento del método CCSD comparado con los métodos MCSCF o MRCI hasta valores del diagnóstico  $T_1 > 0.04$ , incluso superiores. Es más, el valor límite de 0.02 deducido empíricamente se basa únicamente en resultados cuya función de referencia es una función RHF de capa cerrada. En este sentido, Jayatilaka y Lee<sup>55</sup> sugirieron un diagnóstico  $T_1$  modificado para funciones de referencia UHF, cuyo valor límite sería superior incluso a 0.04. De hecho, Rienstra-Kiracofe y colaboradores<sup>56</sup> encuentran aceptables valores de hasta 0.045 para sistemas de capa abierta como los que se tratan en esta tesis.

La mejor estrategia de mejorar la aproximación CCSD consiste en truncar el operador  $\hat{T}$  en la expansión exponencial hasta el tercer orden, ya que las excitaciones triples desempeñan un papel muy importante en sistemas con electrones desapareados y en estados de transición. De esta forma:

$$\hat{T} \cong \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$$

Incluyendo todos los términos en  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  y  $\hat{T}_3$  de la expresión exponencial tendremos el método CCSDT<sup>57,58</sup>. Desgraciadamente, este método es

computacionalmente demasiado costoso, debido a lo cual la contribución de las triples suele aproximarse de forma perturbativa por medio del método CCSD(T).

La forma más común consiste en calcular la contribución que tienen las triples excitaciones en la teoría MP4 y añadirla después al resultado CCSD<sup>59-61</sup>, aunque en algunos casos muy concretos<sup>62,63</sup>, la estimación de forma perturbacional de las triples excitaciones pueda no ser del todo correcta. El método CCSD(T), a diferencia del CCSDT, es computacionalmente asequible, por lo que constituye la metodología que hemos empleado con mayor frecuencia en este trabajo.

Hay que destacar finalmente que un notable artículo publicado por Cremer y Yuan<sup>64</sup> en 2000 concluye que el valor de  $\langle S^2 \rangle$  de los cálculos UHF-CCSD, puede tomarse también como un valor de diagnóstico de dicho método. No obstante, este criterio sólo es importante en aquellos casos en los que la función UHF presenta contaminaciones superiores a  $S + 1$ , que no es el caso de los estudiados en la presente Tesis Doctoral.

## 5.7. El método Quadratic Configuration Interaction (QCI)

Este método fue introducido por Pople y sus colaboradores en 1987<sup>65</sup>. Se desarrolló añadiendo a las ecuaciones CISD sólo aquellos términos que garantizaran la consistencia con el tamaño.

Las ecuaciones resultantes son las siguientes:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | T_2 \Psi_0 \rangle = \varepsilon$$

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} | 1 + T_1 + T_2 + T_1 T_2 \Psi_0 \rangle = \varepsilon t_a^r$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | 1 + T_1 + T_2 + 2^{-1} T_2^2 \Psi_0 \rangle = \epsilon_{ab}^{rs}$$

Expresadas de la misma forma, las ecuaciones CCSD son:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | T_2 \Psi_0 + 2^{-1} T_1^2 \rangle = \epsilon$$

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} | 1 + T_1 + T_2 + T_1 T_2 + 2^{-1} T_1^2 + 3!^{-1} T_1^3 \Psi_0 \rangle = \epsilon_a^r$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | 1 + T_1 + T_2 + 2^{-1} T_2^2 + T_1 T_2 + 2^{-1} T_1^2 T_2 + 2^{-1} T_1^2 + 3!^{-1} T_1^3 + 4!^{-1} T_1^4 \Psi_0 \rangle = \\ & = \epsilon (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \end{aligned}$$

La comparación de unas y otras permite observar las siguientes diferencias entre los métodos QCISD y CCSD:

- 1) La energía CCSD incluye una contribución al término  $\hat{T}_1^2$  que está ausente en el método QCISD.
- 2) La contribución de las simples en el método CCSD incluye los términos  $T_1^2$  y  $T_1^3$ , que no están en el método QCISD.
- 3) Otros términos en  $T_1$  o productos entre  $T_1$  y  $T_2$  que están ausentes en las ecuaciones QCISD.
- 4) El método se denomina precisamente QCI porque todos los términos no cuadráticos como  $T_1^3$ ,  $T_1^4$  o  $T_1^2 T_2$ , se hallan ausentes en las ecuaciones QCISD.

Como conclusión, *grosso modo*, podemos afirmar que, puesto que todas las diferencias entre ambos métodos se reducen a los términos en  $T_1$ , las

posibles discrepancias entre ambos serán notorias sólo cuando las excitaciones simples tengan un peso más que importante. Es decir, precisamente cuando el diagnóstico  $T_1$  sea alto.

La inclusión de las excitaciones triples que se efectúa en el método QCISD(T), en consecuencia, mejora sustancialmente los resultados minimizando las discrepancias entre ambos métodos.

Computacionalmente hablando, y a pesar de los términos obviados por la aproximación QCISD respecto al método CCSD, ambas aproximaciones requieren tiempos similares de cálculo. No obstante, el método QCISD ha sido ampliamente utilizado debido a que el paquete GAUSSIAN 98 ofrece la posibilidad de optimizar estructuras a nivel QCISD, en tanto que con la aproximación Coupled Cluster sólo puede hacerse a nivel CCD, además de que las entalpías de reacción pueden calcularse también a nivel QCISD(TQ), en donde se incluyen las cuádruples excitaciones también de forma perturbativa.

## **5.8. Técnicas computacionales G2 y G3**

Las técnicas computacionales Gaussian-2 (G2)<sup>66</sup> y Gaussian-3 (G3)<sup>67</sup>, de las cuales existen diversas versiones, se basan en la realización y posterior combinación de sucesivos cálculos, empleando diferentes metodologías, con el fin de lograr la llamada “precisión química”<sup>68</sup>, esto es, un error entorno a las 2 kcal mol<sup>-1</sup>.

La forma en que se combinan los diferentes cálculos teóricos en las técnicas G2 y G3, se basa en una calibración estadística sobre un amplio

número de sistemas de los que se conocen de forma precisa determinadas magnitudes químicas.

El esquema teórico G2 pretende, mediante una secuencia aditiva de diferentes correcciones y cálculos de energía a diferentes niveles de cálculo, aproximarse a la calidad que se obtendría empleando el nivel de teoría QCISD(T)/6-311+G(3df,2p).

Las energías G2 se calculan, empleando estructuras optimizadas a nivel MP2(Full)<sup>°</sup>/6-31G(d), al nivel de cálculo MP4/6-311G(d,p), adicionando *a posteriori* diversas correcciones según el esquema dado a continuación:

$$E(G2) = [MP4/6 - 311G(d, p)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df) + \Delta + \Delta E(QCI) + HLC + E(ZPC)$$

Las correcciones incluidas en los cuatro primeros términos que figuran en esta ecuación son:

- 1) Una primera corrección para incluir el efecto de las funciones difusas:

$$\Delta E(+) = E[MP4/6 - 311 + G(d, p)] - E[MP4/6 - 311G(d, p)]$$

- 2) Una corrección para incluir la polarización adicional sobre átomos distintos al hidrógeno:

$$\Delta E(2df) = E[MP4/6 - 311G(2df, p)] - E[MP4/6 - 311G(d, p)]$$

---

<sup>°</sup> La opción Full que figura en el programa de cálculo GAUSSIAN implica que se utilizan también los electrones de core en la correlación. Dicho programa tiene definido, por defecto, la opción FC (Frozen Core) que no los incluye.

- 3) Una corrección para la inclusión de una tercera función de tipo d sobre átomos distintos al hidrógeno y otra de tipo p para los átomos de hidrógeno.

$$\Delta = \Delta(A) + \Delta(B)$$

Donde:

$$\Delta E(A) = E[\text{MP2}/6-311+G(3df,2p)] - E[\text{MP2}/6-311G(2df,p)]$$

$$\Delta E(B) = -E[\text{MP2}/6-311+G(d,p)] + E[\text{MP2}/6-311G(d,p)]$$

- 4) Una última corrección que incluye la energía de correlación que se deja la teoría MP4.

$$\Delta E(QCI) = E[\text{QCISD}(T)/6-311G(d,p)] - E[\text{MP4}/6-311G(d,p)]$$

A las contribuciones anteriores, como podemos ver en la ecuación original de la energía G2, se le suma la corrección de punto cero, pero también la HLC (High Level Correction):

- 1) Corrección para la energía de punto cero (ZPC, Zero Point Correction). En la primera descripción de la técnica G2 se empleaban las frecuencias calculadas a nivel HF/6-31G(d) escaladas 0.893, aunque también se pueden emplear las MP2/6-31G(d) escaladas 0.96<sup>69</sup>.
- 2) La corrección empírica (HLC),  $HLC = 4.81n_{\beta} - 0.19n_{\alpha}$ , en donde  $n_{\alpha}$  y  $n_{\beta}$  son, respectivamente, el número de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  con  $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$ . Esta corrección hace que el método G2 no sea consistente

con el tamaño. Los valores empíricos que figuran en la ecuación correspondiente a la HLC, se obtienen minimizando la desviación absoluta promedio de la energía estimada G2 frente al valor experimental cuando se confronta con todo un conjunto de propiedades químico-físicas como: energías de atomización, ionización y afinidades electrónicas y de protón. Para ello se utiliza un gran grupo de moléculas que se toman como muestra representativa para el cálculo estadístico.

En el caso de la teoría G3, más reciente, el procedimiento de cálculo es análogo, aunque se utilizan bases diferentes. Como en el caso anterior, se añade el término correspondiente a la corrección empírica (HLC).

## **5.9. Métodos multiconfiguracionales**

Hasta el momento, todos los métodos descritos en este capítulo pertenecen al grupo de los denominados “*single-reference*” (SR) o de una única referencia. Es decir, que utilizan una única configuración electrónica o determinante de Slater como función de orden cero de partida para generar todas las excitaciones necesarias para la descripción del estado de un sistema. Puesto que el estado fundamental de la mayoría de moléculas de interés químico en su geometría de equilibrio queda correctamente descrito mediante una única configuración electrónica, bien de capa cerrada, bien de capa abierta, los métodos como el MP2, CCSD y QCISD, proporcionan casi siempre resultados de la calidad deseada.

Sin embargo, este tipo de aproximaciones no son adecuadas cuando se estudian estados excitados o conformaciones muy alejadas de su geometría

de equilibrio como son los estados de transición, ya que dichos sistemas suelen presentar varias configuraciones con energías próximas entre sí, incluso totalmente degeneradas en algunas ocasiones. La forma más correcta de abordar este tipo de situaciones es mediante una aproximación “Multiconfigurational Self-Consistent Field” (MCSCF). La función de onda MCSCF se construye como una combinación lineal de determinantes o configuraciones adaptadas a una determinada simetría de espín. Los orbitales moleculares empleados en la construcción de los determinantes, así como los coeficientes de la expansión, se obtienen tras un proceso de optimización en el que la energía ha de alcanzar un valor estacionario.

#### **5.9.1. El método CASSCF**

Se trata de un método MCSCF que se ha popularizado ampliamente debido a su simplicidad técnica y computacional<sup>70-72</sup>. La esencia del método consiste en separar los orbitales moleculares en activos, inactivos y virtuales o secundarios. De esta forma, la función de onda se construye considerando todos los orbitales inactivos doblemente ocupados, en tanto que se consideran todas las posibles configuraciones consistentes con una determinada simetría espacial y de espín para los electrones activos, los cuales se distribuyen, por tanto, de todas las formas posibles en los orbitales activos.

La aproximación CASSCF incluye la correlación no dinámica de largo alcance que no pueden resolver las aproximaciones monoconfiguracionales, describiendo de forma adecuada el efecto de la degeneración entre varias configuraciones. Sin embargo, la correlación dinámica que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, se aproxima de forma más adecuada por medio de métodos variacionales como el MRCI<sup>73,74</sup> (CI

Multirreferencia) o empleando la teoría de perturbaciones sobre la función de referencia multiconfiguracional CASSCF por medio del método CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order)<sup>75</sup>, que es el que se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral.

La derivación de la energía MCSCF se suele realizar por medio del formalismo de la segunda cuantización en función de los operadores de excitación promediados para el espín<sup>76,77</sup>.

$$\hat{F}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma}$$

En donde  $\hat{a}_{i\sigma}^+$  y  $\hat{a}_{j\sigma}$  son, respectivamente, los operadores de creación y aniquilación con  $\sigma = \alpha, \beta$ .

En función de estos operadores el Hamiltoniano puede expresarse de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{F}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \cdot (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il})$$

Siendo  $h_{ij}$  e  $(ij|kl)$ , las integrales mono y bi-electrónicas respectivamente.

Considerando una función de onda multiconfiguracional normalizada,  $\Psi$ , la energía total del sistema se calculará por medio de la ecuación:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} (ij|kl) \cdot P_{ijkl}$$

donde  $D_{ij}$  y  $P_{ijkl}$  son, respectivamente, las matrices de densidad reducida de primer y segundo orden:

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n D_{ij}^{mn}$$

La expresión de la energía CASSCF nos demuestra cómo la información acerca de los orbitales moleculares está contenida íntegramente en las integrales mono y bi-electrónicas, mientras que las matrices  $D_{ij}$  y  $P_{ijkl}$  contienen toda la información acerca de los coeficientes de la expansión CI. La variación de los orbitales y de los coeficientes CI de forma variacional constituye el proceso común de optimización de una función MCSCF.

Las técnicas concretas utilizadas para realizar dicha optimización se clasifican en métodos de primer y de segundo orden en función del tipo de convergencia. Así, los métodos de primer orden calculan sólo las primeras derivadas, en tanto que los de segundo orden incluyen también el cómputo de las segundas derivadas en sus algoritmos de optimización. Es decir, estos últimos métodos tienen la ventaja respecto a los primeros de asegurar que el punto estacionario obtenido será un mínimo. Sin embargo, pueden adolecer de problemas de convergencia en situaciones alejadas del punto estacionario.

Uno de los métodos más conocidos y más ampliamente utilizados de este tipo es el método Newton-Raphson.

De todos los métodos MCSCF, el CASSCF es el más utilizado hoy en día. Como ya habíamos indicado, la aproximación CASSCF considera los electrones inactivos a nivel RHF, en tanto que los electrones activos son tratados a nivel FCI en su correspondiente subespacio orbital.

El espacio activo que se elige en cada caso concreto ha de estar relacionado con el problema a resolver y es, casi siempre, el punto crítico determinante en la obtención de buenos resultados por medio de esta aproximación.

### 5.9.2. El método CASPT2

El método CASPT2 surge de la necesidad de incluir los efectos de la correlación electrónica que no se hayan presentes en la aproximación CASSCF. Se trata de un método que puede considerarse como una aplicación de la teoría de perturbaciones no degenerada convencional de segundo orden, con la particularidad de que la función de referencia es de tipo multiconfiguracional, lo que lo diferencia conceptualmente de la metodología MP2.

Sin entrar en más detalles matemáticos, la función de onda corregida de forma perturbacional a primer orden, la cual nos proporciona la energía de segundo orden, puede escribirse de la forma:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi^{(0)}\rangle + c_1|\Psi^{(1)}\rangle$$

donde  $|\Psi^{(0)}\rangle$  y  $|\Psi^{(1)}\rangle$  son, respectivamente, las funciones de primer y segundo orden y  $c_0$  y  $c_1$  los coeficientes de la expansión de las funciones de primer y segundo orden.

El valor  $w = c_0^2$ , es el denominado peso de la función de onda de referencia, que se utiliza como criterio de calidad del tratamiento de perturbaciones realizado. Lo ideal, tanto para que la expansión de perturbación converja rápidamente, como para que los resultados obtenidos sean fiables, es que el peso de la referencia sea lo más cercano a la unidad.



## **6. MATERIALES Y PROGRAMAS EMPLEADOS**

La química teórica puede considerarse como una descripción físico-matemática de la química de un sistema. Ya hemos visto en el punto precedente que es imprescindible realizar aproximaciones para resolver las ecuaciones cuánticas básicas de un sistema. Las diferentes aproximaciones dan lugar a toda la serie de métodos que hemos descrito, los cuales, convenientemente desarrollados, pueden ser implementados en un programa informático.

La resolución de cualquier problema cuántico implica la realización de complicados cálculos que no serían posibles si no fuera gracias a los ordenadores. Tampoco, si no dispusiéramos de toda una serie de programas que permitan aplicar las distintas metodologías previamente descritas. A continuación describiremos brevemente el tipo de ordenadores que hemos utilizado para realizar los cálculos que engloban esta tesis, así como los programas empleados, tanto para la obtención de los resultados como para el tratamiento de los datos.

### **6.1. Estaciones de trabajo**

Tal y como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la química cuántica depende de los ordenadores. Por tanto, hasta la aparición de las supercomputadoras en los años 80 y de las estaciones de trabajo en la década de los 90, que permitieron la realización de cálculos en gran escala, no pudo

demostrarse la capacidad de la química cuántica como herramienta capaz de proporcionar resultados fiables tanto a nivel cualitativo como cuantitativo.

Los cálculos realizados en la presente Tesis Doctoral han sido posibles gracias a las siguientes máquinas:

- JIFA: es un ordenador SGI Origin-2000 que dispone de 8 procesadores MIPS R10000 a 195 MHz. La memoria RAM total del sistema es de 2.0 GB y el área de disco es de aproximadamente 108 GB. Utiliza la versión 6.5.12 del sistema operativo IRIS.
- HÜCKEL: es un equipo cuya estación de control es un ordenador modelo IBM RS6K 43P Model 140 con un procesador PPC604e a 332 MHz, con 128 MB de memoria RAM y 2 discos de 9 GB. Posee varios nodos de las siguientes características: nodos 1-5, de nombre Spn1, Spn2, Spn3, Spn4 y Spn5 respectivamente, con 4 procesadores Power3 a 375 MHz y dos discos de 9 GB cada uno. Spn1, Spn3 y Spn4 tienen instalada 1 GB de memoria RAM y Spn2 y Spn5, 4 GB. Existe un sexto nodo, Spn6, que es un ordenador IBM P SERIES 650, con 8 procesadores Power4 a 1200 MHz, con 16 GB de RAM y 4 discos de 146'8 GB. El sistema operativo empleado es el AIX 5.1.
- TIBERIO: es un ordenador Cray-Silicon Graphics Origin 2000 con 64 procesadores (MIPS R12000 a 300 MHz), 16 GB de memoria central y 390 GB en disco. El sistema operativo que emplea es el IRIS 6.5.5.

JIFA y HÜCKEL pertenecen al Instituto de Ciencia Molecular, en tanto que TIBERIO es de uso para toda la Universitat de València.

## **6.2. Programas utilizados**

Para utilizar los métodos descritos en la sección anterior en un ordenador, éstos deben ser programados convenientemente. En la actualidad existen muchos programas de cálculo específicos de química cuántica, de los cuales se han utilizado los siguientes en la presente tesis:

- GAUSSIAN 98<sup>78</sup>: Se trata de un conjunto de programas interconectados entre sí que permite realizar una amplia variedad de cálculos. Incluye todos los métodos *ab initio* más comunes, además de una amplia gama de métodos semiempíricos. Es capaz de predecir un gran número de propiedades de moléculas y reacciones en fase gas o acuosa, tales como energías y estructuras moleculares, estados de transición, frecuencias de vibración, espectros IR y Raman, propiedades termoquímicas, energías de reacción y de enlace, afinidades electrónicas y potenciales de ionización, entre otras. Los cálculos pueden realizarse tanto sobre sistemas en su estado fundamental como en cualquier estado excitado. En consecuencia, se trata de una eficaz herramienta capaz de explorar áreas de interés químico como son las superficies de energía potencial y mecanismos de reacción.
- MOLCAS 5.0<sup>79</sup>: Es un conjunto de programas químico-cuánticos cuyo objetivo fundamental es el de tratar sistemas con estados altamente degenerados, como ocurre generalmente en estados excitados y estados de transición de algunas reacciones químicas, para los que es necesario utilizar una aproximación de tipo multiconfiguracional. Permite

optimizar, con este nivel de cálculo, estructuras moleculares en su estado fundamental, pero también en estados excitados. Permite además la optimización de estados de transición, el cálculo de frecuencias e incluso modelar el efecto del solvente. La característica que más lo diferencia de otros programas es que no se trata de una caja negra, por lo que precisa una gran intervención por parte de un usuario que necesariamente ha de estar familiarizado con los diferentes modelos químico-cuánticos de uso cotidiano hoy en día.

- **MOLDEN:** Es un programa de libre disposición que permite representar gráficamente densidades moleculares procedentes de cálculos *ab initio* realizados con programas como el GAMESS y GAUSSIAN. Es capaz por tanto de leer toda la información necesaria para ello de los ficheros de salida de estos programas de cálculo. También permite visualizar vibraciones moleculares y vías de reacción, lo que lo hace muy útil a la hora de elucidar mecanismos de reacción. El programa MOLDEN posee además un editor de la matriz *Z* que permite construir cualquier tipo de moléculas, lo que facilita la ardua tarea de búsqueda de estados de transición.

## 7. OBJETIVOS

Los objetivos de la presente tesis son de muy diversa índole, no obstante, todos ellos tienen un nexo en común: “establecer pautas de comportamiento para las reacciones del ozono con diferentes radicales presentes en la atmósfera terrestre”. Más concretamente, estudiaremos la aplicabilidad de diversos métodos *ab initio* al estudio de las reacciones del ozono con los radicales  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$ .

Entre los objetivos que nos proponemos abordar los hay unos de carácter más general y otros más particulares.

Entre los objetivos generales tenemos:

- Estudio del mecanismo de reacción “genérico” de las reacciones del ozono con los radicales  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$ , si es que existe un mecanismo de reacción común para todas ellas, y si no es así: descripción particular de los diversos tipos de mecanismos encontrados de forma teórica.
- Validación de los métodos MP2, CCSD(T) y QCISD(T), basados en una función de referencia de capa abierta UHF, frente a métodos multiconfiguracionales como el CASSCF y el CASPT2, capaces de describir de forma más correcta la naturaleza multiconfiguracional inherente a la molécula de ozono. Para ello se ha seleccionado el sistema que denominaremos “modelo”,  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ .

- Predicción de magnitudes fisico-químicas como la entalpía de reacción y la energía de activación de alguna de las reacciones menos conocidas desde un punto de vista experimental, como son las reacciones  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$  y  $\text{F} + \text{O}_3$ .
- Análisis crítico de los resultados obtenidos en función de la metodología empleada.

Los objetivos de índole más particular son, básicamente:

- Análisis contrastado de la calidad de los resultados G3 ya publicados y los CCSD(T) para la reacción  $\text{F} + \text{O}_3$ .
- Estudio de las reacciones del radical  $\text{H}_2\text{NO}$  con ozono con el fin de racionalizar las observaciones registradas durante los experimentos llevados a cabo sobre la cinética de la reacción  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ .
- Estudio comparativo de la velocidad de reacción de las reacciones isoelectrónicas  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ ,  $\text{OH} + \text{O}_3$  y  $\text{F} + \text{O}_3$ .

## **II. RESULTADOS**



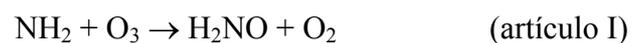
*Que Dios me dé cien años de  
guerra y no un día de batalla*

Fernando de Ávalos  
Marqués de Pescara

En este capítulo analizaremos los resultados más notables obtenidos y que se presentan en los artículos I al VI de una forma secuencial, pero sin dejar de extraer conclusiones de índole más general conforme avancemos en el conocimiento en detalle de cada una de las reacciones estudiadas. Paralelamente, describiremos los métodos y bases empleados en cada caso, así como la razón de dicha elección, que suele constituir el punto crítico de todo estudio teórico. Además, expondremos las razones por las que se ha seleccionado cada uno de los sistemas reactivos que constituyen el conjunto de esta tesis.

La mayoría de las reacciones estudiadas se han seleccionado debido a las implicaciones que tienen en el conocimiento de la química atmosférica. Otras, sin dejar de ser importantes en dicha rama de la química, como puede ser la reacción entre el radical  $\text{NH}_2$  y el ozono, se han seleccionado precisamente por ser susceptibles de ser estudiadas también por metodologías de tipo MCSCF. Esto es debido a que implican un número de electrones mucho menor del que involucran otras reacciones como la  $\text{NO} + \text{O}_3$  y la  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$  que, sin embargo, constituyen el fundamento de dos fenómenos tan destacados en química atmosférica como son el “smog” fotoquímico y la lluvia ácida.

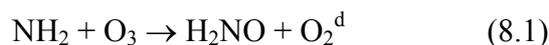
Como puede verse en el apéndice de esta tesis, cada una de las reacciones estudiadas se corresponde en líneas generales con uno de los artículos (I-VI) que se muestran a continuación:



Comenzaremos con la reacción entre el  $\text{NH}_2$  y el  $\text{O}_3$ , precisamente porque al ser susceptible de un estudio simultáneo con métodos MCSCF y otros basados en una sola referencia, puede servirnos de modelo de comportamiento del resto de reacciones.

## **8. LA REACCIÓN “MODELO” NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>: LA ELECCIÓN DEL MÉTODO**

Por la repercusión que esta reacción tiene en el conjunto de la química atmosférica, no puede considerarse precisamente una etapa clave desencadenante de ningún fenómeno de consecuencias importantes para el medio ambiente, como sí ocurre con las reacciones NO + O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>. Ya habíamos indicado que la razón por la cual se ha seleccionado en primer lugar esta reacción es más bien de índole metodológica, lo que no implica que juegue un papel destacable en el conjunto de la química atmosférica. De hecho, esta reacción representa el principal sumidero de los radicales NH<sub>2</sub> (amino) en la troposfera, cuando nos encontramos con masas de aire “limpias” en las que la concentración de óxidos de nitrógeno no es significativa. En consecuencia, en este tipo de situaciones, aunque la reacción del radical NH<sub>2</sub> con los óxidos de nitrógeno NO y NO<sub>2</sub> es mucho más rápida, la reacción con ozono predomina. Esto resulta ser así, también debido a que la reacción del NH<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> es muy lenta<sup>80-83</sup>.

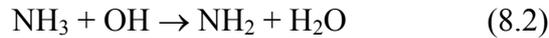


Los radicales amino se generan en la troposfera debido a la reacción homogénea que tiene lugar entre el amoníaco (emitido en grandes cantidades

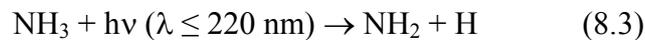
---

<sup>d</sup> An Ab Initio Study on the Mechanism of the Atmospheric Reaction NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>NO + O<sub>2</sub>, Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil y Manuela Merchán, ChemPhysChem, 4, 2003, 366-372.

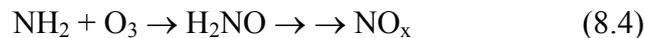
tanto desde el suelo<sup>84</sup> como desde los océanos<sup>85</sup>) y el principal agente oxidante presente en la capa más baja de la atmósfera: el radical hidroxilo.



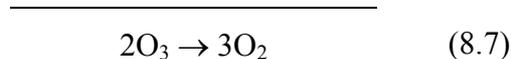
Estos radicales también se forman en la estratosfera, aunque en este caso concreto sea por la fotólisis directa del  $NH_3$  con radiación electromagnética de longitud de onda menor a 220 nm.



Además de sumidero de los radicales  $NH_2$ , según propusieron los investigadores Olszyna y Heicklen<sup>86</sup> ya hacia 1972, esta reacción puede representar también una fuente potencial de óxidos de nitrógeno en la troposfera:



Por último, la reacción (8.1) puede jugar un papel nada despreciable en la descomposición catalítica de parte del ozono presente en la estratosfera, lo que contribuye a agravar un fenómeno de consecuencias tan graves para la biosfera como es el denominado agujero de ozono. El ciclo sugerido es el siguiente:



Debido a todo esto, no es de extrañar que a lo largo de las últimas décadas esta reacción haya sido objeto de diversos estudios cinéticos<sup>87-91</sup>, cuyo fin

último ha consistido en determinar la constante de velocidad. Dichos estudios, desgraciadamente, no arrojan ninguna conclusión tajante, debido a la dificultad intrínseca de este tipo de experimentos. Sin embargo, podemos destacar que se trata de una reacción extraordinariamente veloz, con una energía de activación muy pequeña que oscilaría entre 1.4 y 2.6 kcal mol<sup>-1</sup> en función del experimento realizado en cada caso.

Como ya habíamos indicado anteriormente, la trascendencia que tiene esta reacción en nuestra tesis, radica más bien en el hecho de que, si exceptuamos los electrones de core del sistema, así como los 2s de los átomos de oxígeno y nitrógeno y los 1s de sendos átomos de hidrógeno, nos quedan un total de 12 electrones y 9 orbitales moleculares correspondientes a los átomos de la molécula de ozono, además de los electrones y orbitales moleculares 1a<sub>1</sub> y 1b<sub>1</sub> del radical NH<sub>2</sub>. En total, 15 electrones y 11 orbitales moleculares activos sobre los que construir todas las configuraciones posibles para una simetría C<sub>1</sub> y una configuración de espín doblete, lo que nos sitúa justo en el límite de la capacidad computacional del método multiconfiguracional CASSCF implementado en el programa MOLCAS 5.0. Es decir, para cualquier otro sistema (exceptuando los sistemas isoelectrónicos OH + O<sub>3</sub> y F + O<sub>3</sub>), no tenemos la posibilidad de incluir todos los electrones y orbitales moleculares 2p correspondientes a los átomos de oxígeno.

En el apartado 5.3, al introducir los métodos post-HF, pusimos de manifiesto la incapacidad que tienen los métodos basados en una función de referencia HF para describir correctamente situaciones en las que hay varias configuraciones con energías muy próximas entre sí, siendo el ozono un ejemplo clásico representativo de este tipo de sistemas. Es decir, formalmente hablando, cualquiera de las reacciones correspondientes a los artículos I al VI

requiere una metodología de tipo MCSCF con la que describir correctamente el mecanismo de reacción. Ahora bien, el método CASSCF, si bien metodológicamente es el más adecuado para describir este tipo de sistemas, presenta dos importantes deficiencias que nos han llevado a “validar” en cierta medida el comportamiento de métodos basados en una única referencia como el MP2 y el CCSD(T) o QCISD(T). Éstas son:

- 1) Por razones de coste computacional, que hacen de las metodologías MCSCF herramientas menos asequibles a la hora de estudiar sistemas que implican un número importante de electrones, como son las reacciones  $NO_2 + O_3$  y  $NO + O_3$ , precisamente las de mayor relevancia en química atmosférica, ya que condicionan fenómenos de la importancia que tienen la lluvia ácida y el “smog” fotoquímico.
- 2) Por cuestiones meramente comparativas. Si bien un método multiconfiguracional como el CASSCF o el CASPT2 aquí utilizados, permiten calcular las energías necesarias para obtener la velocidad de reacción o las energías de activación de una reacción, no son, sin embargo, capaces de permitir la comparación de sistemas de diferente tamaño molecular, ya que casi nunca el espacio activo adecuado para describir correctamente un sistema es idéntico al necesario para describir el otro. Es decir, por ejemplo a nivel CASPT2 no nos es posible comparar las reacciones  $NH_2 + O_3$  y  $NO + O_3$ , porque el CAS adecuado para la primera de ellas no lo es para la segunda, y viceversa.

Si a estas dos importantes limitaciones del método CASSCF sumamos el buen comportamiento que tiene el método CCSD(T) cuando se basa en una función de referencia UHF de capa abierta, y la posibilidad que ofrece de valorar críticamente, a través del diagnóstico  $T_1$ , la importancia creciente de la correlación no dinámica, o la incapacidad del propio método para describir correctamente el sistema, podremos entender el interés que ha suscitado esta reacción en el conjunto de nuestra tesis, ya que permite “validar” en cierto modo las metodologías monorreferenciales comparándolas con otras de tipo MCSCF.

A continuación presentaremos los resultados obtenidos para el sistema  $NH_2 + O_3$ , “modelo” de otras reacciones del tipo  $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$ , donde X representa un radical de los comúnmente presentes en las capas más bajas de la atmósfera terrestre.

## **8.1. Reactivos y productos**

Las estructuras de los reactivos y productos de la reacción (8.1) han sido optimizadas utilizando las metodologías de tipo monorreferencial UMP2 y QCISD. Los resultados podemos encontrarlos resumidos en la tabla 8.1.

Puesto que la elección de la base constituye uno de los puntos más críticos de la química cuántica, además de las bases diseñadas por Pople<sup>41</sup> dadas en la tabla 8.1, se ha utilizado también la triple-zeta (cc-pVTZ) de las desarrolladas por Dunning y colaboradores<sup>42</sup>, con idénticos resultados, por lo que no se muestran aquí.

Todas las bases empleadas incluyen funciones difusas, tan útiles a la hora de describir estados de transición. Además, para el método MP2, junto a la

base 6-311+G(d,p) se ha utilizado también la 6-311+G(3df,2p), que incluye un número de funciones de base notablemente superior con el fin de tener una descripción lo más flexible posible.

Los resultados obtenidos demuestran que cualquiera de las opciones valoradas en el presente capítulo predice resultados de una calidad más que suficiente.

Tabla 8.1: Parámetros geométricos de los reactivos y productos de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>NO + O<sub>2</sub>

Parámetro <sup>a</sup>	UMP2 <sup>b</sup>	UMP2 <sup>b</sup>	QCISD	Exp. <sup>c</sup>
	6-311+G(d,p)	6-311+G(3df,2p)	6-311+G(d,p)	
<b>NH<sub>2</sub></b>				
<i>r</i> (N-H)	1.024	1.019	1.029	1.024
∠(H-N-H)	102.8	103.5	102.5	103.3
<b>O<sub>3</sub></b>				
<i>r</i> (O-O)	1.281	1.274	1.256	1.272
∠(O-O-O)	117.1	116.9	117.9	116.8
<b>H<sub>2</sub>NO<sup>d</sup></b>				
<i>r</i> (N-H)	1.014	1.011	1.015	-
<i>r</i> (N-O)	1.262	1.255	1.281	-
∠(H-N-O)	120.1	120.2	118.4	-
<b>O<sub>2</sub></b>				
<i>r</i> (O-O)	1.223	1.215	1.203	1.207

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos en grados.

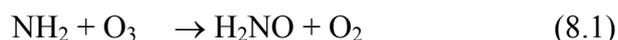
<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel UMP2 han sido efectuadas teniendo en cuenta todos los electrones en la correlación.

<sup>c</sup>Datos recopilados de las referencias<sup>92-95</sup>.

<sup>d</sup>La geometría del radical H<sub>2</sub>NO tiene simetría C<sub>2v</sub> a nivel UMP2, sin embargo, a nivel QCISD se encuentra que el ángulo diedro ∠(H-H-N-O) es de 155°.

Aunque hayamos representado la reacción (8.1) de forma inequívoca, en realidad los productos de dicha reacción no han sido caracterizados por

ninguno de los estudios experimentales llevados a cabo hasta la fecha. De hecho, podemos imaginar hasta cinco posibles sistemas de productos tales como:



Todas estas reacciones son exotérmicas, por lo que *a priori* no puede argumentarse cualitativamente en favor de ninguna de ellas. Sin embargo, existen varias observaciones experimentales que sugieren que el producto de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, sino único, al menos sí mayoritario, es el radical H<sub>2</sub>NO.

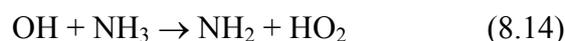
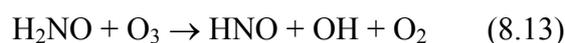
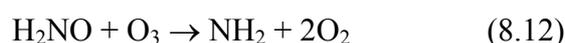
La primera de estas observaciones proviene del estudio experimental llevado a cabo por Olszyna y Heicklen sobre la reacción NH<sub>3</sub> + O<sub>3</sub><sup>86</sup>. En dicho estudio se llega a la conclusión de que el H<sub>2</sub>NO es el producto mayoritario de la reacción (8.1), por ser el único capaz de generar óxidos de nitrógeno a través de sucesivos procesos de oxidación, tal y como ya habíamos apuntado con la reacción genérica (8.4).

La segunda observación experimental que apunta hacia el H<sub>2</sub>NO como producto de esta reacción, se basa en el decaimiento de la constante de velocidad de pseudo-primer orden respecto del NH<sub>2</sub> que se registra cuando la reacción tiene lugar en presencia de un exceso de ozono o cuando ésta se deja progresar más allá de los instantes iniciales, es decir, hacia el equilibrio.

Este peculiar comportamiento fue observado de forma independiente por Kurasawa y Lesclaux<sup>87</sup> y Bulatov y colaboradores<sup>88</sup> en 1980, e indica que el radical NH<sub>2</sub> se está regenerando en el sistema de alguna manera.

Aunque el radical NH<sub>2</sub> puede regenerarse por medio de la reacción (8.2), la única reacción que podría dar lugar a los radicales OH en el sistema, la (8.10), se puede descartar, ya que no se observarían diferencias de la constante de velocidad para presiones parciales de ozono más o menos altas, como sí ocurre en realidad.

La explicación de este peculiar comportamiento puede racionalizarse considerando que el canal de reacción más probable para la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> es, como ocurre con otras reacciones del tipo X + O<sub>3</sub> exhaustivamente estudiadas (ejemplos: NO + O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>), la abstracción de un átomo de oxígeno por parte del radical. Es decir, que se formaría el radical H<sub>2</sub>NO, el cual regeneraría radicales NH<sub>2</sub> sólo cuando las presiones parciales de ozono sean elevadas o cuando se deje evolucionar el sistema el tiempo suficiente como para alcanzar el equilibrio termodinámico, a través de las reacciones:



Para que esto suceda así, al menos una de las dos reacciones, (8.12) ó (8.13), debe ser suficientemente rápida.

Si bien hasta la fecha no hay ninguna evidencia experimental que confirme la existencia de alguna de estas dos reacciones, nos limitaremos a suponer, por el momento, que el producto único de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> es el radical H<sub>2</sub>NO. Esta hipótesis viene respaldada por el hecho de que no se

han encontrado otras vías de reacción, aunque esto no implica que no puedan existir. Dejaremos, en cualquier caso, para más adelante (artículo II, capítulo siguiente), la constatación de la hipótesis que acabamos de exponer.

Como puede observarse en la tabla 8.1, la simetría del radical H<sub>2</sub>NO a nivel MP2 es C<sub>2v</sub>, mientras que a nivel QCISD nos encontramos con que el diedro ∠(H-H-N-O) es de 155° y, por tanto, que la simetría es C<sub>s</sub>. Dicha contradicción aparente ha suscitado que la estructura del radical H<sub>2</sub>NO haya sido objeto, hasta fechas muy recientes, de varios estudios teóricos que han dictaminado estructuras con simetría C<sub>2v</sub> o C<sub>s</sub> dependiendo del nivel de cálculo empleado<sup>96-98</sup>.

El estudio sistemático llevado a cabo por Komaromi y Tronchet<sup>99</sup> en 1993 utilizando todas las opciones posibles del paquete GAUSSIAN, sin embargo, concluye que la búsqueda de una estructura exacta carece de importancia, ya que la barrera existente entre ambas conformaciones es menor que la energía correspondiente al primer nivel vibracional de dicha molécula.

En la tabla 8.2 se detallan los modos normales de vibración de los reactivos y productos de la reacción (8.1), tanto a nivel MP2 como QCISD. La concordancia con los resultados experimentales es en general razonablemente correcta. Sin embargo, podemos observar que el método MP2 no describe adecuadamente el modo normal de vibración b<sub>2</sub> correspondiente a la molécula de ozono con los 2285 cm<sup>-1</sup> (1135 cm<sup>-1</sup> medidos experimentalmente) que predice para la base 6-311+G(d,p). Esta discrepancia se puede atribuir a las limitaciones intrínsecas del método MP2, de tipo monorreferencial, cuando se aplica a un sistema como el ozono, que precisa de hasta tres configuraciones para describir correctamente su función

de onda, como ya habíamos explicado anteriormente en la sección de metodología.

La capacidad que tienen los métodos Coupled Cluster para incluir todas las correcciones de un determinado tipo hasta orden infinito, hace que a nivel QCISD los resultados obtenidos ( $1241\text{ cm}^{-1}$  con la base 6-311+G\*\*) mejoren ostensiblemente, a pesar de que se trata también, como el método MP2, de un método basado en una única referencia, en este caso también de tipo UHF.

Tabla 8.2: Modos normales de vibración de los reactivos y productos de la reacción (8.1).

Método	Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>NH<sub>2</sub></b>	
MP2/6-311+G(d,p)	1520.2, 3461.7, 3564.5
MP2/6-311+G(3df,2p)	1542.6, 3480.7, 3581.6
QCISD/6-311+G(d,p)	1527.5, 3389.8, 3481.5
Exp. <sup>a</sup>	1497, 3221, 3300
<b>O<sub>3</sub></b>	
MP2/6-311+G(d,p)	751.0, 1165.0, 2285.3
MP2/6-311+G(3df,2p)	750.8, 1176.9, 2195.9
QCISD/6-311+G(d,p)	749.3, 935.2, 1240.9
Exp.	716, 1089, 1135
<b>H<sub>2</sub>NO</b>	
MP2/6-311+G(d,p)	229.5, 1300.9, 1515.9, 1712.5, 3504.7, 3652.4
MP2/6-311+G(3df,2p)	288.5, 1288.8, 1533.7, 1702.0, 3509.3, 3656.3
QCISD/6-311+G(d,p)	441.3, 1310.5, 1369.5, 1699.5, 3489.7, 3624.3
<b>O<sub>2</sub></b>	
MP2/6-311+G(d,p)	1461.0
MP2/6-311+G(3df,2p)	1502.3
QCISD/6-311+G(d,p)	1649.2
Exp.	1580

<sup>a</sup>Valores experimentales extraídos de las referencias<sup>92,93,95</sup>.

## 8.2. El mecanismo de reacción

El único mecanismo de reacción encontrado para la reacción (8.1) ha sido la abstracción de oxígeno por parte del radical  $NH_2$ . Dicho mecanismo puede ser en una o dos etapas, en función de la metodología empleada. En cualquiera de los dos casos, empero, la interacción que se establece entre el radical amino y la molécula de ozono, queda determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  centrados sobre el átomo de oxígeno terminal de la molécula de  $O_3$ , tal y como propusieron Dupuis y colaboradores<sup>100</sup> para la reacción  $H + O_3$  ya en 1986.

La primera etapa de la reacción (8.1), estudiada primero al nivel de cálculo más asequible MP2/6-311+G(d,p), es el estado de transición que hemos denominado TS1 y que aparece representado en la figura 8.1.

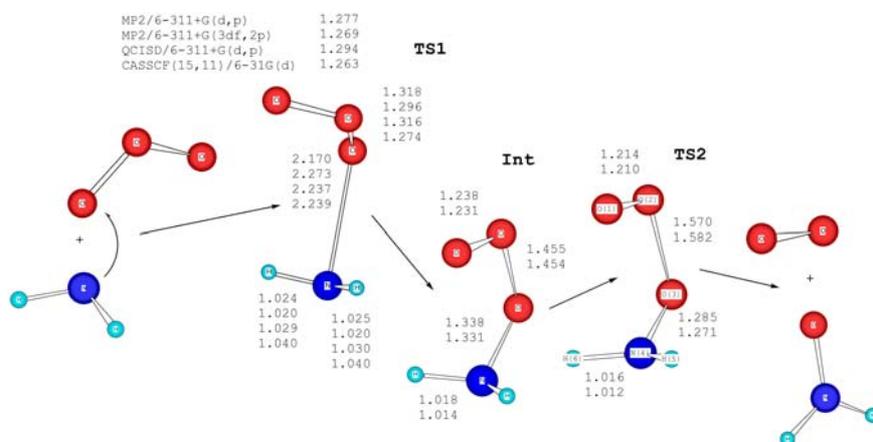


Figura 8.1: Mecanismo de la reacción  $NH_2 + O_3 \rightarrow H_2NO + O_2$  y principales parámetros geométricos encontrados a nivel MP2, QCISD y CASSCF(15,11). Las longitudes de enlace se dan en Å.

El estado de transición TS1 ha sido la única vía de reacción encontrada, lo que contribuye a pensar que el radical  $H_2NO$  sea el único producto de la reacción (8.1). Podría ser, no obstante, que nos hayamos dejado alguna vía de reacción por analizar, razón por la cual las reacciones que tienen lugar entre el radical  $H_2NO$  y el ozono hayan constituido el objeto íntegro del artículo II. Este tipo de problemas (vías de reacción no encontradas) es muy habitual cuando se buscan estados de transición, al no tratarse de un trabajo fácil ni mucho menos metódico.

El estado de transición TS1 pertenece al grupo puntual de simetría  $C_1$  y, tal como puede observarse en la figura 8.1, presenta muy pocas diferencias de tipo estructural con respecto a los reactivos de origen lo que indica, de acuerdo con el principio de Hammond<sup>101</sup>, que estamos ante una reacción fuertemente exotérmica.

La optimización de dicho estado de transición (véase la figura 8.1) a niveles de cálculo cada vez más flexibles: MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD/6-311+G(d,p), no da lugar a una estructura muy diferente. Ni siquiera al incluir la correlación no dinámica por medio del método CASSCF obtenemos una estructura que difiera sustancialmente de las anteriores.

En la tabla 8.3 se esquematizan las frecuencias de vibración correspondientes al estado de transición TS1 a todos los niveles de cálculo empleados en este trabajo.

Las frecuencias correspondientes al vector de transición del TS1 a nivel MP2 y QCISD con la base 6-311+G(d,p), de 201i y 224i  $cm^{-1}$  respectivamente, son muy similares. Sin embargo, el método CASSCF difiere en dicho valor mucho más (597i  $cm^{-1}$ ), lo que indica una curvatura de

la hipersuperficie de energía potencial muy diferente, debida probablemente a que este método no incluye la correlación dinámica.

Tabla 8.3: Frecuencias de vibración del estado de transición TS1 de la reacción (8.1).

Método	Frecuencias TS1 (cm <sup>-1</sup> )
MP2/6-311+G(d,p)	200.9i, 85.2, 126.8, 239.4, 515.4, 598.3, 691.3, 962.4, 1134.4, 1499.9, 3456.0, 3571.5
MP2/6-311+G(3df,2p)	122.0i, 77.9, 110.3, 222.7, 448.8, 534.7, 707.6, 996.9, 1162.6, 1535.0, 3472.6, 3580.6
QCISD/6-311+G(d,p)	223.6i, 70.1, 103.6, 219.4, 470.8, 550.4, 674.2, 868.5, 1006.8, 1507.6, 3387.2, 3490.2
CASSCF/6-31G(d)	596.8i, 87.5, 117.6, 270.1, 481.9, 598.7, 759.4, 881.9, 1393.0, 1632.3, 3255.2, 3362.8

Los resultados obtenidos son muy similares a los que Hwang y Mebel calcularon para la reacción Cl + O<sub>3</sub><sup>102</sup>. De hecho, el estado de transición determinante de dicha reacción viene caracterizado por una frecuencia vibracional de 242i cm<sup>-1</sup> a nivel MP2/6-311G(d) y de 188i cm<sup>-1</sup> con esta misma base pero a nivel QCISD. Aunque en dicho trabajo se optimiza este mismo estado de transición análogo al TS1 nuestro a nivel CASSCF(17,12), éste parece no haber sido caracterizado y, por tanto, no se da la frecuencia correspondiente a la transición.

Por último, indicaremos que el valor obtenido para  $\langle S^2 \rangle$  a nivel QCISD es de 0.833, lo que queda muy lejos del límite de  $S+1$  que Cremer y Yuan<sup>64</sup> tomaron como valor de diagnóstico indicativo de la incapacidad de un método basado en la teoría Coupled Cluster para describir adecuadamente un sistema concreto debido a su carácter excesivamente multiconfiguracional.

Hasta aquí, los tres métodos empleados en este estudio concuerdan esencialmente. Sin embargo, cálculos IRC<sup>103,104</sup> (Intrinsic Reaction Coordinate<sup>e</sup>) efectuados sobre el estado de transición TS1 optimizado a nivel MP2/6-311+G(d,p), sugieren que la reacción de abstracción de oxígeno por parte del radical  $NH_2$  transcurre en dos etapas, a diferencia de lo que indican los métodos QCISD y CASSCF, para los que la reacción (8.1) es una abstracción directa en una única etapa.

Estos resultados antagónicos están de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto para la reacción  $Cl + O_3$ <sup>102</sup>. Esta reacción, a nivel MP2, tiene lugar también a través de un intermedio de reacción del tipo  $[ClOOO]$ <sup>f</sup>, análogo al que observamos nosotros en el mecanismo de la reacción (8.1) ( $H_2NOOO$ , denominado Int) y que aparece representado en la figura 8.1.

La reacción (8.1) a nivel MP2 puede, por consiguiente, representarse esquemáticamente como:



En donde TS2 es el estado de transición que precede a los productos finales de la reacción.

En resumen, tenemos que los tres métodos utilizados predicen resultados equivalentes en tanto en cuanto nos limitemos a la región correspondiente al estado de transición TS1, aunque el método MP2 sugiera un mecanismo en

---

<sup>e</sup> El IRC es un método capaz de seguir el camino de reacción dada la estructura de un estado de transición cualquiera. Por lo tanto, nos puede conducir fácilmente a los reactivos y productos de la reacción en que interviene.

<sup>f</sup> En realidad en este caso a través de dos intermedios, uno de los cuales, con una barrera insignificante y que no observamos nosotros, corresponde al tránsito del intermedio  $[ClOOO]$  de simetría  $C_1$  a una simetría  $C_s$ .

dos etapas, distinto del mecanismo directo que indican los métodos QCISD y CASSCF.

Lógicamente, el método MP2 nos ha conducido a un resultado erróneo, debido a que la función de referencia de orden cero (UHF) en la que se basa dicho método no debe ser una aproximación “suficientemente buena”. La razón por la que el método QCI, que también se basa en una función de referencia UHF, sí proporciona resultados satisfactorios (en concordancia con el método CASSCF) se debe a que introduce correcciones a orden infinito, por lo que tolera mejor que los métodos Møller-Plesset una función de orden cero inadecuada<sup>52</sup>.

El buen comportamiento de las metodologías basadas en la teoría Coupled Cluster contrastadas con una metodología de tipo multiconfiguracional (la única que en principio puede describir correctamente el carácter multirreferencial de la molécula de ozono), resulta muy interesante, ya que nos permitirá comparar esta reacción con el resto de reacciones que constituyen el conjunto de la presente tesis.

### **8.3. Entalpía de reacción y energía de activación**

Para obtener valores de las energías más precisos, se han realizado cálculos puntuales sobre las geometrías MP2 y QCISD a los siguientes niveles de cálculo:

- QCISD(T)/6-311+G(d,p)
- QCISD(TQ)/6-311+G(d,p)
- CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)

- CCSD(Full,T)/6-311+G(3df,2p)
- CASPT2/4s3p1d|2s1p y 6-311+G(d,p)

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 8.4.

Tabla 8.4: Entalpía de reacción y barreras energéticas calculadas para los estados de transición TS1 y TS2 y el intermedio Int de la reacción (8.1).

Método de cálculo <sup>a,b</sup>	$\Delta H_r$	$\Delta E_{TS1}$	$\Delta E_{Int}$	$\Delta E_{TS2}$
MP2/6-311+G(d,p)	-60.69	37.67	-16.18	-13.04
MP2/6-311+G(3df,2p)	-58.15	38.69	-21.20	-16.79
PMP2/6-311+G(3df,2p)	-63.90	23.83	-24.64	-33.86
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS3	-66.08	6.46		
QCISD(TQ)/6-311+G(d,p)//BS3	-67.70			
MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//BS2	-60.25	27.06	-20.11	-19.41
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS1	-66.93	3.94	-38.89	-46.09
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	-66.71	4.71	-38.36	-45.57
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS3	-65.15	5.93		
CCSD(Full,T)/6-311G(3df,2p)//BS3	-66.24	6.10		
CASSCF(15,11)/4s3p1d/2s1p//BS3	-	6.18		
CASPT2(15,11)/4s3p1d/2s1p//BS3	-	6.61		
CASSCF(15,11)/6-311+G(d,p)//BS3	-	8.01		
CASPT2(15,11)/6-311+G(d,p)//BS3	-	9.13		

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla y dadas en  $\text{kcal mol}^{-1}$  incluyen las correcciones de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1, BS2 y BS3 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD/6-311+G(d,p).

En general, el método CCSD(T) ha sido el más utilizado en esta tesis, debido precisamente a que los resultados obtenidos concuerdan perfectamente con los calculados a nivel CASPT2, como veremos a continuación.

Puede que, además, en alguna ocasión hayamos utilizado indistintamente los métodos QCISD(T) y CCSD(T), a causa de que los resultados obtenidos con ambos son equivalentes, a pesar de los términos propios de la teoría CCSD que no se incluyen en la aproximación QCISD.

La práctica de emplear métodos de cálculo diferentes para encontrar la energía y la estructura de una determinada molécula se encuentra muy extendida en la química cuántica. Esto es debido a que los métodos que proporcionan una buena energía son considerablemente más costosos que aquellos que nos dan una geometría aceptable. Sin embargo, esto no siempre implica que dicho procedimiento se aplique de forma correcta. Esto es, no siempre las hipersuperficies (HPES) de energía potencial obtenidas por medio de ambos métodos son análogas en términos topológicos, o lo que es lo mismo, no siempre las dos HPES difieren sólo en una transición vertical que afecte exclusivamente las energías absolutas, pero no las relativas.

Este tipo de situaciones se presenta con cierta frecuencia en casos en los que la curvatura de la superficie de energía potencial es muy fuerte a lo largo de la coordenada de reacción (reacciones considerablemente exotérmicas), en cuyo caso es fácil que pequeñas diferencias entre las geometrías den lugar a diferencias considerables en las energías, tal y como ilustra perfectamente la figura 8.2, en la que se hace una representación idealizada de las superficies de energía potencial MP2 y QCISD(T) para una reacción exotérmica cualquiera.

Como puede observarse en dicha figura, al encontrarnos con una situación concreta en la que tenemos una pendiente muy fuerte para la coordenada de reacción, es fácil que la barrera correspondiente a un estado de transición optimizado a un nivel de cálculo más asequible (en este caso MP2) pueda ser

incluso menor que cero cuando se calcula por medio de otra metodología más sofisticada, en este caso la QCISD(T).

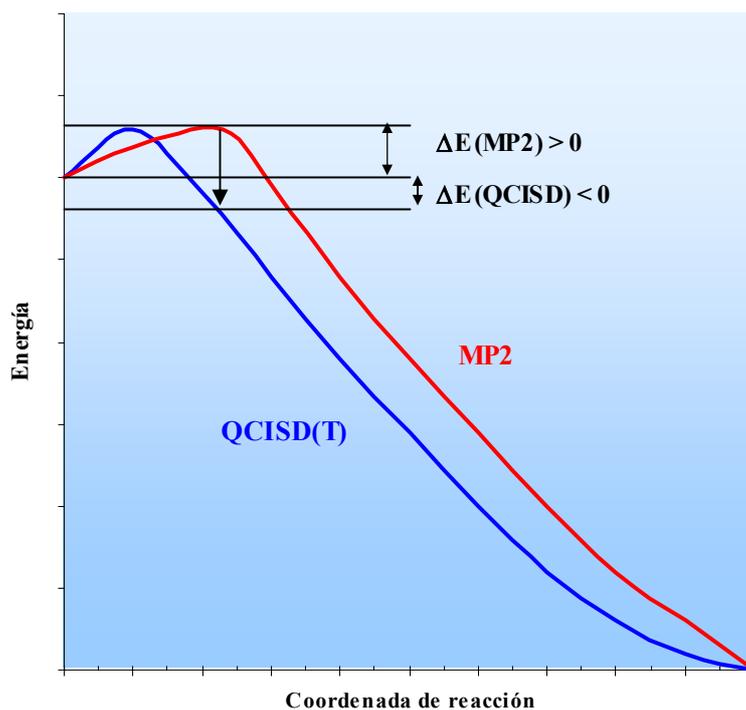


Figura 8.2: Diferencia de dos hipersuperficies de energía potencial a lo largo de una misma coordenada de reacción.

### 8.3.1. Energía de activación

La energía de activación determinada por medio de los distintos estudios experimentales realizados sobre la reacción (8.1) varía dentro del rango de 1.4 a 2.6 kcal mol<sup>-1</sup>.

El valor propuesto por la IUPAC<sup>105</sup> (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), basado en los resultados anteriores, es de 2.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Sin embargo, resulta interesante resaltar que la misma IUPAC también recomienda idéntico valor para la energía de activación de la reacción OH + O<sub>3</sub>, cuando los estudios experimentales llevados a cabo por Back y Yokota<sup>106</sup> y Hack y colaboradores<sup>89</sup> han demostrado que la velocidad de reacción de los radicales NH<sub>2</sub> con ozono es sensiblemente inferior comparada con los radicales hidroxilo, lo que nos hace dudar de la exactitud de este valor.

Hay que tener también en cuenta que la barrera de transición calculada implica el radical NH<sub>2</sub> en su estado vibracional fundamental 1<sup>2</sup>B<sub>1</sub> (v=0). Experimentalmente, sin embargo, muchos de los radicales amino sintetizados en el dispositivo de medida se encuentran vibracionalmente excitados, incluso el 5% de ellos (debido a que se obtienen por fotólisis del NH<sub>3</sub>), se encuentran en el estado electrónico excitado 2<sup>2</sup>A<sub>1</sub>, lo que implica una velocidad de reacción experimental menor, o lo que resulta equivalente, que las barreras calculadas han de ser forzosamente superiores a las 2.0 kcal mol<sup>-1</sup> recomendadas por la IUPAC.

Como puede observarse en la tabla 8.4, las barreras energéticas correspondientes al estado de transición TS1 a nivel MP2 son exageradamente elevadas (en torno a 37 kcal mol<sup>-1</sup>). La razón de esta sobreestimación se encuentra en la degeneración de configuraciones electrónicas que aporta la molécula de ozono al sistema, lo que hace que alguno o algunos de los denominadores de la expresión de la energía MP2 (ver apartado 5.5) tienda a cero y, por tanto, que la energía MP2 tienda a ∞. El método MP4, por la misma razón, tampoco resuelve satisfactoriamente esta situación.

Los resultados obtenidos por medio de la metodología Coupled Cluster (o QCI) son, a pesar de estar basados también en una función de referencia del tipo UHF, mucho más cercanos a los medidos experimentalmente, con barreras que oscilan en el intervalo de 3.9 a 6.1 kcal mol<sup>-1</sup>, según si se basan en una estructura optimizada a nivel MP2 o QCISD.

A la vista de los resultados obtenidos en la tabla 8.4 podemos extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Los resultados obtenidos a nivel QCISD(T) y CCSD(T) sobre una misma estructura (en este caso la optimizada a nivel QCISD/6-311+G\*\*) son esencialmente idénticos, con valores de 6.46 y 5.93 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente.
- 2) Las estructuras optimizadas a nivel MP2 y QCISD, como ya habíamos indicado en el apartado anterior, son similares, por lo que a un mismo nivel de cálculo de la energía electrónica se deben obtener valores similares para las barreras de transición. En este caso, a nivel CCSD(T)/6-311G(3df,2p), se obtienen barreras que oscilan en el intervalo de 3.94 a 5.93 kcal mol<sup>-1</sup> en función de la estructura concreta calculada para el TS1.
- 3) La inclusión de los electrones de core en la correlación (opción Full), no cambia sustancialmente los resultados (5.93 frente a 6.10 kcal mol<sup>-1</sup>).
- 4) Las metodologías basadas en la teoría Coupled Cluster no proporcionan resultados significativamente diferentes a los obtenidos con métodos basados en una función de onda de tipo

multiconfiguracional, como son el CASSCF y el CASPT2. Esto nos permitirá utilizar los métodos Coupled Cluster en sistemas de mayor tamaño molecular en los que el espacio activo a seleccionar se dejaría forzosamente muchos de los electrones de valencia sin correlacionar.

### 8.3.2. El diagnóstico $T_1$

Hemos comprobado la calidad de los resultados CCSD(T) y QCISD(T), sin embargo, ¿hasta qué punto son fiables los resultados Coupled Cluster? Con el fin de responder a esta pregunta se ha calculado el diagnóstico  $T_1$  para cada una de las especies involucradas en el mecanismo de la reacción (8.1). Los resultados se encuentran en la tabla 8.5.

Tabla 8.5: Valores del diagnóstico  $T_1$  para todos los puntos estacionarios de la reacción (8.1).

<b>Estructura</b>	<b>CCSD/6-311G(3df,2p)</b>	
	MP2/6-311+G(3df,2p)	QCISD/6-311+G(d,p)
NH <sub>2</sub>	0.0079	0.0081
O <sub>3</sub>	0.0272	0.0256
<b>TS1</b>	0.0476	0.0472
<b>Int</b>	0.0338	-
<b>TS2</b>	0.0494	-
H <sub>2</sub> NO	0.0200	0.0228
O <sub>2</sub>	0.0147	0.0144

Como puede verse en dicha tabla, sólo el ozono y el estado de transición TS1 presentan valores del diagnóstico  $T_1$  superiores al valor tomado como referencia de 0.02. No obstante, el estado de transición TS1 es un sistema con

una función de referencia HF de capa abierta para el que los valores de corte, según Jayatilaka y Lee<sup>55</sup>, pueden ser superiores incluso a 0.045. Es decir, que nos encontramos precisamente en el límite de calidad aceptable. De hecho, Rienstra-Kiracofe y colaboradores<sup>56</sup> encuentran aceptables valores de 0.045, incluso superiores, para sistemas similares. Para llegar a dicha conclusión comparan, como nosotros, los resultados Coupled Cluster con los obtenidos por medio de métodos multiconfiguracionales.

La inclusión de las triples excitaciones, así como la capacidad que tienen los métodos Coupled Cluster de incluir todas las correcciones de un tipo hasta orden infinito, hacen, por tanto, de esta metodología una alternativa muy útil a las de tipo CAS, especialmente en sistemas de mayor tamaño molecular.

### **8.3.3. Entalpía de reacción**

La entalpía de reacción calculada para la reacción (8.1) al máximo nivel de cálculo empleado en el presente trabajo, QCISD(TQ)/6-311+G(d,p), es de  $-67.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Como puede observarse en la tabla 8.4, los resultados obtenidos para esta magnitud son muy similares, independientemente de si empleamos un método perturbativo o uno basado en la teoría Coupled Cluster.

Hasta la fecha no tenemos evidencia alguna de que se haya medido esta magnitud de forma experimental, aunque sí hemos encontrado algunas estimaciones de la misma que proporcionan valores de  $-79$ ,  $-37.5$  y  $-35 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lejanos a nuestro valor calculado. No obstante, como veremos más adelante, en el resto de sistemas para los que sí existen medidas de esta magnitud (artículos III-VI), los resultados QCISD(T), CCSD(T) o

QCISD(TQ) son francamente precisos, lo que nos lleva a pensar que el valor propuesto en base a métodos *ab initio* en este trabajo puede ser una estimación bastante razonable de la entalpía de reacción,  $\Delta H_r^0$ .

A modo de resumen final, en la figura 8.3, se representa el perfil de energía CCSD(T) correspondiente a la reacción (8.1).

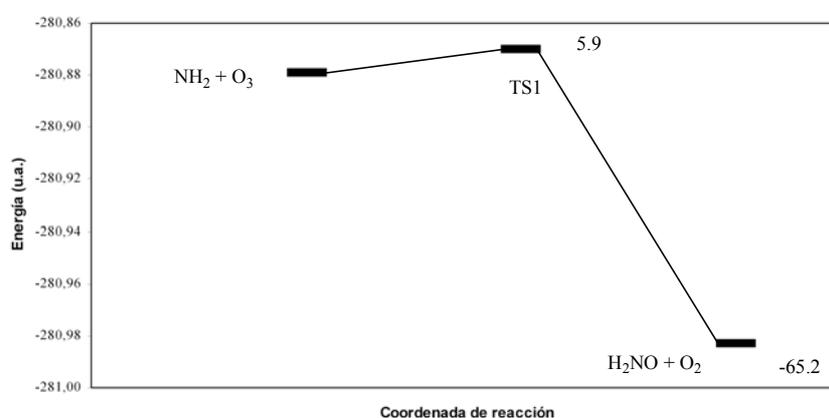


Figura 8.3: Perfil de energía potencial calculado a nivel CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//QCISD/6-311+G(d,p) para la reacción (8.1). Las energías relativas se dan respecto a los reactivos  $\text{NH}_2$  y  $\text{O}_3$  en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

## 8.4. Conclusiones

Podemos concluir lo siguiente del estudio *ab initio* realizado sobre el sistema  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ :

- El mecanismo único de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> parece ser (se demostrará en el capítulo siguiente) una abstracción de oxígeno en una única etapa. Es decir, un mecanismo del tipo  $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$ .
- La interacción que se establece entre el radical NH<sub>2</sub> y la molécula de O<sub>3</sub>, y por tanto la estructura del estado de transición TS1, viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  del ozono.
- El estado de transición TS1 determina la velocidad de la reacción (8.1).
- La estructura del estado de transición TS1 es la misma, independientemente de la metodología empleada.
- El método MP2, sin embargo, no modeliza correctamente la topología de la superficie de energía potencial.
- Los métodos basados en la teoría Coupled Cluster (a pesar de que se fundamentan también en una función de referencia de tipo UHF) y los basados en la teoría CAS (Complete Active Space) proporcionan resultados idénticos y cuantitativamente correctos.
- Las barreras de transición determinadas de forma teórica son 2-3 kcal mol<sup>-1</sup> superiores a la recomendada por la IUPAC. Sin embargo, dada la excitación vibracional y electrónica de parte de los radicales NH<sub>2</sub> que las técnicas experimentales no pueden discriminar y que la precisión máxima que se puede esperar de un método teórico es en cualquier caso superior a 1 kcal mol<sup>-1</sup>, nuestros resultados parecen razonablemente precisos.

## 9. LA REACCIÓN $H_2NO + O_3$

Ya hemos indicado en el apartado anterior que los productos de la reacción  $NH_2 + O_3$  no habían sido caracterizados experimentalmente y que había un amplio abanico de posibilidades (reacciones 8.8 a 8.11), además de la única vía de reacción que encontramos: la abstracción directa de un átomo de oxígeno para dar lugar a  $H_2NO$  (radical nitróxido) y  $O_2$ .

Esta posibilidad parece la más probable, si tenemos en cuenta las conclusiones ya argumentadas que Olszyna y Heicklen<sup>86</sup> extrajeron del estudio experimental de la reacción  $NH_3 + O_3$  y el hecho de que el mecanismo de la reacción del ozono con otros radicales más conocidos como el Cl, OH, NO y  $NO_2$  sea la abstracción de oxígeno por parte del radical.

Ahora bien, si la reacción (8.1) da lugar a  $H_2NO$ , ¿por qué cuando la concentración de ozono es elevada o cuando se deja progresar la reacción hasta el equilibrio, la velocidad de desaparición de pseudo-primer orden del  $NH_2$  se reduce? Este comportamiento puede verse claramente representado en la figura 9.1, reproducida del trabajo original llevado a cabo por Bulatov y colaboradores en 1980<sup>88</sup>. La disminución gradual de la velocidad de desaparición del  $NH_2$  se debe a que dicho radical es regenerado de algún modo en el sistema. Pero, ¿cómo sucede esto?

La reacción (8.10) podría dar lugar a radicales OH, que por reacción con el  $NH_3$  remanente en el dispositivo de medida experimental regenerarían el radical  $NH_2$ . Sin embargo, si así fuera, la velocidad de desaparición del  $NH_2$  no experimentaría ninguna variación independientemente de la presión parcial de ozono en el sistema, cuando esto sí ocurre.

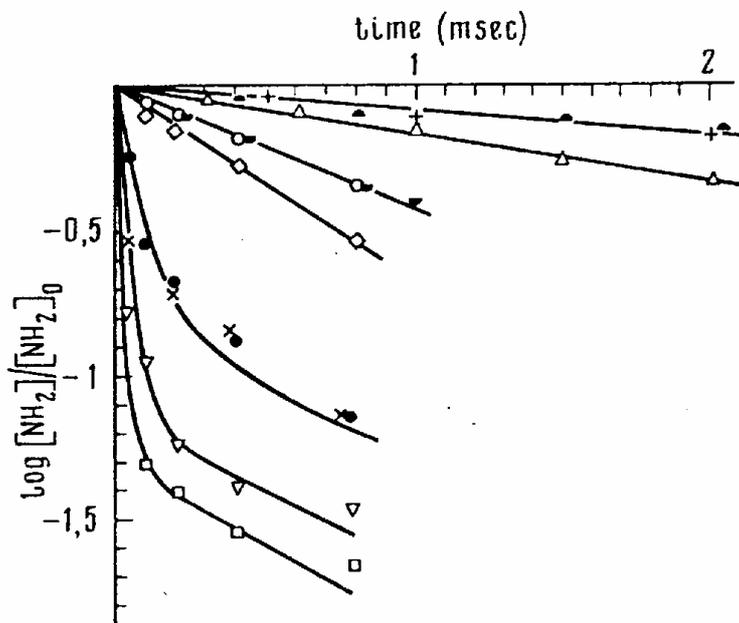
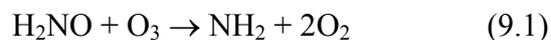
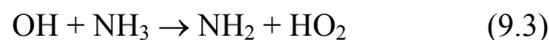
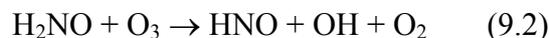


Figura 9.1: Decaimiento de la constante de pseudo-primer orden de la reacción  $NH_2 + O_3$  para presiones parciales de ozono crecientes de arriba hacia abajo (0.04, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 y 10 torr, respectivamente). La figura ha sido reproducida del trabajo original llevado a cabo por Bulatov y colaboradores<sup>88</sup>.

Es aquí donde entra el radical  $H_2NO$  (nitróxido). Si suponemos que la reacción (9.1) da lugar al radical nitróxido (como hicimos en el capítulo anterior), el retorno de los radicales  $NH_2$  al sistema puede explicarse por medio de las reacciones<sup>8</sup>:



<sup>8</sup> A Theoretical Ab Initio Study on the  $H_2NO + O_3$  Reaction, Julio Peiró-García, Víctor M. Ramírez-Ramírez e Ignacio Nebot-Gil, Journal of Computational Chemistry, 24, 2003, 1321-1327.



Por tanto, si podemos caracterizar desde el punto de vista teórico alguna de las reacciones (9.1) ó (9.2) y cerciorarnos de que es factible en términos cinéticos y termodinámicos, explicaríamos, por un lado, la desviación observada de la velocidad de desaparición del  $NH_2$  y, por el otro, que la reacción (8.1) da lugar mayoritariamente al radical  $H_2NO$ .

### **9.1. El radical $H_2NO$**

El estudio teórico de las reacciones del radical  $H_2NO$  ha sido llevado a cabo, en consonancia con los cálculos realizados en el apartado anterior, a nivel MP2 y QCISD con la base de Pople 6-311+G(d,p)<sup>h</sup>. En este caso no se ha recurrido a ninguna metodología de tipo multiconfiguracional debido a dos razones principalmente:

- 1) La imposibilidad de seleccionar un único espacio activo con la suficiente flexibilidad como para describir simultánea y correctamente todos los procesos de ruptura y formación de enlaces de las cuatro reacciones involucradas en el presente estudio.
- 2) El satisfactorio comportamiento de los métodos QCISD(T) y CCSD(T), con la posibilidad que ofrece el diagnóstico  $T_1$  de detectar cuándo la función de referencia UHF no es la más adecuada.

---

<sup>h</sup> No se han optimizado estructuras a nivel MP2/6-311+G(3df,2p) por dos razones: porque no aporta ninguna mejora sustancial, y porque el tamaño molecular mayor de este nuevo sistema implica tiempos de cálculo fuera de nuestras posibilidades.

En la tabla 9.1 se compilan las estructuras moleculares optimizadas, así como los modos normales de vibración de las moléculas de HNO y OH, las únicas que no intervenían en la reacción  $NH_2 + O_3$  y, por tanto, que no figuran en las tablas 8.1 y 8.2.

Tabla 9.1: Parámetros geométricos y modos normales de vibración del radical OH y de la molécula de HNO.

Parámetros <sup>a</sup>	UMP2 <sup>b</sup>	QCISD	Experimental <sup>c</sup>
	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)	
<b>HNO</b>			
$r(N-H)$	1.053	1.058	1.062
$r(N-O)$	1.220	1.207	1.221
$\angle(H-N-O)$	107.9	108.4	108.5
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	1504, 1583, 3039	1580, 1650, 2963	1501, 1565, 2684
<b>OH</b>			
$r(O-H)$	0.968	0.971	0.970
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3338.5	3776.0	3739.9

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos en grados.

<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel UMP2 han sido efectuadas teniendo en cuenta todos los electrones en la correlación (opción Full).

<sup>c</sup>Datos recopilados de las referencias<sup>107-109</sup>.

Como puede observarse, los resultados obtenidos resultan ser de una calidad notable, especialmente los calculados a nivel QCISD, con un error máximo de tan sólo 0.04 Å para las longitudes de enlace N-H y N-O correspondientes a la molécula de HNO.

Los cálculos MP2 y QCISD llevados a cabo en este trabajo no nos han revelado ninguna vía de reacción directa desde los reactivos  $H_2NO + O_3$  hasta los sistemas de productos  $NH_2 + 2O_2$  y  $HNO + OH + O_2$  correspondientes a las reacciones (9.1) y (9.2). Sin embargo, sí hemos encontrado un mecanismo

de reacción en dos etapas para ambas reacciones cuya primera etapa es común. Esta primera etapa de tránsito obligado para ambas reacciones es la reacción que da lugar al radical  $H_2NOO$ :



Este radical puede dar lugar posteriormente a los productos de las reacciones (9.1) y (9.2) por medio de los procesos unimoleculares:



Es decir, tenemos que, como en el caso de la reacción  $NH_2 + O_3$ , la primera etapa de la reacción entre el  $H_2NO$  y el ozono es una reacción de abstracción de oxígeno, aunque en esta ocasión sea por parte del radical nitróxido.

## **9.2. El mecanismo de reacción**

Como ya habíamos indicado anteriormente, nos centraremos casi exclusivamente en cálculos efectuados a nivel QCISD(T), debido a la dificultad que supone la elección de un espacio activo consistente con todos los puntos estacionarios involucrados en las reacciones (8.1) y (9.4) a (9.6).

Tal como sucedía en el caso de la reacción (8.1), la interacción que se establece entre el radical  $H_2NO$  y el ozono viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de esta última molécula. Estamos por tanto frente a una reacción de abstracción de oxígeno, equivalente a las reacciones que tienen lugar entre la molécula de ozono y otros radicales más conocidos como el  $NH_2$ ,  $Cl$ ,  $NO$ ,  $OH$  y  $NO_2$ .

El mecanismo de la reacción  $H_2NO + O_3$ , de forma análoga al de la reacción (8.1), muestra un mecanismo directo a nivel QCISD, pero en dos etapas a nivel MP2 (ver figura 9.2, en donde se representa también la SEP obtenida a nivel MP2).

Del mismo modo que ya argumentamos para la reacción  $NH_2 + O_3$ , tomando como referencia los cálculos CASSCF, el mecanismo de esta reacción debe considerarse un mecanismo directo en el que el intermedio A puede interpretarse como una consecuencia de la degeneración que introduce el ozono en el sistema y que el método MP2 se muestra incapaz de resolver.

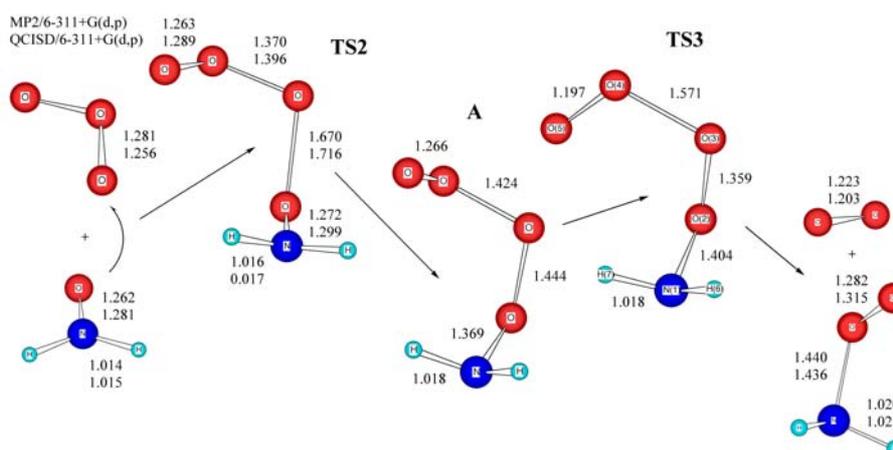


Figura 9.2: Principales parámetros geométricos de todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (9.4). Longitudes de enlace en Å.

La existencia del radical de tipo peroxídico  $H_2NOO$  al que da lugar la reacción (9.4) fue propuesta previamente por Hack y colaboradores<sup>83</sup> en

1982, a raíz de la disminución de la velocidad de la reacción  $NH_2 + O_2$  que se observaba al incrementar la temperatura del sistema.

La reacción (9.4) da lugar al radical  $H_2NOO$ ; ahora bien, ¿cómo se regeneran los radicales  $NH_2$  en el sistema? La forma más sencilla implica la disociación del radical  $H_2NOO$  por medio de la ruptura del enlace N-O, a través del estado de transición denominado TS4 que viene representado en la figura 9.3.

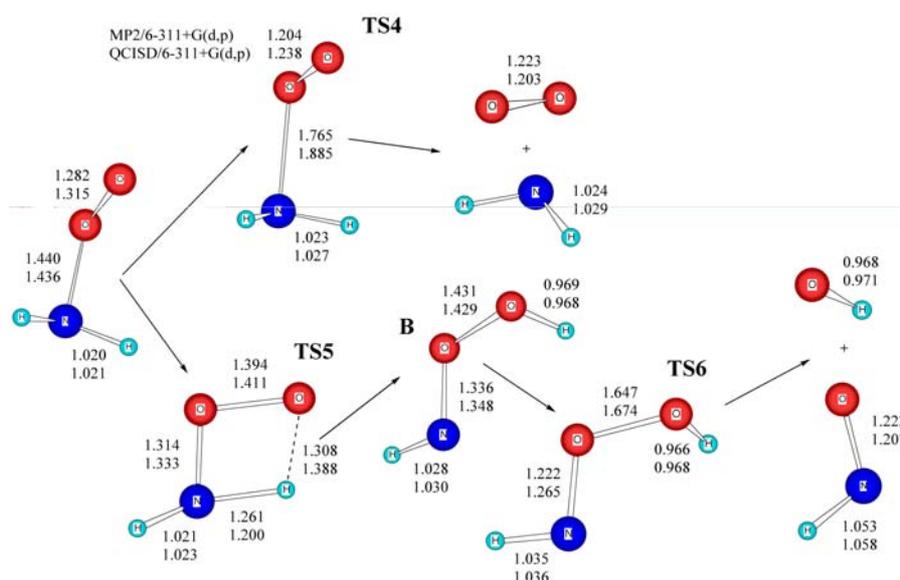


Figura 9.3: Principales parámetros geométricos de todos los puntos estacionarios correspondientes a las reacciones (9.5) y (9.6). Las longitudes de enlace se dan en Å.

Dicho estado de transición ha sido caracterizado tanto a nivel MP2 como QCISD aunque, como puede observarse en la tabla 9.2, las frecuencias

imaginarias de vibración correspondientes al vector de transición puedan diferir sensiblemente en función de la metodología empleada.

Tabla 9.2: Frecuencias de vibración de todos los puntos estacionarios involucrados en las reacciones (9.4) a (9.6).

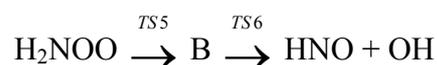
<b>Estructura</b>	<b>Frecuencias de vibración (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>TS2</b>	
MP2 <sup>a</sup>	828i, 75, 138, 344, 435, 580, 688, 727, 1148, 1260, 1350, 1361, 1708, 3498, 3650
<b>H<sub>2</sub>NOO</b>	
QCISD	150, 563, 843, 1066, 1247, 1327, 1650, 3464, 3563
MP2	146, 580, 840, 1211, 1251, 1312, 1636, 3476, 3587
<b>TS4</b>	
QCISD	583i, 89, 368, 815, 956, 1299, 1509, 3408, 3511
MP2	1068i, 82, 428, 945, 1076, 1507, 1592, 3461, 3578
<b>B</b>	
QCISD	132, 519, 563, 876, 1102, 1421, 1480, 3410, 3785
MP2	136, 555, 575, 957, 1156, 1401, 1468, 3456, 3787
<b>TS5</b>	
QCISD	2436i, 562, 807, 955, 1019, 1333, 1718, 2241, 3497
MP2	2605i, 637, 789, 966, 1051, 1435, 1615, 2257, 3523
<b>TS6</b>	
QCISD	795i, 178, 460, 689, 1094, 1183, 1445, 3302, 3812
MP2	1222i, 90, 483, 744, 1109, 1123, 1472, 3316, 3857

<sup>a</sup>El estado de transición TS2 no se ha caracterizado a nivel QCISD debido al elevado coste computacional de este cálculo, que lo deja fuera de la capacidad de las mejores máquinas de que disponíamos a finales de 2002. Todos los cálculos han sido realizados con la base 6-311+G(d,p).

La diferencia existente es debida a la mayor proporción de energía de correlación electrónica que introduce el método QCISD respecto al MP2, lo que se traduce en estructuras en las que la longitud del enlace que determina la interacción de un radical con otra molécula sea significativamente más larga. Esto, del mismo modo a como ocurre con la reacción (9.5), condiciona

que las frecuencias imaginarias correspondientes al vector de transición de los estados de transición TS5 y TS6 de la reacción (9.6), sean también menores en valor absoluto a nivel QCISD.

La otra vía de regenerar radicales  $NH_2$  en el sistema era la reacción (9.6). El mecanismo de esta reacción procede en dos etapas, esta vez tanto a nivel MP2 como QCISD. Esto implica dos estados de transición (TS5 y TS6), separados por un intermedio de estructura  $HNOOH$  que hemos denominado B, tal como puede verse en la representación idealizada que se puede hacer de esta reacción:



La frecuencia imaginaria QCISD correspondiente a la coordenada de reacción del primero de los estados de transición ( $2436\text{ cm}^{-1}$ ), implica la transferencia interna de un átomo de hidrógeno desde el átomo de nitrógeno al átomo de oxígeno terminal del radical  $H_2NOO$ . Seguidamente, el mínimo B obtenido ( $HNOOH$ ), se disocia a través del estado de transición TS6 dando lugar a los productos finales  $HNO$  y  $OH$ . El radical hidroxilo formado de esta manera sería el que, por reacción con el  $NH_3$  remanente en el sistema, regeneraría los radicales  $NH_2$  tal como se observa experimentalmente.

Las dos reacciones (9.4) y (9.5) son posibles desde un punto de vista teórico. Ahora bien, ¿predomina alguna de ellas? ¿Tienen lugar simultáneamente? ¿Son posibles desde el punto de vista cinético? Para responder a esta pregunta, como se hizo para la reacción (8.1), se han realizado cálculos puntuales sobre las geometrías MP2 y QCISD a los siguientes niveles de cálculo:

- QCISD(T)/6-311+G(d,p)//MP2/6-311+G(d,p)
- QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//MP2/6-311+G(d,p)
- CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//QCISD/6-311+G(d,p)
- Gaussian-3 (G3)

La utilización de métodos monorreferenciales como el QCISD(T), que ha demostrado su solvencia cuando el valor del diagnóstico  $T_1$  para un sistema de capa abierta está entorno a 0.045, nos permitirá comparar la reacción precursora (8.1) con las reacciones subsiguientes (9.4) a (9.6). La razón de utilizar estos métodos reside en el hecho de que dicha comparación no puede realizarse tan fácilmente por medio de una metodología de tipo CAS, ya que no es trivial seleccionar un espacio activo consistente simultáneamente para sistemas de tamaño molecular distinto como son el  $NH_2 + O_3$  (reacción 8.1) y el  $H_2NO + O_3$  (reacciones 9.4 a 9.6).

Ya indicamos en el capítulo anterior que aunque la IUPAC recomienda una energía de activación de  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  para la reacción (8.1), cabe esperar que los valores calculados de forma teórica sean mayores debido a dos causas principalmente:

- 1) Desde el punto de vista teórico nos basamos en la velocidad de reacción del radical  $NH_2$  en su estado vibracional fundamental  $1^2B_1$  ( $v=0$ ), obviando la aceleración que causan los radicales  $NH_2$  sintetizados en un nivel vibracional excitado.

- 2) Tampoco se tiene en cuenta la aceleración causada por la presencia de un 5% de los radicales  $NH_2$  sintetizados que están en el estado electrónico excitado  $^2A_1$ .

De la misma forma que obtuvimos barreras energéticas de transición para la reacción (8.1) sobreestimadas +2 ó +3 kcal mol<sup>-1</sup>, cabe pues esperar un comportamiento similar para las reacciones subsiguientes (9.4) a (9.6), lo que no debe impedir determinar cuál de ellas predomina.

Como puede observarse en la tabla 9.3, en la que se agrupan los parámetros energéticos calculados para las reacciones (8.1) y (9.4) a (9.6), aunque la energía de activación correspondiente a la reacción precursora (9.4) es pequeña, se trata de una reacción más lenta que la reacción (8.1), lo que explicaría que sólo sería importante en presencia de un exceso suficiente de ozono.

En cualquier caso, la reacción (9.4) sigue siendo un ejemplo ilustrativo de una reacción rápida, lo que explica el hecho de que efectivamente se observe una curvatura en las representaciones del  $\ln([NH_2]_t/[NH_2]_0)$  frente al tiempo en condiciones de equilibrio termodinámico o cuando las presiones parciales de ozono en el sistema son elevadas, como ocurre en la figura 9.1 para presiones parciales superiores a 1.0 torr.

De las dos reacciones subsiguientes del radical  $H_2NOO$ , como podemos observar en la tabla 9.3, predomina netamente la reacción (9.5). En consecuencia, podemos afirmar que los radicales  $NH_2$  se regeneran en el sistema por medio de la reacción (9.1), que en realidad parece ser una reacción en dos etapas: reacciones (9.4) y (9.5):



Tabla 9.3: Entalpías de reacción, barreras de transición y energías de estabilización calculadas para las reacciones (8.1) y (9.3) a (9.5).

Método de cálculo	Energías relativas (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>			
Reacción (8.1)	$\Delta H_1$	$\Delta E_{TS1}$		
QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//BS1 <sup>b</sup>	-64.8	5.1		
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	-66.1	6.5		
Reacción (9.4)	$\Delta H_3$	$\Delta E_{TS2}$	$\Delta E_A$	$\Delta E_{TS3}$
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS1	-18.4	11.9	11.1	5.1
QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//BS1	-17.8	11.4		
G3	-11.5	12.0		
Reacción (9.5)	$\Delta H_4$	$\Delta E_{TS4}$		
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS1	0.6	8.6		
QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//BS1	1.4	8.3		
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	1.2	9.4		
G3	7.4	9.4		
Reacción (9.6)	$\Delta H_5$	$\Delta E_{TS5}$	$\Delta E_B$	$\Delta E_{TS6}$
MP2(Full)/ 6-311+G(d,p)	-13.7	30.2	-1.2	29.1
PMP2(Full)/ 6-311+G(d,p)	-12.9	29.2	-1.1	14.3
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS1	-9.8	33.9	1.0	8.3
QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//BS1	-7.3	34.1	1.1	8.8
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	-9.1	31.5	1.3	6.6
G3	-3.4	30.2	1.4	9.8

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla incluyen la corrección de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1, BS2 y BS3 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD/6-311+G(d,p).

Con el fin de resumir gráficamente los resultados obtenidos, en la figura 9.4 se representa el perfil energético de todas las reacciones estudiadas hasta el momento a nivel QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//MP2/6-311+G(d,p).

En la tabla 9.3, por último, hemos querido destacar (en sombreado), el hecho de que los resultados QCISD y MP2 coincidan para la primera etapa de la reacción (9.6), precisamente en la única reacción en la que no se observa contaminación de espín apreciable y en la que los valores del diagnóstico  $T_1$  calculado son considerablemente más bajos que los obtenidos para las reacciones (8.1), (9.4) y (9.5).

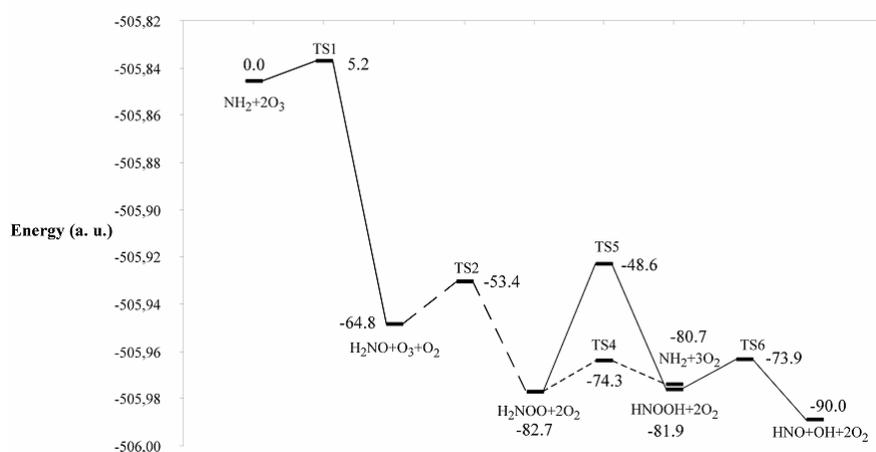


Figura 9.4: Perfil de energías QCISD(T) para las reacciones (8.1) y (9.4) a (9.6). Los puntos de llegada de las reacciones (8.1) y (9.4) se han tomado como los puntos de partida de las reacciones (9.4) y (9.5) y (9.6) respectivamente.

En cuanto a las entalpías correspondientes a las reacciones (9.1) y (9.2), en la bibliografía no se encuentra más que una “estimación” empírica propuesta por Patrick y Golden<sup>90</sup> en 1984 que proporciona valores de  $-30.6$  y  $-43.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, algo alejados de los valores calculados en este trabajo: de  $-4.1$  y  $-14.3$  kcal mol<sup>-1</sup> a nivel QCISD(T)/6-311+G(2d,2p)//MP2/6-311+G(d,p). Tal y como destacamos en el capítulo anterior, y a tenor de la capacidad del

método QCISD(T) contrastada en los sistemas químicos análogos de los artículos III al VI, nuestra estimación puede considerarse no obstante suficientemente precisa.

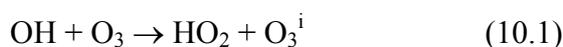
### **9.3. Conclusiones**

Los cálculos *ab initio* efectuados en este trabajo nos han conducido a explicar razonablemente todas las observaciones experimentales observadas a cerca de la cinética del sistema  $NH_2 + O_3$ . De las dos reacciones propuestas del  $H_2NO$  capaces de racionalizar el retorno de radicales  $NH_2$  que se produce en el sistema, hemos mostrado cómo desde el punto de vista cinético prevalece la reacción (9.1), probablemente debido a que la reacción (9.2) implica un mecanismo mucho más sofisticado, con la isomerización del intermedio  $H_2NOO$  al aducto  $HNOOH$ , a través del estado de transición adicional denominado TS5.

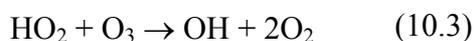
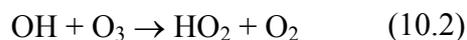
Los resultados obtenidos sugieren, en consecuencia, la posibilidad de que en el mecanismo de reacción intervenga el intermedio  $H_2NOO$ , cuya existencia ya había sido postulada por Hack y colaboradores<sup>83</sup> con el fin de explicar la disminución que observaron de la constante de velocidad de la reacción  $NH_2 + O_2$  con el incremento de la temperatura.

## 10. LA REACCIÓN OH + O<sub>3</sub> → HO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

La reacción entre el radical hidroxilo y el ozono (10.1), condiciona la concentración de muchos gases traza determinantes en la química de la estratosfera.



Esta reacción es particularmente significativa en la baja estratosfera, por debajo de los primeros 25 kilómetros de altitud, debido a que es capaz de destruir ozono de forma catalítica sin la necesidad de la presencia de oxígeno atómico, a diferencia de lo que ocurre con otros ciclos catalíticos que implican a los óxidos de nitrógeno<sup>110</sup> y especies con cloro<sup>6,111</sup>.



Las implicaciones adversas de este ciclo en la química estratosférica fueron puestas de manifiesto por primera vez por Hampson<sup>112</sup> y Hunt<sup>113</sup> a mediados de la década de los 60. Debido a estas importantes implicaciones, a lo largo de los últimos años se han venido publicando un número considerable de estudios cinéticos que se centran en esta reacción<sup>114-122</sup>. A diferencia de lo que ocurre con la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, todos estos trabajos

---

<sup>i</sup> Ab Initio Study on the Mechanism of the Atmospheric Reaction OH + O<sub>3</sub> → HO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, Julio Peiró-García e Ignacio Nebot-Gil, ChemPhysChem, 4, 2003, 843-847.

concuerdan bastante bien, proporcionando constantes de velocidad que oscilan en el estrecho intervalo de:  $(5.3 - 8.0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y energías de activación entre 1.77 y 1.90 kcal mol<sup>-1</sup>.

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura  $[k = 1.9 \cdot 10^{-12} \exp(-1000/T)]$  recomendada por la IUPAC<sup>123</sup>, se obtiene promediando los valores obtenidos por Anderson y Kaufman<sup>114</sup>, Ravishankara y colaboradores<sup>116</sup> y Smith y colaboradores<sup>118</sup>.

Como en el caso de la reacción isoelectrónica NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, el estudio *ab initio* de la reacción (10.1) ha sido llevado a cabo a nivel MP2 y QCISD.

## 10.1. Reactivos y productos

En cuanto a los reactivos y productos de la reacción OH + O<sub>3</sub>, sólo el radical HO<sub>2</sub> no había sido optimizado hasta ahora y los resultados obtenidos, a tenor de lo que puede observarse en la tabla 10.1, son francamente precisos, especialmente a nivel QCISD, que nos proporciona unas desviaciones máximas de tan sólo 0.004 Å y 0.4°.

Tabla 10.1: Parámetros geométricos del radical HO<sub>2</sub>.

Parámetros <sup>a</sup>	UMP2 <sup>b</sup>		QCISD	Exp. <sup>c</sup>
	6-311+G(d,p)	6-311+G(3df,2p)	6-311+G(d,p)	
<b>HO<sub>2</sub></b>				
<i>r</i> (O-H)	0.972	0.971	0.971	0.971
<i>r</i> (O-O)	1.310	1.303	1.335	1.331
∠(H-O-O)	105.3	105.1	104.7	104.3

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos en grados.

<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel UMP2 han sido efectuadas con la opción Full.

<sup>c</sup>Datos recopilados de las referencia<sup>124</sup>.

Como puede verse también en dicha tabla, el método MP2 correlaciona peor la distancia O-O, para la que nos proporciona una longitud de enlace con una desviación máxima de 0.032 Å.

## **10.2. El mecanismo de reacción**

La interacción que se establece entre el radical OH y la molécula de ozono, como ocurre en el sistema isoelectrónico NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono. También, como en el caso anterior, nos encontramos ante un mecanismo de abstracción de oxígeno por parte del radical, que procede en una sola etapa a nivel QCISD y en dos etapas a nivel MP2. Esta contradicción nos lleva a pensar de nuevo que la correlación no dinámica del sistema es lo suficientemente importante como para que el método MP2 no pueda resolverlo satisfactoriamente. Ahora bien, ¿hasta qué punto el método QCISD proporciona resultados satisfactorios?

En el caso de la reacción (8.1), los resultados que predecía el método QCISD eran aparentemente correctos, tal y como constatamos comparándolos con los obtenidos por medio de las metodologías multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2. Sin embargo, la escasez de estudios experimentales no nos permitió contrastar de forma más fidedigna los resultados obtenidos.

Ésta es la razón primordial por la que se ha elegido la reacción (10.1); porque ha sido extensamente estudiada desde el punto de vista experimental, a diferencia de lo que ocurre con las reacciones NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>NO + O<sub>3</sub>. Esto nos permite disponer de valores muy fiables de la energía de activación, así

como de la entalpía de reacción, con los que contrastar los valores calculados de forma teórica.

El mecanismo de reacción observado es análogo al de la reacción isoelectrónica  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ , tal como queda representado en la figura 10.1.

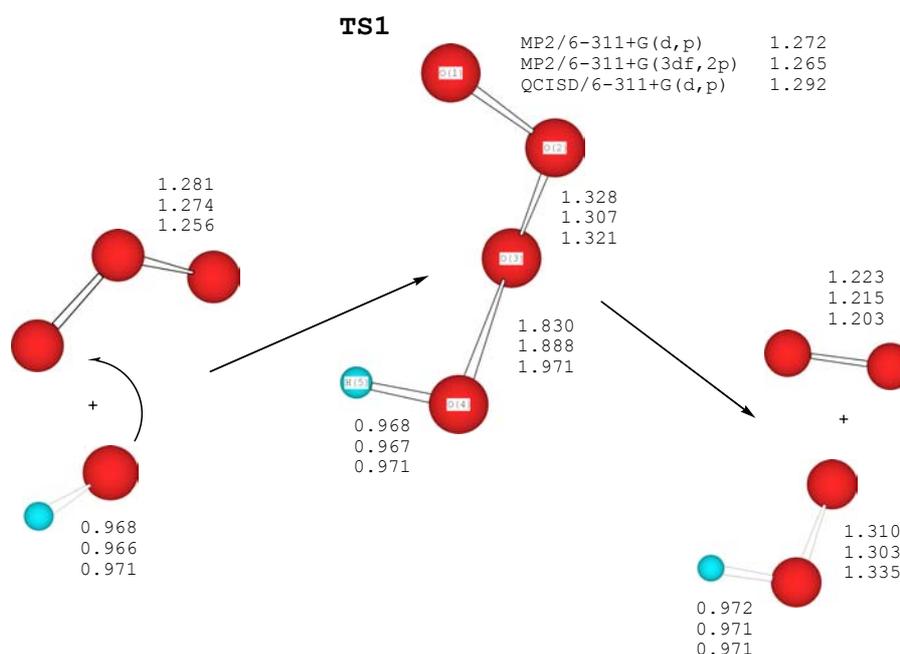


Figura 10.1: Principales parámetros geométricos de todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (10.1). Longitudes de enlace en Å.

La reacción (10.1), por tanto, procede a través de un único estado de transición, denominado, en analogía a las reacciones (8.1) y (9.4), también TS1. Dicho estado de transición pertenece al grupo puntual de simetría  $C_1$  y, como puede observarse en la figura 10.1, presenta muy pocas variaciones estructurales respecto a los reactivos  $\text{OH}$  y  $\text{O}_3$ , lo que implica que se trata

también de una reacción exotérmica, de acuerdo con el principio de Hammond<sup>101</sup>.

Las frecuencias imaginarias correspondientes a la coordenada de reacción son de 457i y 348i cm<sup>-1</sup> a nivel MP2 y QCISD con la base 6-311+G(d,p). El vector de transición asociado al estado de transición TS1 es totalmente análogo al obtenido para el TS1 correspondiente en este caso a la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>.

De igual modo, la contaminación de espín,  $\langle S^2 \rangle = 0.809$  a nivel MP2/6-311+G(d,p), queda muy lejos de los valores de referencia dados por Cremer y colaboradores<sup>64</sup>, lo que nos conduce a pensar que métodos como el CCSD(T) o el QCISD(T) pueden proporcionar resultados más que razonables.

### **10.3. Entalpía de reacción y energía de activación**

Estas magnitudes, cuyos resultados se resumen en la tabla 10.2, han sido calculadas a los siguientes niveles de teoría:

- QCISD(T)/6-311+G(d,p)
- QCISD(TQ)/6-311+G(d,p)
- CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)

#### **10.3.1. Energía de activación**

Como podemos ver en la tabla 10.2, estamos ante un sistema con una componente multiconfiguracional importante que el método MP2 no puede resolver correctamente, por lo que a este nivel de cálculo se obtienen barreras de transición exageradamente altas, en torno a las 39 kcal mol<sup>-1</sup>. La

proyección de espín (PMP2) o el método MP4, con valores de 21.6 y 27.9 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente, tampoco mejoran sustancialmente los resultados, demasiado alejados del valor recomendado por la IUPAC<sup>123</sup> (2.0 kcal mol<sup>-1</sup>) o de los determinados por medio de los diferentes estudios experimentales efectuados hasta la fecha sobre el sistema reactivo OH + O<sub>3</sub> (1.7 a 1.9 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>114,116,118</sup>.

Tabla 10.2: Entalpía de reacción y barreras energéticas calculadas para los estados de transición TS1 y TS2 y el intermedio Int correspondientes a la reacción (10.1).

Método de cálculo <sup>a,b</sup>	$\Delta H_r$	$\Delta E_{TS1}$	$\Delta E_{Int}$	$\Delta E_{TS2}$
MP2/6-311+G(d,p)	-33.16	39.32	1.15	10.97
MP2/6-311+G(3df,2p)	-31.09	39.45	-3.83	6.73
PMP2/6-311+G(3df,2p)	-36.43	21.62	-5.81	-12.01
QCISD/6-311+G(d,p)	-52.48	-2.96		
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS3	-42.35	5.11		
QCISD(TQ)/6-311+G(d,p)//BS3	-43.71			
MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)//BS2	-34.91	27.92	-3.89	2.98
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS1	-45.34	-0.26	-22.47	-27.79
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	-44.98	2.16	-22.14	-27.29
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS3	-43.68	4.70		
CCSD(Full,T)/6-311G(3df,2p)//BS3	-44.39	4.84		

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla, dadas en kcal mol<sup>-1</sup> incluyen las correcciones de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1, BS2 y BS3 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD/6-311+G(d,p).

Los cálculos basados en la teoría de Clusters Acoplados (CC), sin embargo, proporcionan resultados que están dentro del orden de los valores determinados de forma experimental. De hecho, los diferentes cálculos QCISD(T) o CCSD(T) llevados a cabo predicen valores situados en el

estrecho rango de 2.16 a 5.11 kcal mol<sup>-1</sup>. Es decir, tenemos un perfil de reacción como el que se representa en la figura 10.2.

Sólo el resultado CCSD(T)/6-311G(3df,2p) basado en la estructura optimizada al nivel de cálculo más bajo empleado en este trabajo, la MP2/6-311+G(d,p), proporciona un resultado sustancialmente alejado de los demás: (-0.26 kcal mol<sup>-1</sup>). Este valor, aparentemente sin sentido “cinético-químico”, puede racionalizarse si analizamos detalladamente la geometría del estado de transición TS1 de la reacción (10.1) optimizada a los diferentes niveles de cálculo empleados.

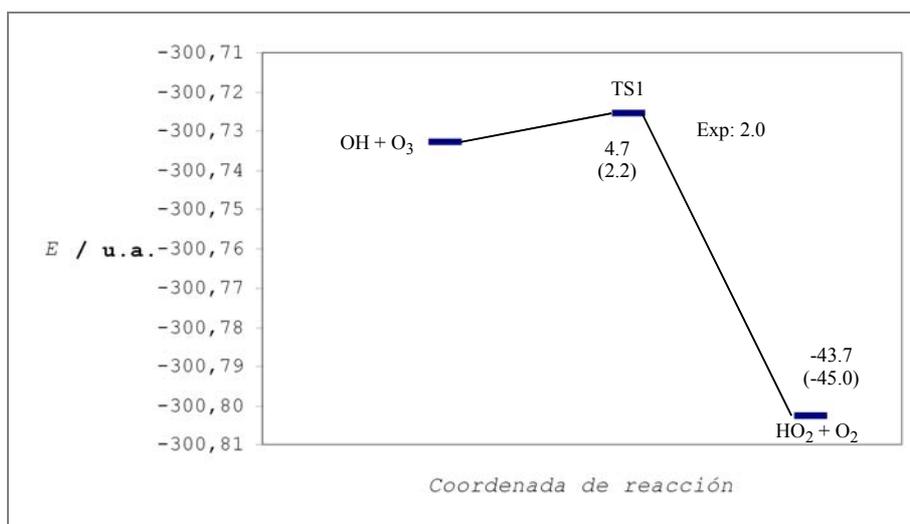


Figura 10.2: Perfil de energía potencial CCSD(T)/6-311G(3df,2p) sobre geometrías optimizadas a nivel QCISD/6-311+G(d,p) para la reacción (10.1). La ZPC (Zero Point Correction) y la corrección térmica a 298.15 K se hallan incluidas.

Como podemos ver en la figura 10.1, las longitudes de los enlaces O(1)-O(2), O(2)-O(3) y O(4)-H(5) correspondientes al estado de transición TS1,

así como las correspondientes a los reactivos de partida OH y ozono, no difieren en más de  $\pm 0.03$  Å, independientemente del nivel de cálculo empleado, lo que supondría que las superficies de energía potencial calculadas a nivel MP2 y CCSD(T) a lo largo de la coordenada de reacción serían aproximadamente equivalentes desde un punto de vista topológico, o lo que es lo mismo, que únicamente diferirían en una transición vertical que en poco o nada afectaría las energías relativas que se calculasen. Este fenómeno es independiente del método con el que se optimizan las estructuras y del método con el que se calculan las energías. Sin embargo, esta analogía de tipo topológico no se cumple exactamente para la geometría optimizada al nivel de cálculo más bajo MP2/6-311+G(d,p), para la cual la distancia de enlace correspondiente al vector de transición difiere en más de  $\pm 0.14$  Å respecto a la estructura optimizada a nivel QCISD con la misma base de orbitales atómicos, y en  $\pm 0.08$  Å respecto a la estructura optimizada por medio de la misma metodología pero con la base más flexible 6-311+G(3df,2p).

Es decir, la geometría optimizada a nivel MP2/6-311+G(d,p) se encuentra sensiblemente desplazada hacia la región de la superficie de energía potencial correspondiente a los productos, lo que hace que al calcular la barrera de transición CCSD(T) con dicha estructura, obtengamos una energía de activación negativa, que es ficticia

Se trata éste de un caso representativo similar al descrito e ilustrado en el capítulo 8 y en la figura 8.2 de la presente tesis. No obstante, también hay que tener en cuenta que, al basarnos en geometrías MP2, estamos introduciendo la ZPC correspondiente al ozono optimizado a dicho nivel de

cálculo, lo que implica introducir el error correspondiente al modo normal de vibración  $b_2$ , de aproximadamente  $-1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Como indicamos en el capítulo anterior, la IUPAC recomienda también la misma energía de activación ( $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) para la reacción isoelectrónica  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ . Sin embargo, los estudios experimentales llevados a cabo tanto por Back y Yokota<sup>106</sup> como por Hack y colaboradores<sup>89</sup>, demuestran que la reactividad de los radicales  $\text{NH}_2$  con ozono es sensiblemente inferior comparada con los radicales OH. Es más, los intervalos de medidas de la energía de activación publicados para cada una de las reacciones, aunque se solapan en parte ( $1.4 - 2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  para la reacción  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$  y  $1.7 - 1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  para la reacción  $\text{OH} + \text{O}_3$ ), parecen indicar una velocidad de reacción mayor para la reacción  $\text{OH} + \text{O}_3$ .

Ya sabemos que, debido a diversos factores, como la dificultad de sintetizar radicales OH o  $\text{NH}_2$  en su nivel vibracional más bajo ( $v=0$ ) y en su estado fundamental al 100%, las energías de activación calculadas pueden estar sobreestimadas hasta 2 ó 3  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Pero, ¿hasta qué punto los resultados aportados por la química cuántica pueden describir o racionalizar de forma adecuada la reactividad comparada de las reacciones (8.1) y (10.1)? Es decir, ¿hasta dónde los métodos utilizados en esta tesis son capaces de predecir cuál de estas dos reacciones es más rápida?

Con el fin de responder a estas preguntas, representaremos en la tabla 10.3 las barreras de transición calculadas indistintamente por medio de las metodologías QCISD(T) y CCSD(T) para ambas reacciones. Exceptuaremos tan sólo la calculada por medio de la estructura optimizada al nivel más bajo de cálculo empleado aquí (la MP2/6-311+G\*\*), por no ser de la calidad suficiente, tal y como ya hemos discutido anteriormente.

La conclusión que podemos extraer a tenor de la tabla 10.3 parece evidente: tanto el método QCISD(T) como el CCSD(T) indican que la reacción OH + O<sub>3</sub> es más rápida que su análoga isoelectrónica NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, independientemente del nivel de cálculo empleado. Si además nos centramos únicamente en los cálculos efectuados sobre estructuras optimizadas a nivel QCISD, al margen del nivel de cálculo alcanzado durante el cálculo puntual de la energía electrónica, las diferencias entre ambas reacciones oscilan en el intervalo de 1.23 a 1.35 kcal mol<sup>-1</sup> a favor de la reacción OH + O<sub>3</sub>.

Tabla 10.3: Energías de activación calculadas para las reacciones isoelectrónicas NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub> a diferentes niveles de teoría.

Nivel de cálculo <sup>a</sup>	NH <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	OH + O <sub>3</sub>
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS3 <sup>b</sup>	6.46	5.11
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	4.71	2.16
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS3	5.93	4.70
CCSD(Full,T)/6-311G(3df,2p)//BS3	6.10	4.84

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla, dadas en kcal mol<sup>-1</sup>, incluyen la ZPC y la corrección termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS2 y BS3 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-311+G(3df,2p) y QCISD/6-311+G(d,p).

Hasta aquí, por tanto, tenemos que los resultados obtenidos concuerdan razonablemente bien; por una parte, con los obtenidos por Back y Yokota<sup>106</sup> y Hack y colaboradores<sup>89</sup> en cuanto a la reactividad comparada entre las reacciones (8.1) y (10.1); y por la otra, con los estudios experimentales realizados sobre el sistema OH + O<sub>3</sub>, que proporcionan energías de activación tan sólo 2 – 3 kcal mol<sup>-1</sup> por debajo de nuestras predicciones.

### **10.3.2. Entalpía de reacción**

A diferencia de lo que ocurría con la reacción  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ , para la cual no se han podido determinar experimentalmente ni los productos ni la entalpía de reacción, en el caso particular del sistema  $\text{OH} + \text{O}_3$  sí que se conocen. Así, los productos de la reacción (10.1),  $\text{HO}_2 + \text{O}_2$ , nos reafirman en la hipótesis inicial de que el mecanismo de reacción más probable para la reacción genérica  $\text{X} + \text{O}_3$  da lugar a los productos  $\text{XO} + \text{O}_2$  a través de una abstracción de oxígeno por parte del radical X en una única etapa, e independientemente de que el radical obtenido XO pueda o no seguir evolucionando por sí mismo, ya sea por reacción con ozono o con otros compuestos presentes en la atmósfera.

La entalpía de reacción recomendada por la IUPAC<sup>123</sup> para esta reacción (aproximadamente  $-40 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), está en consonancia con los resultados teóricos calculados que figuran en la tabla 10.2, lo que pone de manifiesto la eficacia de los métodos de Clusters Acoplados a la hora de determinar la entalpía de reacción del tipo de sistemas reactivos estudiados en la presente tesis.

Como puede observarse en la tabla 10.2, nuestra mejor estimación de la entalpía de reacción, de  $-43.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , obtenida a nivel QCISD(TQ), concuerda perfectamente con la última medida experimental llevada a cabo sobre la reacción (10.1) por Zahniser y Howard<sup>117</sup> ( $-43 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) en 1980.

### **10.3.3. El diagnóstico $T_1$**

Por último, nos queda cerciorarnos de hasta qué punto las especies involucradas en el mecanismo de la reacción (10.1) están o no bien descritas por medio de una función Coupled Cluster basada en una función de

referencia de tipo UHF. Con tal fin, como se hizo previamente con el sistema NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, se ha calculado el valor del diagnóstico  $T_1$  para cada uno de los puntos estacionarios presentes en la superficie de energía potencial. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.4.

Tabla 10.4: Valores del diagnóstico  $T_1$  para todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (10.1).

Estructura	CCSD/6-311G(3df,2p)	
	MP2/6-311+G(3df,2p)	QCISD/6-311+G(d,p)
OH	0.0066	0.0067
O <sub>3</sub>	0.0272	0.0256
<b>TS1</b>	0.0481	0.0475
HO <sub>2</sub>	0.0265	0.0286
O <sub>2</sub>	0.0147	0.0144

La comparación de la presente tabla con la tabla 8.4, en la que figuran estos mismos resultados para la reacción isoelectrónica NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, refleja que los valores del diagnóstico  $T_1$  calculados para el estado de transición TS1 de la reacción (10.1) son prácticamente idénticos y que se encuentran en la línea de los sugeridos por Jayatilaka y Lee<sup>55</sup> como valores de referencia, a partir de los cuales la función de orden cero UHF (capa abierta) deja de ser una buena referencia para un sistema dado.

## 10.4. Conclusiones

La principal conclusión que podemos extraer del estudio teórico *ab initio* de la reacción (10.1) es, básicamente, que los métodos QCISD(T) y CCSD(T)

basados en una función de onda de referencia de capa abierta UHF, proporcionan resultados precisos, a pesar de las dificultades intrínsecas del sistema OH + O<sub>3</sub>.

Un análisis más crítico de los valores numéricos obtenidos, sin embargo, nos sugiere que, aunque los resultados CCSD(T)//MP2 concuerdan razonablemente bien con los datos experimentales, el error introducido en la corrección de punto cero (ZPC, Zero Point Correction) por la deficiente estimación del modo normal de vibración  $\nu_2$  de la molécula de ozono a nivel MP2, hace de los resultados CCSD(T) basados en estructuras QCISD la metodología idónea a seguir en este tipo de sistemas.

De forma más esquemática podemos concluir, además:

- El mecanismo de reacción es una abstracción de oxígeno por parte del radical hidroxilo en una única etapa.
- La interacción que se establece entre el radical OH y el ozono (TS1), como en el caso de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, viene determinado por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono.
- La estructura del estado de transición TS1 es casi idéntica, independientemente de la metodología empleada. Sólo al nivel más bajo de teoría, MP2/6-311+G(d,p), las diferencias son apreciables.
- El método MP2, sin embargo, no modeliza correctamente el resto de la superficie de energía potencial. Como consecuencia de esto, aparecen un intermedio de reacción [HO<sub>4</sub>] (Int) y un segundo estado de transición (TS2).

- Los métodos Coupled Cluster basados en una función de referencia UHF predicen resultados cualitativa y cuantitativamente correctos.
- Las barreras de transición calculadas resultan ser 2-3 kcal mol<sup>-1</sup> superiores a las determinadas de forma experimental. Sin embargo, dada la excitación vibracional y electrónica más que probable de parte de los radicales OH que las técnicas experimentales no pueden discriminar y que la precisión máxima que se puede esperar de un método teórico es en cualquier caso superior a 1 kcal mol<sup>-1</sup>, nuestros resultados parecen razonablemente precisos.
- La entalpía de reacción calculada concuerda perfectamente con las últimas mediciones efectuadas sobre esta magnitud por Zahniser y Howard en 1980<sup>117</sup>.

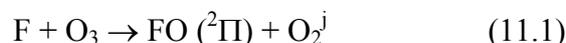
## 11. LA REACCIÓN $F + O_3 \rightarrow FO + O_2$

Desde que Molina y Rowland<sup>6</sup> pusieron de manifiesto en su famoso artículo de 1974 publicado en la revista Nature la relevancia que poseen los átomos de cloro provenientes de los CFCs en la destrucción catalítica de la capa de ozono estratosférico, también el resto de los halógenos y sus correspondientes óxidos han suscitado un gran interés en el campo de la química atmosférica. Debido a ello, no nos debe extrañar la destacable cantidad de trabajos experimentales que se han realizado hasta la fecha y que se centran en la cinética de las reacciones de los halógenos y sus correspondientes óxidos con ozono<sup>125-131</sup>.

Además de estos estudios cinéticos, gran parte del esfuerzo científico realizado se ha centrado también en el conocimiento de los intermedios de reacción de vida media suficientemente larga correspondientes a estas reacciones, como el ClO<sub>3</sub><sup>132</sup>. A pesar de ello, el reciente trabajo experimental llevado a cabo por Zhang y colaboradores<sup>130</sup> en 1997, concluyó que las reacciones Cl + O<sub>3</sub> y Br + O<sub>3</sub> proceden a través de un mecanismo de reacción directo y que, por tanto, es más que posible que el complejo de reacción intermedio XO<sub>3</sub> (X = halógeno) no exista, al menos como un intermedio de reacción de vida media suficientemente larga. Los cálculos químico-cuánticos detallados hasta el momento en la presente tesis sugieren también que es poco probable que dichos intermedios existan para las reacciones X + O<sub>3</sub>, donde X pueden ser Cl<sup>102</sup>, NH<sub>2</sub><sup>133</sup>, OH<sup>134</sup> y H<sub>2</sub>NO<sup>135</sup>. Sin embargo, Misochko y colaboradores<sup>136</sup> observaron en 1999 el complejo FO<sub>3</sub>, aunque fuera bajo unas condiciones de reacción un tanto peculiares. Es decir, por

reacción de los átomos de flúor con el ozono aislado sobre una matriz sólida de argón.

El interés suscitado por este reciente descubrimiento llevó a Li y colaboradores<sup>137</sup>, tan sólo tres años después, a efectuar un estudio teórico *ab initio* con el método Gaussian-3 (G3) sobre la reacción  $F + O_3$  con el que confirmaron en parte los resultados obtenidos por Misochko y colaboradores<sup>136</sup>. Desgraciadamente, este interesante trabajo obvia por completo la naturaleza multiconfiguracional de alguna de las especies involucradas en la reacción que denominaremos (11.1) y las estructuras sólo se han optimizado al bajo nivel de cálculo MP2/6-31G\*, el cual hemos demostrado con los tres capítulos anteriores que, en ocasiones, cuando el carácter multiconfiguracional de las estructuras involucradas en el mecanismo de reacción es importante, puede conducir a resultados insatisfactorios.



Freceer y colaboradores<sup>138</sup>, además, han estudiado las diferentes conformaciones del radical  $FO_3$ , también a un nivel de cálculo a nuestro parecer insuficiente: MP2/6-311G\*.

Éstas son pues las premisas que nos han movido a estudiar la reacción (11.1), con el propósito de proporcionar más información a cerca de la existencia del intermedio de reacción covalente  $FO_3$  y, por tanto, del mecanismo de reacción, a niveles de cálculo más adecuados a la naturaleza

---

<sup>j</sup> An ab initio study on the mechanism of the  $F + O_3 \rightarrow FO + O_2$ : comparative reactivity study along the isoelectronic  $NH_2$ ,  $OH$ , and  $F$  radical series, Julio Peiró-García e Ignacio Nebot-Gil, Chemical Physic Letters, 391, 2004, 195-199.

multiconfiguracional de alguna de las especies involucradas en dicha reacción.

Además, aprovecharemos los resultados obtenidos para comparar la reacción (11.1) con sus análogas isoelectrónicas: las reacciones (8.1) y (10.1). Es decir, analizaremos desde un punto de vista químico-cuántico comparativo la reactividad a lo largo de la serie isoelectrónica de radicales NH<sub>2</sub>, OH y F.

### 11.1. Reactivos y productos

Sólo el radical FO(<sup>2</sup>Π) no ha sido estudiado hasta ahora en la presente tesis. Los resultados obtenidos a nivel MP2 y QCISD con la base de cálculo 6-311+G(d,p) se esquematizan en la tabla 11.1. En dicha tabla podemos observar la calidad de los resultados QCISD, que proporcionan una desviación de tan sólo 0.002 Å, muy pequeña si la contrastamos con el error de casi 0.03 Å que se comete con la metodología MP2, a pesar de haber utilizado una base algo más flexible que la utilizada por el método Gaussian-3 en el trabajo de Li y colaboradores<sup>137</sup>.

Tabla 11.1: Parámetros geométricos del radical FO.

Parámetros <sup>a</sup>	UMP2 <sup>b</sup> 6-311+G(d,p)	QCISD 6-311+G(d,p)	Experimental <sup>c</sup>
<b>FO</b> <i>r</i> (F-O)	1.331	1.360	1.358

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms.

<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel UMP2 han sido efectuadas teniendo en cuenta todos los electrones en la correlación.

<sup>c</sup>Datos recopilados de la referencia<sup>139</sup>.

Otro error no tenido en cuenta en el artículo de Li y colaboradores<sup>137</sup> es el que se comete también con la metodología MP2, tal y como ya hemos destacado en capítulos anteriores, al determinar el modo normal de vibración  $b_2$  correspondiente a la molécula de ozono debido a las limitaciones de los métodos perturbacionales a la hora de describir su naturaleza marcadamente multiconfiguracional. El consiguiente error que se introduce en la corrección de punto cero (ZPC) a nivel MP2 es no obstante corregido a nivel QCISD.

## **11.2. El mecanismo de reacción**

La interacción que se establece entre el flúor y el ozono no difiere apenas de la que se observa entre el ozono y los radicales  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$  y  $\text{OH}$  estudiados hasta ahora, por lo que viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono (ver figura 11.1).

Hasta aquí, el parecido con los casos anteriores es total, sin embargo, la reacción (11.1), a diferencia de sus análogas isoelectrónicas, las reacciones  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$  y  $\text{OH} + \text{O}_3$ , presenta un mecanismo de reacción en dos etapas tanto a nivel MP2 como QCISD. Por tanto, la reacción (11.1) presenta dos estados de transición denominados, en analogía a las reacciones anteriores, TS1 y TS2, separados por un intermedio de reacción  $\text{FO}_3$ .

Esta discrepancia con los resultados obtenidos en las reacciones (8.1) y (10.1) es la que nos ha movido a realizar otra vez cálculos CASSCF, con el propósito de tratar del modo más correcto a nuestro alcance la componente multiconfiguracional presente en el sistema  $\text{F} + \text{O}_3$ .

De acuerdo con el criterio utilizado en el sistema  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ , y con el fin de que los resultados CASSCF sean lo más homogéneos posibles, el espacio

activo seleccionado para la reacción (11.1) elimina los electrones de core del sistema, así como los orbitales y electrones 2s correspondientes a los átomos de oxígeno y flúor, quedando, en consecuencia, 17 electrones y 12 orbitales moleculares de tipo p.

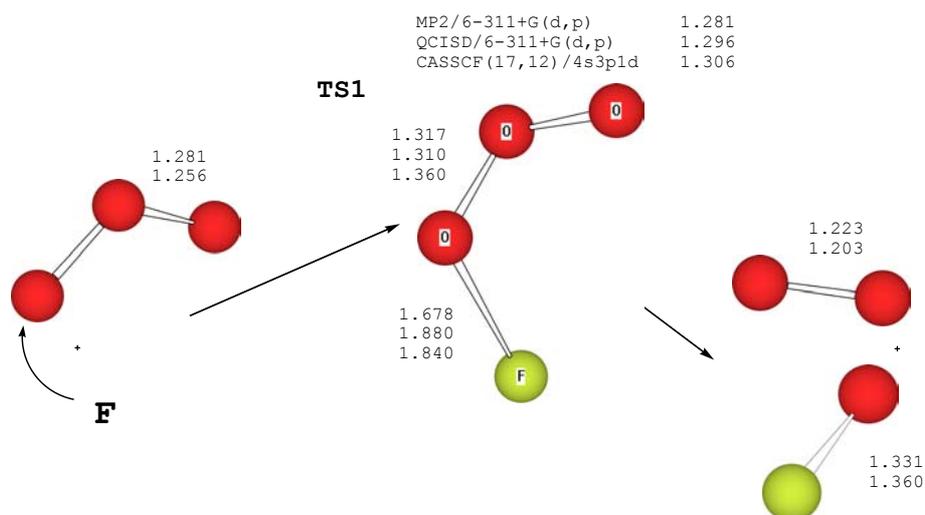


Figura 11.1: Principales parámetros geométricos de todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (11.1). Longitudes de enlace en Å.

Tenemos, por tanto, un total de 17 electrones y 12 orbitales moleculares sobre los que construir, como en el caso del sistema  $NH_2 + O_3$ , todas las configuraciones posibles para una simetría  $C_1$  y una configuración de espín doblete, lo que nos sitúa de nuevo en el límite del programa utilizado, el MOLCAS 5.0. Los dos sistemas que nos quedan por estudiar, el  $NO + O_3$  y el  $NO_2 + O_3$ , por tanto, permiten muy poco margen de maniobra para emplear

dicho método en su estudio teórico, al menos si, como pretendemos, queremos comparar dichas reacciones con las estudiadas hasta el momento.

Todas las optimizaciones llevadas a cabo tanto sobre el intermedio de reacción FO<sub>3</sub> como sobre el estado de transición TS2 a nivel CASSCF han convergido siempre hacia los productos FO + O<sub>2</sub>, por lo que podemos concluir que el trióxido de flúor y el estado de transición TS2 no se encuentran presentes en la superficie de energía potencial a este nivel de cálculo y que, por consiguiente, el mecanismo de reacción, como en las reacciones isoelectrónicas (8.1) y (10.1), parece indicar una abstracción de oxígeno directa en una única etapa. Esto, a pesar de que los cálculos IRC llevados a cabo sobre la estructura del estado de transición TS1 confirman el mecanismo en dos etapas a nivel QCISD, como indicaron también Li y colaboradores<sup>137</sup> basándose exclusivamente en la metodología MP2. En este caso, por tanto, la decisión no es clara, porque a favor del mecanismo directo están los resultados CASSCF, cuya función de orden cero es mejor. Sin embargo, en este nivel de cálculo no se considera la correlación dinámica, que sí está presente en los cálculos QCISD y que puede jugar a favor del mecanismo en dos etapas.

El mecanismo de la reacción F + O<sub>3</sub> se encuentra representado en la figura 11.1, en donde, además, figuran los parámetros geométricos principales de reactivos, productos, así como del estado de transición TS1 a nivel MP2, QCISD y CASSCF. En dicha figura puede verse claramente la naturaleza de la interacción de tipo  $\pi$  que se establece entre el ozono y el flúor, ya que éste se acerca perpendicularmente al plano definido por los tres átomos de oxígeno correspondientes a la molécula de ozono.

Como en el caso de las reacciones (8.1) y (10.1), el estado de transición TS1 pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>1</sub> y presenta variaciones estructurales escasas respecto a los reactivos F + O<sub>3</sub>, lo que sugiere que se trata de una reacción exotérmica (aunque menos que sus análogas isoelectrónicas), de acuerdo con el principio de Hammond<sup>101</sup>.

Los modos normales de vibración correspondientes al estado de transición TS1 a todos los niveles de cálculo empleados en este trabajo se esquematizan en la tabla 11.2.

Tabla 11.2: Frecuencias de vibración del estado de transición TS1 correspondiente a la reacción (11.1).

<b>Método</b>	<b>Frecuencias TS1 (cm<sup>-1</sup>)</b>
MP2/6-311+G(d,p)	568.7i, 165.8, 387.7, 690.5, 913.0, 1112.1
QCISD/6-311+G(d,p)	271.4i, 106.9, 281.9, 674.9, 882.6, 997.7
CASSCF/4s3p1d	613.4i, 122.1, 287.8, 590.7, 677.9, 936.8

En dicha tabla podemos ver que las frecuencias imaginarias correspondientes a la coordenada de reacción del sistema F + O<sub>3</sub>, como en el caso de la reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, (ver tabla 8.3), son algo diferentes en función del nivel de cálculo seleccionado, aunque el vector de transición asociado al TS1 sea análogo tanto a nivel QCISD como CASSCF. La frecuencia imaginaria correspondiente al TS1 de la reacción F + O<sub>3</sub> es de 271.4i cm<sup>-1</sup> a nivel QCISD y de 613.4i cm<sup>-1</sup> a nivel CASSCF. Para el sistema NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> era, en consonancia con los resultados aquí obtenidos, de 224i y 597i cm<sup>-1</sup> a nivel QCISD y CASSCF respectivamente, lo que indica una mayor curvatura

de la superficie de energía potencial en la aproximación de tipo multiconfiguracional en ambos casos.

La contaminación de espín asociada al sistema F + O<sub>3</sub> es sólo ligeramente más baja que la correspondiente a las reacciones isoelectrónicas (8.1) y (10.1), con un valor de  $\langle S^2 \rangle = 0.809$ , algo por encima del valor de 0.75 propio de un estado doblete puro.

La estructura del estado de transición TS1 es equivalente, independientemente de que se recurra a la metodología multiconfiguracional CASSCF o la QCISD basada en una función de referencia UHF. Sólo el método MP2 utilizado originalmente por Li y colaboradores<sup>137</sup> para el estudio del mecanismo de la reacción (11.1), predice una estructura del estado de transición TS1 que difiere sensiblemente de la optimizada a nivel CASSCF, como puede constatarse por medio del valor de la distancia del nuevo enlace F-O, de tan sólo 1.68 Å a nivel MP2, muy diferente de los 1.88 y 1.84 Å que proporcionan los métodos QCISD y CASSCF(17,12), respectivamente. Esta diferencia tan importante, de casi 0.2 Å, debe repercutir muy negativamente en las técnicas G3 y G3MP2 utilizadas por Li y colaboradores<sup>137</sup>, ya que la secuencia de cálculos MP2, MP4 y QCISD(T) en la que se basan estas técnicas, se realiza sobre estructuras MP2/6-31G\*, las cuales, según hemos comprobado, se hallan erróneamente desplazadas hacia la región de los productos, con las implicaciones que esto conlleva a la hora de calcular barreras de transición. Es decir, que al tratarse de una reacción exotérmica, como parece indicar el principio de Hammond, las barreras basadas en geometrías MP2 serán más bajas de lo esperado, amén de que también se introduce un error de signo negativo en la corrección de punto cero (ZPC) a

nivel UHF, que es de donde la técnica G3 y sus derivadas toman las susodichas correcciones.

Aunque el método CASSCF sugiera un mecanismo de reacción en una única etapa, vamos a analizar, aunque sea superficialmente, el resto de los puntos estacionarios que presenta la reacción (11.1) a nivel QCISD, especialmente el intermedio de reacción  $FO_3$ , cuya estructura optimizada a este mismo nivel de teoría se representa en la figura 11.2.

La reacción  $F + O_3$ , a nivel QCISD, se puede esquematizar por medio de la ecuación siguiente:

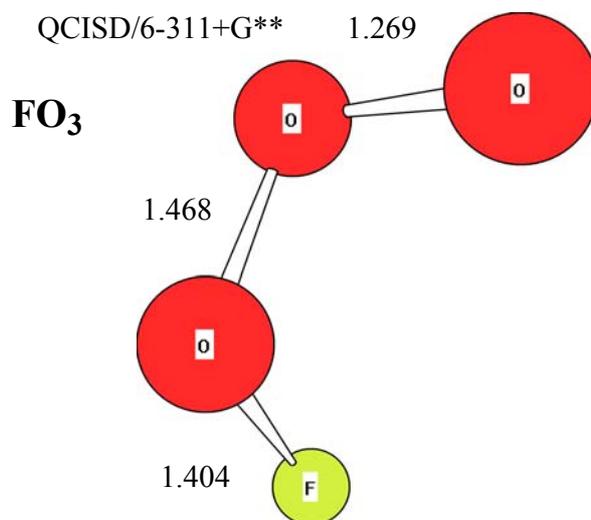


Figura 11.2: Estructura QCISD/6-311+G(d,p) del intermedio  $FO_3$  de la reacción (11.1).

Como habíamos señalado anteriormente, Misochko y colaboradores<sup>136</sup> observaron en 1999 un complejo de fórmula  $FO_3$  aislado en una matriz sólida de argón, el cual se caracterizaba por dos bandas intensas de absorción a 1522 y 968  $cm^{-1}$  que se atribuyen a las vibraciones de tipo “stretching” de los enlaces O-O y F-O, respectivamente. Si analizamos las frecuencias obtenidas para el intermedio  $FO_3$  a nivel QCISD que se dan en la tabla 11.3, junto a las correspondientes al estado de transición TS2, la frecuencia correspondiente al movimiento de tipo “stretching” del enlace F-O es de 1069  $cm^{-1}$ , muy similar al valor determinado de forma experimental. Sin embargo, el valor calculado para el enlace O-O difiere en más de 400  $cm^{-1}$  respecto al determinado experimentalmente, por lo que es difícil que el intermedio optimizado en este trabajo y en el de Li y colaboradores<sup>137</sup> sea el mismo que se aísla en el experimento sobre una matriz sólida de argón.

Tabla 11.3: Frecuencias de vibración del intermedio de reacción  $FO_3$  y del estado de transición TS2 correspondiente a la reacción (11.1).

Método	Frecuencias del $FO_3$ y del TS2 ( $cm^{-1}$ )
<b><math>FO_3</math></b>	
MP2/6-311+G(d,p)	127.4, 486.7, 669.3, 1144.8, 1706.5, 2200.3
QCISD/6-311+G(d,p)	96.8, 402.9, 588.5, 716.3, 1069.3, 1154.6
<b>TS2</b>	
MP2/6-311+G(d,p)	1379.1i, 103.4, 307.4, 759.4, 1583.5, 1685.2
QCISD/6-311+G(d,p)	443.1i, 81.6, 376.3, 620.0, 1106.0, 1237.1

Este complejo, no obstante, puede corresponderse con alguno de los optimizados a nivel MP2 en el trabajo de Frecer y colaboradores<sup>138</sup>.

Al intermedio de reacción  $FO_3$  le sigue, de acuerdo con los cálculos IRC efectuados, el estado de transición TS2. Este estado de transición, en

consonancia con la coordenada de reacción, que conduce hacia los productos FO + O<sub>2</sub>, presenta unas longitudes de enlace F-O y O-O (terminal) más cortas, mientras que el enlace central O-O se alarga desde los 1.47 Å correspondientes al intermedio de reacción FO<sub>3</sub> hasta los 1.58 Å del estado de transición TS2.

Dicho estado de transición viene caracterizado por una frecuencia imaginaria de 443i cm<sup>-1</sup> a nivel QCISD, muy diferente de los 1379i cm<sup>-1</sup> que se obtienen a nivel MP2. El vector de transición que caracteriza al TS2 se corresponde sin lugar a dudas con un movimiento “stretching” de separación de los dos fragmentos: FO (<sup>2</sup>Π) y O<sub>2</sub>. En este sentido, dicho vector de transición no es muy diferente de los obtenidos a nivel MP2 para los estados de transición análogos de los sistemas NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub>.

### **11.3. Energía de activación**

Los resultados de esta magnitud obtenidos para la reacción F + O<sub>3</sub>, así como para las reacciones isoelectrónicas NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub> con fines comparativos, se agrupan en la tabla 11.4.

Como de costumbre, la importante componente multiconfiguracional asociada al sistema bajo estudio implica que las barreras MP2 sean exageradamente elevadas. Resultado que no mejora apenas la proyección de espín (método PMP2). Por el contrario, los resultados CCSD(T) o QCISD(T) sí que dan una barrera de transición del orden que cabría esperar para una reacción rápida de estas características, aunque por el momento no exista ninguna determinación experimental directa de la cinética de la reacción F + O<sub>3</sub> que nos permita contrastar esta hipótesis. Lo que sí se conoce, sin

embargo, a partir de los experimentos llevados a cabo por Back y Yokota<sup>106</sup> y Hack y colaboradores<sup>89</sup>, es que la reactividad de los radicales flúor con ozono debe ser mayor que con los radicales OH, para los que la IUPAC recomendaba una energía de activación de aproximadamente 2 kcal mol<sup>-1</sup>.

Tabla 11.4: Entalpías de reacción y parámetros energéticos calculados para los estados de transición TS1 correspondientes a las reacciones (8.1), (10.1) y (11.1). También para el TS2 y el intermedio FO<sub>3</sub> (Int) de la reacción (11.1).

Método de cálculo	Energías relativas (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>			
	$\Delta H_r$	$\Delta E_{TS1}$	$\Delta E_{Int}$	$\Delta E_{TS2}$
<b>Reacción F + O<sub>3</sub></b>				
MP2/6-311+G(d,p)	-16.49	41.90	12.04	23.86
MP2/6-311+G(3df,2p)	-21.87	22.66	10.17	5.71
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS1 <sup>b</sup>	-30.84	-4.05	-13.94	-17.67
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	-27.52	4.55		
QCISD(TQ)/6-311+G(d,p)//BS2	-28.60	-		
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	-29.59	3.99		
CASPT2/[6s5p4d3f]//BS2		-2.09		
<b>Reacción OH + O<sub>3</sub></b>				
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	-42.35	5.11		
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	-43.68	4.70		
<b>Reacción NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub></b>				
QCISD(T)/6-311+G(d,p)//BS2	-66.08	6.46		
CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//BS2	-65.15	5.93		

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla y dadas en kcal mol<sup>-1</sup> incluyen las correcciones de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1 y BS2 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-311+G(d,p) y QCISD/6-311+G(d,p).

Las barreras obtenidas a nivel G3 y G3MP2 por Li y colaboradores<sup>137</sup> apuntan en este sentido, sin embargo, estos cálculos adolecen de las siguientes deficiencias:

- 1) La estructura del estado de transición TS1 optimizada a nivel MP2 se sitúa muy cerca de la región correspondiente a los productos, lo que implica (ver figura 8.2) que las barreras QCISD(T) calculadas con esta estructura de partida sean anormalmente bajas. Prueba de ello es la barrera de  $-4.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  obtenida a nivel CCSD(T) sobre la geometría MP2/6-311+G(d,p). Esto mismo ocurría también en el caso de la reacción OH + O<sub>3</sub>, para la que la barrera, al mismo nivel de teoría, era de  $-0.26 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Se trata éste de un comportamiento típico de reacciones fuertemente exotérmicas como las estudiadas en los artículos I al VI.
- 2) El error que introduce el método MP2 (o en su caso el HF, que es con el que se determinan las frecuencias de vibración en las técnicas G3 y G3MP2) en el cálculo del modo normal de vibración  $b_2$  correspondiente a la molécula de ozono y su repercusión en la corrección de punto cero que se añade a la energía calculada. Este error se traduce en barreras subestimadas cerca de  $-2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

La suma constructiva de estos dos efectos implica, por consiguiente, que las barreras calculadas por medio de una metodología MP2 o a través de las técnicas computacionales tipo G3 y derivadas, resulten anormalmente bajas.

Las barreras QCISD(T) y CCSD(T) obtenidas utilizando estructuras optimizadas a nivel QCISD/6-311+G(d,p) son de  $4.55$  y  $3.99 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Estas estimaciones pueden considerarse suficientemente precisas, teniendo en cuenta los buenos resultados que estas metodologías ya proporcionaron en el estudio teórico de los sistemas isoelectrónicos NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub>.

#### 11.4. El diagnóstico $T_1$

Como en casos anteriores, y con el fin de analizar hasta qué grado los resultados Coupled Cluster obtenidos son fiables, se ha calculado el diagnóstico  $T_1$  para cada una de las especies moleculares involucradas en el mecanismo de la reacción (11.1). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.5.

Tabla 11.5: Valores del diagnóstico  $T_1$  para todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo QCISD de la reacción (11.1).

Estructura	CCSD/6-311G(3df,2p) QCISD/6-311+G(d,p)
F	0.0040
O <sub>3</sub>	0.0256
<b>TS1</b>	0.0497
<b>Int</b>	0.0399
<b>TS2</b>	0.0531
FO	0.0266
O <sub>2</sub>	0.0144

De los tres sistemas isoelectrónicos estudiados:  $NH_2 + O_3$ ,  $OH + O_3$  y  $F + O_3$ , el que nos ocupa en el presente capítulo es el que posee un valor del diagnóstico  $T_1$  mayor para el estado de transición TS1. Por tanto, tenemos la siguiente pauta en los valores de  $T_1$ :  $0.0497 (F) > 0.0475 (OH) > 0.0472 (NH_2)$ .

Si bien en el trabajo previo realizado por Rienstra-Kiracofe y colaboradores<sup>56</sup> se aceptan como válidos valores algo mayores a 0.045 y con el estudio multiconfiguracional de la reacción (8.1) hemos demostrado que un

valor de  $T_1$  de aproximadamente 0.047 tampoco impide al método CCSD(T) proporcionar resultados aceptables, el valor correspondiente al estado de transición TS1 de la reacción (11.1) es claramente sospechoso, de aquí que hayamos realizado también cálculos CASSCF/CASPT2.

Los resultados obtenidos a este último nivel de cálculo, como puede observarse en la tabla 11.4, predicen una barrera de transición de  $-2.09 \text{ kcal mol}^{-1}$  cuando se utiliza la base de tipo ANO [5s4p3d2f]. Este valor, aparentemente tan bajo, puede racionalizarse teniendo en cuenta que los cálculos de la energía CASPT2 han sido realizados sobre geometrías QCISD, debido a que no fue posible optimizar los reactivos a nivel CASSCF(17,12) considerando el sistema F + O<sub>3</sub> como una súper-molécula en la que las dos moléculas estuvieran separadas 25 Å debido a problemas lógicos de convergencia. Es éste un problema general que adolece la metodología CASSCF, ya que no es del todo formalmente correcto optimizar los reactivos asignando a cada uno de ellos por separado parte del espacio activo total.

### **11.5. Entalpía de reacción**

Hasta el momento, que sea de nuestro conocimiento, no existe ninguna determinación experimental de la entalpía de reacción correspondiente a la reacción (11.1), por lo que nuestra mejor estimación a nivel QCISD(TQ), de  $-28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a tenor de las conclusiones extraídas en los capítulos precedentes para las reacciones análogas OH + O<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, puede considerarse como una predicción suficientemente correcta.

Este valor, además, está de acuerdo con los valores sugeridos por Li y colaboradores<sup>137</sup> a los niveles de cálculo G3 y G3MP2 (con -26.6 y -27.0 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente) que proporcionan buenos resultados en este caso.

### 11.6. Estudio comparativo de la reactividad con ozono a lo largo de la serie isoelectrónica de radicales $NH_2$ , $OH$ y $F$

Las diferencias existentes entre los estados de transición propios de las reacciones isoelectrónicas  $F + O_3$  (11.1),  $OH + O_3$  (10.1) y  $NH_2 + O_3$  (8.1), pueden racionalizarse en función del principio de Hammond<sup>101</sup>.

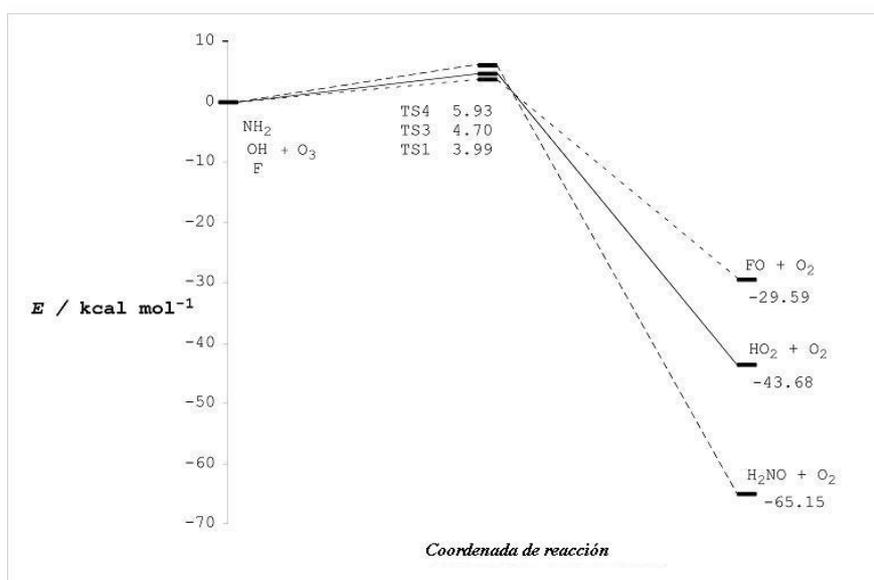


Figura 11.3: Perfil de energía CCSD(T)/6-311G(3df,2p) obtenido sobre las geometrías optimizadas a nivel QCISD/6-311+G(d,p) para las reacciones isoelectrónicas  $NH_2 + O_3$ ,  $OH + O_3$  y  $F + O_3$ .

Así pues, como podemos observar en la figura 11.3 y en la tabla 11.4, la exotermicidad de las reacciones (8.1), (10.1) y (11.1) aumenta paulatinamente desde el sistema F + O<sub>3</sub> al NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> por lo que, según el principio de Hammond, la estructura del estado de transición determinante de la velocidad de reacción (TS1) debe situarse cada vez más cerca de la región de los reactivos siguiendo el orden: NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> > OH + O<sub>3</sub> > F + O<sub>3</sub>.

El efecto antes señalado puede verse fácilmente en la tabla 11.6, en donde figuran las estructuras optimizadas de los estados de transición correspondientes a las reacciones (8.1), (10.1) y (11.1).

Como queda patente en dicha tabla, la distancia de enlace correspondiente al acercamiento del radical X (X = NH<sub>2</sub>, OH o F) al átomo de oxígeno terminal de la molécula de ozono, disminuye desde los 2.24 Å correspondientes al sistema más exotérmico, NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, a los 1.97 Å del sistema OH + O<sub>3</sub> y los 1.88 Å del F + O<sub>3</sub>, el menos exotérmico de todos ellos.

Los resultados obtenidos a nivel CCSD(T) para la reactividad con ozono de los radicales F, OH y NH<sub>2</sub> (ver tabla 11.4 y figura 10.3), están de acuerdo con los estudios experimentales llevados a cabo por Back y Yokota<sup>106</sup> y Hack y colaboradores<sup>89</sup>, en los que se sugirió que la reactividad con ozono de los radicales isoelectrónicos CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH y F, aumenta conforme el átomo sobre el que se sitúa el electrón desapareado está situado más hacia la derecha en el Sistema Periódico. Por tanto, la reactividad debe aumentar siguiendo la secuencia: NH<sub>2</sub> << OH << F, tal como demuestran los resultados CCSD(T) presentados en esta tesis.

Tabla 11.6: Estructuras optimizadas de los estados de transición de las reacciones isoelectrónicas  $F + O_3$ ,  $OH + O_3$  y  $NH_2 + O_3$ .

Parámetro <sup>a</sup>	UMP2	QCISD	CASSCF(19,12)
	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)	ANO-[4s3p1d]
<b>TS – F + O<sub>3</sub></b>			
$r(O_1-O_2)$	1.281	1.296	1.306
$r(O_2-O_3)$	1.317	1.310	1.360
$r(O_3-F_4)$	1.678	1.880	1.840
$\angle(O_1-O_2-O_3)$	112.9	113.9	113.0
$\angle(O_2-O_3-F_4)$	106.7	106.2	105.4
$\angle(O_1-O_2-O_3-F_4)$	-86.4	-84.4	-86.6
<b>TS – OH + O<sub>3</sub></b>			
$r(O_1-O_2)$	1.272	1.292	
$r(O_2-O_3)$	1.328	1.321	
$r(O_3-O_4)$	1.830	1.971	
$r(O_4-H_5)$	0.968	0.971	
$\angle(O_1-O_2-O_3)$	113.1	113.7	
$\angle(O_2-O_3-O_4)$	106.9	105.8	
$\angle(O_3-O_4-H_5)$	93.8	91.7	
$\angle(O_1-O_2-O_3-O_4)$	-80.9	-78.8	
<b>TS – NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub></b>			
$r(O_1-O_2)$	1.277	1.294	
$r(O_2-O_3)$	1.318	1.316	
$r(O_3-N_4)$	2.170	2.237	
$r(N_4-H_5)$	1.025	1.030	
$r(N_4-H_6)$	1.024	1.029	
$\angle(O_1-O_2-O_3)$	113.6	114.4	
$\angle(O_2-O_3-N_4)$	110.0	110.3	
$\angle(O_3-N_4-H_5)$	93.1	92.0	
$\angle(O_3-N_4-H_6)$	91.9	90.0	
$\angle(N_4-O_3-O_2-O_1)$	-85.6	-83.7	
$\angle(H_5-N_4-O_3-O_2)$	-41.2	-39.3	

<sup>a</sup>Las longitudes de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos y diedros en grados. O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> son los átomos de oxígeno de la molécula original de ozono. O<sub>3</sub>, en concreto, es el átomo de oxígeno que interacciona con el radical.

La serie isoelectrónica estudiada debería haberse completado con el sistema CH<sub>3</sub> + O<sub>3</sub>. Sin embargo, no ha sido posible optimizar el estado de transición correspondiente a esta última reacción, a pesar de haber encontrado puntos muy cercanos con el vector de transición adecuado, debido a problemas serios de convergencia tanto a nivel MP2 como QCISD. En cualquier caso, la tendencia en la reactividad coincide con la determinada de forma experimental, lo que da validez a las conclusiones que se extraen.

### **11.7. Conclusiones**

La conclusión más general que se puede extraer del estudio teórico de la reacción (11.1), es que los métodos CCSD(T) y QCISD(T) basados en una función de referencia de capa abierta de tipo UHF proporcionan resultados precisos, a pesar del valor del diagnóstico  $T_1$  correspondiente al estado de transición TS1 de la reacción F + O<sub>3</sub> (0.0497), algo mayor que el que se obtenía para los sistemas de reacción isoelectrónicos NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub> (en torno a 0.047). Este valor más alto, aunque no impide al método QCISD proporcionar una buena geometría de partida para el estado de transición determinante de la velocidad de reacción (TS1), revela la importancia creciente de la componente multiconfiguracional, al obtenerse un intermedio de reacción y otro estado de transición probablemente ficticios.

Un análisis más profundo de los resultados al amparo del estudio CASSCF/CASPT2 realizado sobre la reacción (11.1), nos sugiere que la barrera CCSD(T) correspondiente a la reacción F + O<sub>3</sub> está ligeramente sobreestimada. Sin embargo, lo que también puede concluirse con certeza es que las energías de activación sugeridas por Li y colaboradores<sup>137</sup> a nivel G3

y G3MP2, si bien cuantitativamente más cercanas a la realidad que las predichas en nuestro trabajo, adolecen de varios defectos “formales” y una compensación de errores tal que conduce a que sean muy bajas debido a dos factores:

- 1) La estructura del estado de transición TS1 a nivel MP2 está exageradamente desplazada hacia la región de los productos, lo que disminuye las barreras calculadas a nivel QCISD(T) (en el que se basa el método G3), tal y como mostramos en la tabla 11.4 con los cálculos basados en la geometría MP2/6-311+G(d,p).
- 2) El error que introduce el método G3 en la corrección de punto cero (ZPC) de cerca de  $-2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Además, podemos concluir también, de forma más general, lo siguiente:

- El mecanismo de reacción se corresponde con una abstracción de oxígeno en una única etapa, a pesar de que en este caso, a nivel QCISD, aparezca un segundo estado de transición TS2 y un intermedio de reacción FO<sub>3</sub>. En cualquier caso, queda claro que este tipo de reacciones presentan una zona en la superficie de energía potencial particularmente llana a lo largo de la coordenada de reacción, de aquí el comportamiento algo diferente de la reacción (11.1), precisamente la menos exotérmica y la de naturaleza más multiconfiguracional.
- La existencia del intermedio FO<sub>3</sub> señalada por Misochko y colaboradores<sup>136</sup> tiene que deberse, seguramente, a las condiciones

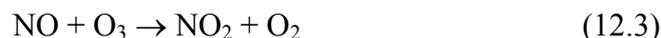
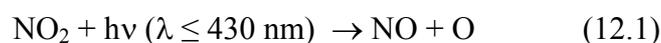
especiales bajo las que se realizó el experimento, muy diferentes a las condiciones típicas propias de la atmósfera.

- La interacción que se establece entre el radical flúor y el ozono, como en otros casos, viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono.
- Los métodos CCSD(T) y QCISD(T) predicen que la reactividad de los radicales  $NH_2$ ,  $OH$  y  $F$  con ozono está de acuerdo con la determinada en los estudios experimentales de Back y Yokota<sup>106</sup> y Hack y colaboradores<sup>89</sup>.

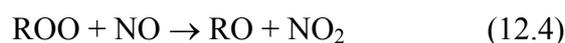


## 12. LA REACCIÓN $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$

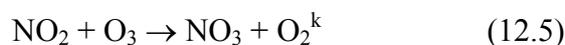
La química troposférica propia de las regiones urbanas viene gobernada por un proceso cíclico constituido por tres etapas que depende exclusivamente de las concentraciones de NO,  $\text{NO}_2$  y ozono<sup>140</sup>.



En atmósferas irradiadas y en presencia de los radicales ROO formados por reacción entre los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y los radicales hidroxilo, el equilibrio que se establecería entre estos tres gases (también llamado relación de Leighton<sup>21</sup>), se desplaza hacia la formación de dióxido de nitrógeno, merced a la intervención de la reacción (12.4), y de ozono, posteriormente, cuando ya ha desaparecido todo el NO y, por tanto, no puede ser destruido por medio de la reacción (12.3).



Por tanto, la reacción entre el  $\text{NO}_2$  y el ozono:



---

<sup>k</sup> Ab Initio Study of the Mechanism of the Atmospheric Reaction:  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ , Julio Peiró-García e Ignacio Nebot-Gil, Journal of Computational Chemistry, 24, 2003, 1657-1663.

Tiene que ser cuantitativamente muy importante en la química troposférica debido, principalmente, a tres factores:

- 1) Porque el  $\text{NO}_2$  predomina entre todos los demás óxidos de nitrógeno.
- 2) Debido a que el ozono es el oxidante de origen fotoquímico más abundante en las capas más bajas de la atmósfera.
- 3) Y porque la reacción entre ambos es muy rápida.

Hemos analizado la importancia cuantitativa que la reacción (12.5) debe tener en la química de la capa más baja de la atmósfera, pero ¿qué implicaciones tiene esta misma reacción en la biosfera? ¿Hasta qué punto es perniciosa para la vida en la Tierra? Como vimos en la introducción, esta reacción es responsable en parte de uno de uno de los fenómenos más conocidos que afecta a la vida sobre la superficie terrestre: el fenómeno de la lluvia ácida<sup>141-143</sup>.

El responsable directo es el producto de la reacción (12.5), el radical nitrato, que puede dar lugar al ácido nítrico a través de tres mecanismos de reacción diferentes:

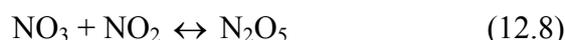
- 1) La reacción homogénea con los radicales OH.



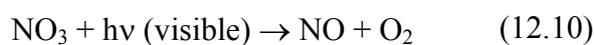
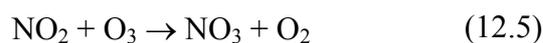
- 2) La reacción de abstracción de hidrógeno de determinados compuestos orgánicos que representaremos como RH.



- 3) La reacción homogénea entre el radical nitrato y el NO<sub>2</sub>, seguida por la reacción heterogénea con H<sub>2</sub>O del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado sobre la superficie de gotas de agua en suspensión en el seno de la atmósfera.



En regiones más elevadas de la atmósfera, la reacción (12.5) también desempeña un papel destacable en la destrucción catalítica de la capa de ozono estratosférico, acoplada a las reacciones (12.10) y (12.11)<sup>144,145</sup>.



La reacción (12.5) se caracteriza, además, por ser la fuente del radical nitrato en la troposfera, el cual desempeña un papel primordial en la química nocturna de los alquenos y algunos compuestos aromáticos como fenoles y cresoles<sup>146-149</sup>. Prueba de ello es el interés que han suscitado las reacciones de este radical, también desde un punto de vista teórico<sup>150</sup>.

Desde que fueron puestas de manifiesto las implicaciones adversas que tiene esta reacción en la biosfera, a principios de la década de los 70, se han realizado numerosos experimentos cuyo objetivo principal ha sido determinar de forma inequívoca la velocidad de la reacción (12.5)<sup>151-161</sup>.

Como ocurría con la reacción análoga OH + O<sub>3</sub>, todos estos estudios concuerdan razonablemente bien y determinan una velocidad de reacción que oscila en el estrecho intervalo de  $3.2 \times 10^{-17}$  a  $3.8 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Las energías de activación determinadas oscilan también en un estrecho intervalo de 4.8 a 5.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

La IUPAC<sup>162</sup>, por tanto, recomienda la siguiente expresión para la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

$$k = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Esta ecuación implica una constante de velocidad a 298 K de  $3.5 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y una energía de activación de 4.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Dicha expresión se toma como la media de los valores obtenidos por Davis y colaboradores<sup>153</sup>, Graham y Johnston<sup>154</sup> y Huie y Herron<sup>155</sup>.

Como podemos observar, de todas las reacciones estudiadas en los capítulos 8 al 11, sin dejar de ser una reacción considerablemente rápida, la reacción (12.5) es la más lenta de todas, lo que se traduce en la calidad de los resultados experimentales publicados.

## **12.1. Reactivos y productos**

Los resultados obtenidos a nivel MP2 y QCISD, tal como puede observarse en la tabla 12.1, están en consonancia con los datos determinados experimentalmente y que figuran también en la misma tabla.

Las desviaciones más pequeñas de los parámetros calculados, respecto a los determinados desde un punto de vista experimental, corresponden al método QCISD/6-31G(d). A este nivel de cálculo, las desviaciones máximas son de tan sólo 0.016 Å para el NO<sub>2</sub>, 0.002 Å para el ozono (como puede

verse en la tabla 8.1), 0.001 Å para el radical nitrato y 0.014 Å para la molécula de oxígeno.

Tabla 12.1: Parámetros geométricos de las moléculas de NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>.

Parámetros <sup>a</sup>	UMP2 <sup>b</sup> 6-31G(d)	UMP2 6-311G(d)	QCISD 6-31G(d)	Experimental <sup>c</sup>
<b>NO<sub>2</sub></b>				
<i>r</i> (N-O)	1.216	1.202	1.209	1.193
∠(O-N-O)	133.7	134.0	134.2	134.1
<b>NO<sub>3</sub></b>				
<i>r</i> (N-O)	1.255	1.243	1.241	1.240

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos en grados.

<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel UMP2 han sido efectuadas teniendo en cuenta todos los electrones en la correlación.

<sup>c</sup>Datos recopilados de las referencias<sup>163,164</sup>.

El radical NO<sub>3</sub>, en concreto, ha sido objeto de numerosas determinaciones estructurales teóricas que han predicho geometrías tanto D<sub>3h</sub>, C<sub>2v</sub> como C<sub>2</sub>, dependiendo del método utilizado<sup>165-169</sup>. Los trabajos experimentales, sin embargo, apuntan única y exclusivamente hacia la geometría plana D<sub>3h</sub>, lo que está de acuerdo con las estructuras optimizadas a nivel MP2 y QCISD en la presente tesis.

Este hecho no implica que trabajos previos basados en la teoría Coupled Cluster truncada hasta segundo orden (CCSD) apuntaran hacia la estructura de simetría C<sub>2v</sub> como la de mínima energía<sup>170,171</sup>. No obstante, la inclusión de las triples excitaciones (método CCSD(T)), presenta la estructura D<sub>3h</sub> como la de mínima energía<sup>172</sup>, razón por la cual hemos forzado la simetría D<sub>3h</sub>, a pesar de haber realizado optimizaciones a nivel QCISD, equivalentes a la metodología CCSD. En cualquier caso, las diferencias existentes en términos

energéticos entre los dos tipos de estructuras son mínimas, lo que está de acuerdo con que sólo ha de encontrarse una única solución para el estado fundamental electrónico del radical nitrato.

En la tabla 12.2, además, se detallan las frecuencias calculadas a nivel MP2 y QCISD para las moléculas de NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>.

En dicha tabla podemos encontrar dos discrepancias a nivel MP2 respecto de los valores determinados experimentalmente. Se trata del “stretching” asimétrico correspondiente al radical NO<sub>3</sub> y el modo normal de vibración b<sub>2</sub> de la molécula de NO<sub>2</sub>. Ambas anomalías se deben a la contaminación de espín que presenta la función de referencia UHF<sup>173</sup> y que no resuelve el método MP2. Estas discrepancias sí que son resueltas a nivel QCISD debido a que este método introduce todas las correcciones de un determinado tipo hasta orden infinito.

Tabla 12.2: Modos normales de vibración de los radicales NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> a nivel MP2 y QCISD.

<b>Método</b>	<b>Frecuencias (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	
MP2/6-31G(d)	752.7, 1382.4, 2290.9
MP2/6-311G(d)	775.9, 1390.3, 2510.1
QCISD/6-31G(d)	747.1, 1380.0, 1632.3
Experimental <sup>a</sup>	750, 1320, 1617
<b>NO<sub>3</sub></b>	
MP2/6-31G(d)	719.5, 745.2, 1084.3, 2366.8
MP2/6-311G(d)	743.1, 768.5, 1096.7, 2422.1
QCISD/6-31G(d)	125.1, 787.5, 1134.6, 1163.0
Experimental	704, 765, 940, 1158

<sup>a</sup>Valores experimentales extraídos de las referencias<sup>174,175</sup>.

Los resultados QCISD, aunque resuelven estas deficiencias propias del método MP2, presentan una frecuencia de vibración excesivamente baja para el radical  $\text{NO}_3$  debido al problema conocido con el nombre de “ruptura de simetría”. En cualquier caso, este resultado anómalo influye muy poco en la velocidad de reacción calculada, así como en la entalpía de reacción.

## 12.2. El mecanismo de reacción

La interacción que se establece entre el dióxido de nitrógeno y la molécula de ozono, como puede verse en la figura 12.1, en la que se representa el mecanismo de la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ , no difiere en nada de la que se establece entre el ozono y otros radicales presentes en la atmósfera y estudiados hasta ahora. A saber:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{F}$ .

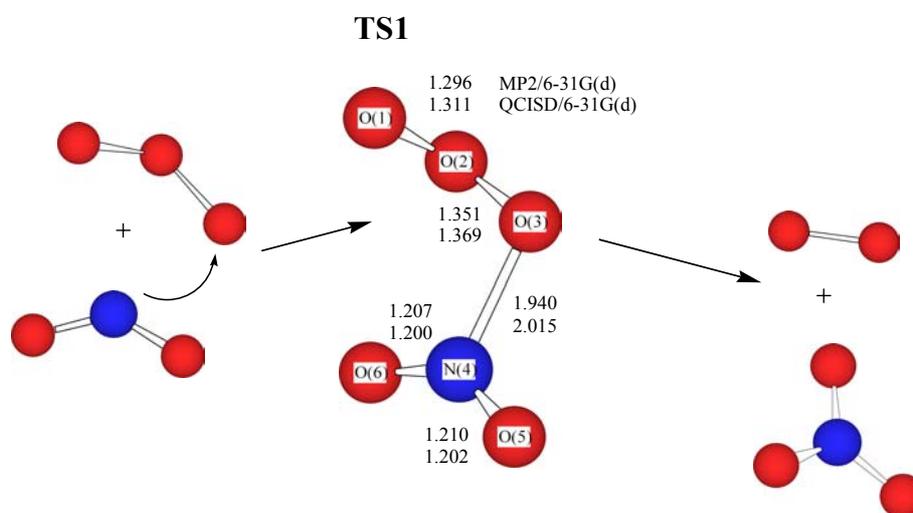


Figura 12.1: Mecanismo de la reacción (12.5) y parámetros geométricos más importantes del TS1. Las longitudes de enlace se dan en Å.

Como en casos anteriores, exceptuando la reacción F + O<sub>3</sub>, la reacción (12.5) presenta un mecanismo de reacción en dos etapas a nivel MP2 y en una única etapa a nivel QCISD. También, como era de esperar, se trata de un mecanismo de abstracción de oxígeno por parte del radical NO<sub>2</sub>.

A nivel MP2, por tanto, tal como indican los cálculos IRC realizados sobre los estados de transición TS1 y TS2 y en analogía al resto de reacciones estudiadas hasta ahora, la reacción (12.5) puede representarse de la forma:



Donde el “posible” intermedio de reacción [O<sub>2</sub>NOOO] se denotará por la letra A de aquí en adelante.

El estado de transición TS2 y el intermedio A (no representados ninguno de los dos en la figura 12.1), pueden considerarse estados ficticios propios de la incapacidad del método MP2 de resolver la naturaleza multiconfiguracional de la molécula de ozono implicada en esta reacción.

La reacción (12.5), por tanto, debe proceder a través de un único estado de transición que, igual a como ocurre con las reacciones estudiadas hasta el momento, denominaremos también TS1. Dicho estado de transición pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>1</sub> y, como puede observarse en la figura 12.1, los parámetros estructurales que lo caracterizan presentan variaciones poco apreciables respecto a los que caracterizan a los reactivos de origen, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, lo que hace pensar que se trata de una reacción exotérmica, de acuerdo con el principio de Hammond<sup>101</sup>.

La estructura del estado de transición TS1 correspondiente a la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> es en esencia equivalente también al de las reacciones H + O<sub>3</sub><sup>100</sup> y Cl + O<sub>3</sub><sup>102</sup> previamente estudiadas de forma teórica. Como podemos ver

también en la figura anterior, el plano definido por los átomos de la molécula de NO<sub>2</sub> se sitúa perpendicularmente al plano que definen los tres átomos de oxígeno correspondientes a la molécula de ozono, lo que prueba la naturaleza  $\pi$  de la interacción radical-ozono. En esto, sin embargo, la reacción (12.5) se diferencia algo respecto a las reacciones NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>NO + O<sub>3</sub> y OH + O<sub>3</sub>, ya que en éstas, las moléculas de NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NO y OH ocupan planos paralelos al que define la molécula de ozono, como consecuencia de la orientación del orbital de tipo p en el que se encuentra el electrón desapareado (perpendicular al plano definido por los átomos del radical en cuestión).

Los modos normales de vibración propios del estado de transición TS1 de la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, tanto a nivel MP2 como QCISD, se esquematizan a continuación en la tabla 12.3.

Tabla 12.3: Modos normales de vibración correspondientes al estado de transición TS1 de la reacción (12.5).

<b>Método</b>	<b>Frecuencias TS1 (cm<sup>-1</sup>)</b>
MP2/6-31G(d)	366.9i, 65.9, 119.8, 227.2, 386.8, 444.2, 671.3, 753.1, 1031.8, 1112.1, 1567.3, 2061.7
MP2/6-311G(d)	390.8i, 65.2, 123.9, 232.2, 401.3, 456.9, 695.8, 773.7, 986.4, 1138.6, 1841.0, 2221.1
QCISD/6-31G(d)	334.7i, 44.4, 104.5, 198.6, 325.8, 391.2, 632.6, 736.4, 814.8, 1024.5, 1753.8, 2011.6

El vector de transición asociado al TS1 de la reacción (12.5) es muy similar en ambos niveles de teoría y presenta una frecuencia imaginaria de 366.9i cm<sup>-1</sup> a nivel MP2 y de 334.7i cm<sup>-1</sup> a nivel QCISD, en ambos casos con la base doble-zeta 6-31G(d). En consecuencia, las estructuras obtenidas tanto a nivel MP2 como QCISD para el estado de transición TS1 (ver figura 12.1),

son muy similares, apreciándose sólo una pequeña diferencia en el valor de la distancia  $r(\text{O}_3\text{-O}_4)$ ; 0.075 Å más larga a nivel QCISD, lo que hace que el valor absoluto del modo “stretching” correspondiente a la coordenada de reacción sea ligeramente más bajo a este nivel de cálculo.

La contaminación de espín asociada al estado de transición TS1 se manifiesta en el valor de  $\langle S^2 \rangle = 0.845$ , en la línea de los obtenidos para las reacciones (10.1) y (11.1), algo por encima del valor de 0.75 correspondiente a un estado doblete puro.

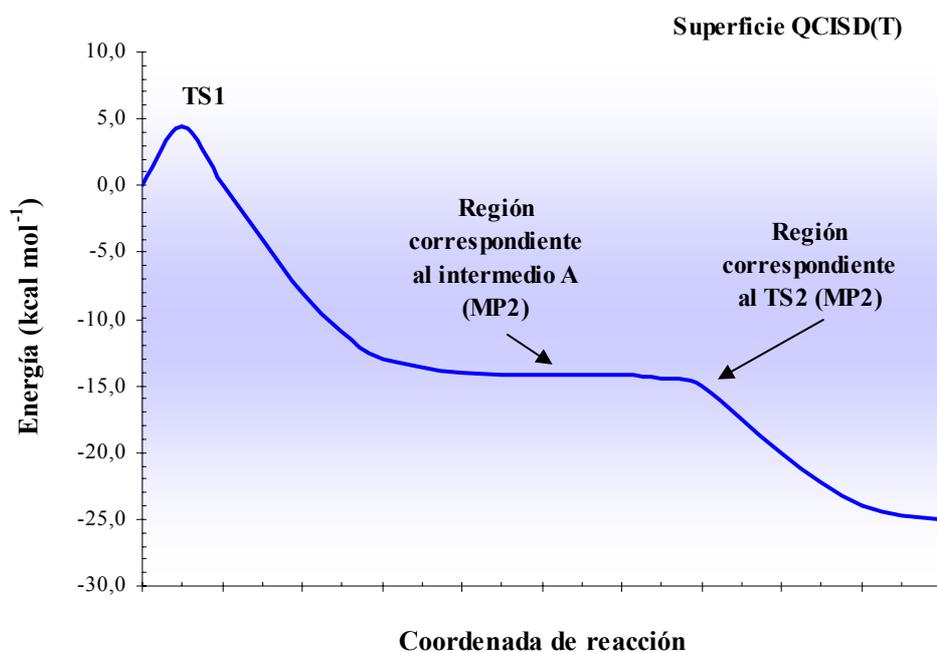


Figura 12.2: Representación idealizada de la superficie de energía potencial QCISD(T) de la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ .

Por último, indicar que, si bien existen razonables dudas sobre la existencia de un intermedio de reacción FO<sub>3</sub> o ClO<sub>3</sub><sup>176-182</sup>, no existe ningún trabajo experimental que avale esta posibilidad en el caso de la reacción (12.5), lo que proporciona una validez adicional a los resultados QCISD. Esto, sin embargo, no implica que la superficie de energía potencial QCISD a lo largo de la coordenada de reacción presente una región llana en la zona donde aparecen el estado de transición TS2 y el intermedio A al nivel de cálculo MP2. Es decir, que la superficie de energía potencial probablemente presente una morfología muy similar a la que, de forma idealizada, se representa en la figura 12.2.

### **12.3. Energía de activación y entalpía de reacción**

Estas magnitudes han sido calculadas, utilizando estructuras de partida optimizadas tanto a nivel MP2 como QCISD, a los siguientes niveles de teoría:

- CCSD(T)/6-311G(d)
- CCSD(T)/6-311G(2d)
- CASSCF/6-31G(d)<sup>1</sup>
- CASPT2/6-31G(d)
- G2 y G2Q<sup>m</sup>

---

<sup>1</sup> Se han empleado concretamente los siguientes espacios activos: (15,11), (17,12) y (19,13), este último en el límite de la capacidad del programa MOLCAS 5.0.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 12.4.

Como era de esperar, la notable componente multiconfiguracional asociada a un sistema del tipo de los estudiados en el presente trabajo, implica que las barreras calculadas a nivel MP2 sean exageradamente elevadas. Tendencia que no mejora ni la proyección de espín (método PMP2) ni el método MP4, como puede observarse también en la tabla 12.4.

Tabla 12.4: Entalpías de reacción y energías de activación de la reacción (12.5) calculadas a diferentes niveles de teoría.

Método de cálculo <sup>a</sup>	$\Delta H_r$	$\Delta E_{TS1}$
MP2/6-31G(d)	-25.12	39.65
PMP2/ 6-31G(d)	-32.07	23.35
MP4(SDTQ)/6-31G(d)	-24.55	28.29
G2	-17.61	8.37
G2Q	-20.30	8.44
CCSD(T)/6-311G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-25.41	6.11
CCSD(T)/6-311G(2d)//BS1	-24.83	4.82
QCISD(T)/6-311G(2d)//BS1	-24.57	4.73
CCSD(T)/6-311G(2d)//BS2	-25.30	5.55
CASSCF(15,11)/6-31G(d)//BS1	-	2.54
CASPT2(15,11)/6-31G(d)//BS1	-	3.53
CASSCF(17,12)/6-31G(d)//BS3	-	6.42
CASPT2(17,12)/6-31G(d)//BS3	-	6.58
CASSCF(19,13)/6-31G(d)//BS3	-	5.28
CASPT2(19,13)/6-31G(d)//BS3	-	5.10

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla se dan en  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Incluyen las correcciones de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1, BS2 y BS3 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-31G(d), MP2/6-311G(d) y QCISD/6-31G(d).

<sup>m</sup> La técnica G2Q es idéntica a la G2 (Gaussian-2), excepto que emplea una estructura de partida optimizada al nivel de cálculo QCISD/6-31G(d).

Las barreras de transición calculadas por medio de las técnicas G2 y G2Q, de 8.37 y 8.44 kcal mol<sup>-1</sup>, por el contrario, proporcionan resultados muy próximos a los determinados en los trabajos experimentales citados al principio del capítulo 12, que como vimos con anterioridad, oscilaban dentro del estrechísimo intervalo de 4.8 a 5.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

Con la técnica G2Q se pretende evitar el tener que utilizar las estructuras optimizadas al nivel de teoría MP2. Con este procedimiento computacional se emplea como geometría de partida la optimizada a nivel QCISD/6-31G(d) y se consiguen minimizar los problemas que, por ejemplo, presentaba la técnica G3 en el caso de la reacción F + O<sub>3</sub>. En el caso de la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, no obstante, a diferencia de lo que ocurría con el estado de transición TS1 de la reacción F + O<sub>3</sub>, las diferencias estructurales entre las dos metodologías son escasas por lo que, lógicamente, los resultados G2 y G2Q resultan casi idénticos.

Los resultados obtenidos a nivel QCISD(T) y CCSD(T) basándonos en estructuras optimizadas previamente a nivel MP2/6-31G(d) y 6-311G(d), proporcionan valores que se sitúan en el intervalo de 4.7 a 6.1 kcal mol<sup>-1</sup>, el cual se solapa incluso con el rango de valores encontrado en los diversos trabajos experimentales que hemos podido encontrar en la literatura científica.

Dichos cálculos han sido efectuados de tal modo que podamos analizar, en primer lugar, las diferencias existentes, si es que las hay, entre el método CCSD(T) y su aproximación, el método QCISD(T); y en segundo lugar, el efecto que ejerce la flexibilidad de la base seleccionada, tanto durante el cálculo puntual de la energía CCSD(T) como durante el proceso de optimización a nivel MP2.

Como podemos ver en la tabla 12.4 y como ya se constató en casos anteriores, los métodos CCSD(T) y QCISD(T) proporcionan resultados casi idénticos (4.82 y 4.73 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente) para una misma estructura de partida. Podemos observar también que aumentar la flexibilidad de la base empleada para el cálculo puntual CCSD(T) de la energía electrónica (de la 6-311G(d) a la 6-311G(2d)) disminuye la energía de activación calculada de 6.11 a 4.82 kcal mol<sup>-1</sup>. El aumento de la flexibilidad de la base empleada durante la optimización MP2, por el contrario, implica un aumento de dicha magnitud cinética. Estos efectos han sido observados también, sin excepción alguna, en el resto de las reacciones estudiadas en los capítulos I al VI. Es más, en el próximo capítulo, centrado en la reacción más importante de todas las estudiadas en la presente tesis, la NO + O<sub>3</sub>, se darán más evidencias del mismo.

No se han empleado estructuras de partida QCISD para los cálculos puntuales CCSD(T), a pesar del error que introducen en la corrección de punto cero las optimizaciones a nivel MP2, porque dichas estructuras son casi idénticas a las MP2 y también porque se han empleado expresamente para los cálculos CASSCF y CASPT2.

El tamaño molecular del sistema NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> es considerablemente mayor al de los sistemas isoelectrónicos NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> y F + O<sub>3</sub> sobre los que también hemos realizado cálculos multiconfiguracionales, por lo que no nos es posible elegir un espacio activo con el mismo criterio seguido para las reacciones antes mencionadas. Lo que sí podemos hacer es seleccionar varios espacios activos lo más flexibles posibles y que incluyan como mínimo todos los electrones y orbitales moleculares correspondientes a la molécula de ozono, analizando hasta qué punto convergen los resultados numéricos obtenidos.

Siguiendo el criterio antes empleado se eliminan, por supuesto, todos los electrones de core del sistema, así como los 2s de los átomos de nitrógeno y oxígeno, lo que dejaría un total de 23 electrones y 18 orbitales moleculares, lejos del alcance operativo de nuestros programas de cálculo y ordenadores. Para mantenernos dentro del límite de nuestras máquinas de computación, se han seleccionado definitivamente los espacios activos siguientes: (15,11), (17,12) y (19,13), éste último ya muy complejo.

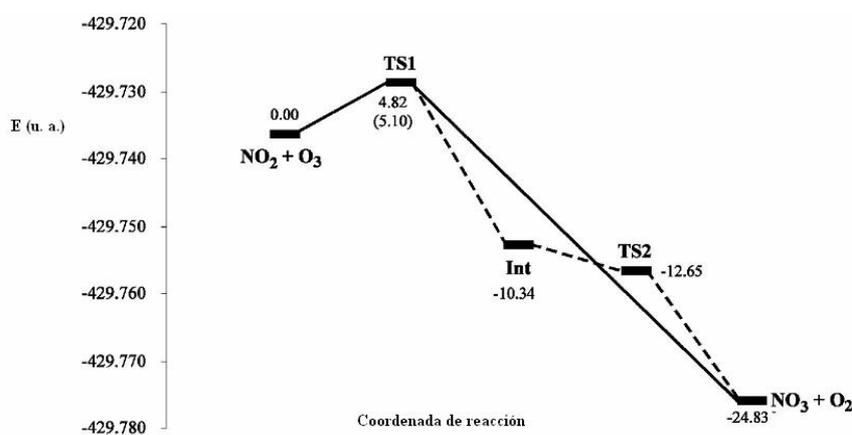


Figura 12.3: Superficie de energía potencial de la reacción (12.5) a lo largo de la coordenada de reacción. La línea discontinua indica los puntos estacionarios “ficticios” propios únicamente de la superficie MP2.

Los resultados obtenidos, basados tanto en la geometría MP2 (BS1) como en la QCISD (BS3), figuran también en la tabla 12.4 y, como podemos observar, están dentro del orden de los calculados previamente, además que convergen razonablemente bien para cualquier espacio activo. Como era de esperar, las barreras obtenidas basadas en estructuras optimizadas a nivel

MP2 son unas 2 kcal mol<sup>-1</sup> menores, debido precisamente al error que introduce el modo normal de vibración b<sub>2</sub> calculado a este nivel para la molécula de ozono.

A modo de resumen gráfico final, en la figura 12.3, se representa el perfil de energía CCSD(T)/6-311G(2d) basado en estructuras optimizadas a nivel MP2/6-31G(d) correspondiente a la reacción (12.5).

#### 12.4. El diagnóstico $T_1$

Los resultados obtenidos por medio de metodologías de tipo MCSCF y a través de los métodos CCSD(T) y QCISD(T) basados en una función de referencia UHF son similares, lo que sugiere que los valores del diagnóstico  $T_1$  asociados a los puntos estacionarios de la reacción (12.5) deben estar en la línea de los sugeridos por Rienstra-Kiracofe<sup>56</sup> (no más de 0.045).

Tabla 12.5: Valores del diagnóstico  $T_1$  para todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (12.5).

Estructura	CCSD/6-311G(2d)	
	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d)
NO <sub>2</sub>	0.0255	0.0244
O <sub>3</sub>	0.0300	0.0281
<b>TS1</b>	0.0455	0.0454
<b>A</b>	0.0297	0.0286
<b>TS2</b>	0.0463	0.0451
NO <sub>3</sub>	0.0242	0.0234
O <sub>2</sub>	0.0153	0.0147

En la tabla 12.5 se detallan los valores calculados del diagnóstico  $T_1$  para cada una de las especies involucradas en el mecanismo de la reacción (12.5). Como podemos ver en dicha tabla, los valores obtenidos sobre las estructuras MP2 son del orden de 0.045, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos.

### **12.5. La entalpía de reacción**

El valor recomendado por la IUPAC, basado en numerosas mediciones experimentales, y por tanto con la garantía de ser una precisa estimación de dicha magnitud, resulta ser de  $-24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La estimación realizada al máximo nivel de cálculo empleado en este trabajo, tanto durante la optimización estructural de reactivos y productos como durante el cálculo puntual de la energía electrónica, nos da un valor casi idéntico,  $-24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; lo que nos indica la idoneidad de la metodología empleada.

Los cálculos G2 y G2Q, sin embargo, proporcionan valores un tanto alejados. Esto, junto a los resultados erróneos (aunque similares a los experimentales debido a la compensación de errores que tiene lugar) a los que conduce la técnica G3 para el sistema  $\text{F} + \text{O}_3$ , nos hace desaconsejable esta técnica, ya que ofrece muy pocas posibilidades de manipulación por parte del usuario.

## 12.6. Cálculo de la constante de velocidad

La constante de velocidad correspondiente a la reacción (12.5) se ha calculado por medio de la teoría del estado de transición (TST)<sup>183-185</sup>.

Según dicha teoría, la constante de velocidad de una reacción cualquiera viene expresada por la ecuación:

$$k_r(T) = \frac{k_B T}{hc^0} e^{(\Delta G^{\ddagger} / RT)}$$

En dicha ecuación,  $k_r(T)$  es la constante de velocidad a una temperatura  $T$  (K);  $k_B$  es la constante de Boltzmann;  $h$  es la constante de Planck;  $c^0$  la concentración de referencia con un valor de  $1 \text{ molécula cm}^{-3}$ ;  $R$  la constante de los gases, y  $\Delta G^{\ddagger}$  la diferencia de la energía libre estándar entre el estado de transición TS1 y los reactivos. Al nivel de cálculo más alto empleado en este capítulo, CASPT2(19,13)/6-31G(d) sobre las geometrías optimizadas a nivel QCISD/6-31G(d), la constante de velocidad resulta ser de:  $6.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que puede considerarse una buena estimación (la IUPAC concretamente recomienda  $3.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), teniendo en cuenta la dependencia exponencial de la constante de velocidad con  $\Delta G^{\ddagger}$ , que implica que un error de tan sólo  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  en dicha magnitud, se traduzca en una constante de velocidad diferente hasta en un orden de magnitud.

## 12.7. Conclusiones

Las conclusiones que pueden deducirse del presente capítulo son muy similares a las expuestas en los capítulos 8 al 11, por lo que las resumiremos lo más brevemente posible a continuación:

- El mecanismo propio de la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> es una abstracción de oxígeno en una única etapa, lo que da lugar a NO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>. En el libro de Química Atmosférica de Finlayson y Pitts<sup>186</sup>, sin embargo, se hace constar la posibilidad de la existencia de un mecanismo alternativo por el cual la molécula de ozono atacaría, en lugar de al átomo de nitrógeno, cualquiera de los átomos de oxígeno de la molécula de dióxido de nitrógeno, lo que conduciría a NO + 2O<sub>2</sub> como productos de la reacción. Esta alternativa no parece posible al nivel de cálculo empleado en este trabajo. Hay que recordar, sin embargo, que una optimización basada en un cálculo monorreferencial sitúa el electrón desapareado sobre el átomo de nitrógeno, lo que condiciona el resultado del mecanismo de reacción. En cualquier caso, la nueva reacción implica un mecanismo complejo que es difícil que compita con el de la abstracción de oxígeno en una única etapa, amén que la configuración en la que el electrón desapareado se encuentra centrado sobre el átomo nitrógeno es la de mayor peso, según se desprende de los cálculos CASPT2.
- La interacción que se establece entre el radical NO<sub>2</sub> y el ozono, como siempre, viene determinada por los orbitales de tipo π de la molécula de ozono.

- Los métodos Coupled Cluster basados en una función de referencia UHF proporcionan resultados idénticos a los de los métodos MCSCF, lo que está de acuerdo con los valores calculados del diagnóstico  $T_1$ .
- Tanto la energía de activación calculada como la entalpía de reacción están razonablemente de acuerdo con las magnitudes recomendadas por la IUPAC.
- El valor del diagnóstico  $T_1$  menor respecto a reacciones estudiadas anteriormente, hace que las diferencias existentes entre las geometrías optimizadas a nivel MP2 y QCISD sean sensiblemente menores, lo que nos permitiría, bajo circunstancias similares, optimizar a nivel MP2 cuando nos encontramos con sistemas de un peso molecular tan alto que imposibilitan el uso de la metodología QCISD.

## **12.8. Perspectivas de futuro**

Como hemos indicado anteriormente, este sistema nos abre la posibilidad de un interesante estudio que no ofrecen los sistemas reactivos estudiados hasta el momento. Se basa en la naturaleza también multiconfiguracional de la molécula de  $\text{NO}_2$  (valor del diagnóstico  $T_1$  de 0.024, bajo para tratarse de una molécula de capa abierta), para la que existen varias configuraciones en las que el electrón desapareado puede situarse bien sobre el átomo de nitrógeno o deslocalizarse sobre cualquiera de los tres átomos de la molécula (ver figura 12.4).

Este nuevo factor, si se tiene en cuenta, puede condicionar el mecanismo de reacción, ya que el ozono podría ser atacado, además de a través del átomo

de nitrógeno, donde se localiza el electrón desapareado según los métodos monorreferenciales, a través de cualquiera de los dos átomos de oxígeno del NO<sub>2</sub>, como predice la estructura de valencia en la que el electrón desapareado se deslocaliza en los tres átomos de la molécula de dióxido de nitrógeno. Esta segunda posibilidad, sin embargo, nos parece más bien remota por el complicado mecanismo que implica, además de que la configuración de máximo peso correspondiente al NO<sub>2</sub> es aquella en la que el electrón desapareado se centra en el átomo de nitrógeno.

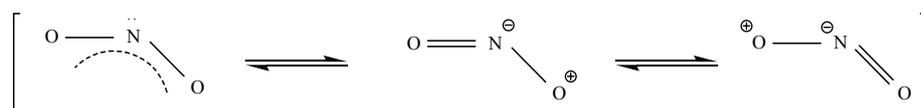


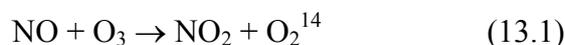
Figura 12.4: Estructuras de valencia de la molécula de NO<sub>2</sub>.

En cualquier caso, puede resultar interesante analizar este sistema optimizando a nivel CASSCF, aunque seguramente necesitaríamos de un espacio activo mucho más flexible como para contrastar ambas vías, lo que estaría algo lejos de nuestra capacidad computacional actual.



### **13. LA REACCIÓN NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>**

La reacción entre el óxido nítrico y el ozono es la causante de un nuevo tipo de contaminación atmosférica que comenzó a hacerse frecuente por primera vez en la ciudad de Los Ángeles (California) a principios de la década de los 40.



Este nuevo tipo de fenómeno, denominado desde entonces “smog” fotoquímico, se observa en regiones urbanas cuando las emisiones conjuntas de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), quedan atrapadas por una inversión térmica y son irradiadas por la luz solar, condiciones que son bastante frecuentes en la cuenca mediterránea<sup>19</sup>, con una media de más de 3000 horas de sol al año.

La reacción (13.1) es de una importancia fundamental, especialmente en la química troposférica, debido a tres razones de índole cuantitativa:

- 1) Debido a que la mayoría de los NO<sub>x</sub> emitidos a la troposfera, al menos un 95%<sup>24</sup>, están en la forma de NO.
- 2) Porque el ozono, el componente mayoritario del “smog”, es el oxidante fotoquímico más abundante presente en la atmósfera, más

---

<sup>14</sup> Ab Initio Study of the Mechanism and Thermochemistry of the Atmospheric Reaction: NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, Julio Peiró-García e Ignacio Nebot-Gil, Journal of Physical Chemistry A, 106, 2002, 10302-10310.

incluso que especies tan conocidas como el NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y especies radicalarias tan activas como el OH y el HO<sub>2</sub>.

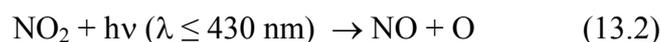
- 3) Porque la reacción entre ambas especies es extraordinariamente veloz, lo que implica que en una misma masa de aire no puedan coexistir NO y O<sub>3</sub>.

El componente gaseoso contaminante más abundante presente en una atmósfera urbana durante un fenómeno de “smog” fotoquímico es el ozono, un gas tóxico y muy irritante. Las primeras evidencias de su presencia fueron detectadas en Los Ángeles a través de las lesiones que presentaban determinadas plantas. Sin embargo, no fue hasta 1950, cuando Middleton y colaboradores<sup>187</sup> descartaron la posibilidad de que se tratase de SO<sub>2</sub> y otros compuestos con flúor, cuando dichas lesiones se atribuyeron inequívocamente a un gas hasta entonces ignorado: el ozono.

Posteriormente, en 1951, Haagen-Smit y colaboradores<sup>188</sup>, reprodujeron estas mismas lesiones en plantas exponiéndolas a atmósferas sintéticas preparadas con mezclas de olefinas y ozono o iluminando simplemente óxidos de nitrógeno en presencia de dichas olefinas.

Se acababa de descubrir el principal contaminante presente durante un episodio de “smog” fotoquímico. Ahora bien, ¿cómo se forma el ozono en la troposfera?

Como ya habíamos visto, se forma a través del desplazamiento del equilibrio de Leighton<sup>21</sup>:



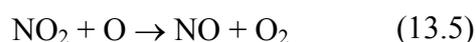
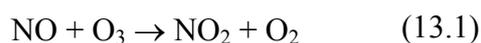


Dicho desplazamiento, debido a la presencia de radicales ROO· formados por reacción entre los VOCs y los radicales hidroxilo, se produce hacia la formación de NO<sub>2</sub> (reacción 13.4), cuya fotólisis (reacción 13.2), tal como sugirió Blacet<sup>20</sup> en 1952, produce los átomos de oxígeno necesarios para la formación de ozono (reacción 13.3), como establecieron, entre 1952 y 1956, también Haagen-Smit y colaboradores<sup>189-192</sup>.



Una vez agotado todo el NO, la reacción (13.1) ya no puede detener el incremento de los niveles de ozono troposférico, lo que da comienzo al fenómeno del “smog” fotoquímico.

La reacción (13.1) es también importante en la estratosfera, debido al óxido nítrico emitido por aviones supersónicos que vuelan a alturas considerables. Dicho compuesto reacciona con ozono siguiendo un ciclo catalítico similar al encontrado para los átomos de cloro, contribuyendo en cierta medida en la destrucción de la capa de ozono<sup>193</sup>.

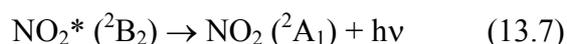
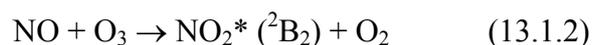
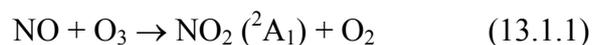


Afortunadamente, el efecto de la emisiones de NO sobre la capa de ozono depende drásticamente de la altura. Así, mientras en la parte alta de la estratosfera las emisiones de NO conducen a la destrucción catalítica de ozono a través del ciclo antes señalado, en la parte más baja el resultado es el

inverso, debido a que la concentración de O es baja y predomina la fotólisis del NO<sub>2</sub> que, como hemos señalado, acaba dando lugar a ozono.

Debido a las implicaciones que la reacción (13.1) tiene en la química atmosférica, así como por la quimiluminiscencia que muestra en la región del visible<sup>194</sup>, ha sido extensamente estudiada desde el punto de vista experimental.

En un principio se asumió que la reacción tenía lugar en dos superficies de energía potencial diferentes<sup>195</sup>, por tanto, con dos constantes de velocidad también distintas, lo que explicaba la quimiluminiscencia observada.



Sin embargo, Adler-Golden<sup>196</sup> razonaron todos los datos experimentales que se tenían hasta el momento en términos de una única SEP, en la que el estado electrónico excitado <sup>2</sup>B<sub>2</sub> se mezclaba con los niveles vibracionales más altos del estado fundamental <sup>2</sup>A<sub>1</sub>, por lo que en nuestro trabajo nos limitaremos a la SEP fundamental.

Desde que se descubrieron las importantes implicaciones que tiene la reacción (13.1) en la química de la troposfera a principios de la década de los 50, a lo largo de los últimos años se han realizado multitud de estudios experimentales cuyo objetivo ha sido determinar la constante de velocidad de dicha reacción<sup>197-205</sup>. Todos los estudios proporcionan constantes en el intervalo 1.41 a 2.77 × 10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y energías de activación entre 1.44 y 3.18 kcal mol<sup>-1</sup>.

La IUPAC<sup>206</sup>, recomienda una constante de velocidad de  $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  con una energía de activación a 298.15 K de  $2.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lo que indica una reacción más rápida que la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ , pero menos que las análogas  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ ,  $\text{OH} + \text{O}_3$  y  $\text{F} + \text{O}_3$ .

La expresión de tipo Arrhenius recomendada también por la IUPAC para esta reacción es de:

$$k = 1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dicha ecuación se obtiene en el rango de temperaturas de 165 a 304 K, basándose en un análisis de mínimos cuadrados de los valores dados en las referencias<sup>201-205</sup>.

El rango de temperaturas está limitado porque Clyne y colaboradores<sup>197</sup>, Clough y Thrush<sup>198</sup>, Birks y colaboradores<sup>201</sup>, Michael y colaboradores<sup>204</sup> y Borders y Birks<sup>205</sup> encontraron la siguiente dependencia no lineal con la temperatura<sup>207</sup>:

$$k = 8.9 \times 10^{-19} T^{2.2} \exp(-765/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

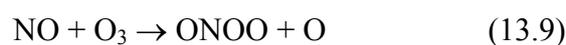
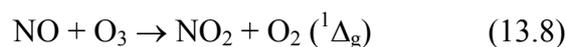
Como podemos ver, la calidad de los resultados que figuran en la bibliografía es del orden de la que se encontró para la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ .

### **13.1. Consideraciones generales**

Por su trascendencia en la química de la troposfera, la reacción (13.1) fue la primera sobre la que se centraron nuestros esfuerzos, aunque simultáneamente comenzara a trabajarse con la reacción  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ , que por su menor tamaño molecular, permitía trabajar tanto con metodologías de tipo monorreferencial como MCSCF, lo que la convertía en “modelo” de

comportamiento del resto de las reacciones X + O<sub>3</sub> que constituyen la presente tesis.

Por esto, pero también debido a que el estudio del mecanismo de la reacción (13.1) se amplió analizando otros caminos de reacción probables únicamente bajo condiciones de alta temperatura (reacciones 13.8 a 13.12), se realizó un primer análisis de la SEP por medio del método semiempírico<sup>15</sup> AM1<sup>208</sup> (Austin Method v.1), que por su sencillez y bajo coste en cuanto a tiempo de computación se refiere, lo convertían en un herramienta muy útil a la hora de conjeturar una hipótesis preliminar sobre la topología de la SEP de dicha reacción.



A este nivel de cálculo, la reacción (13.1) presenta un único estado de transición estructuralmente similar a los obtenidos hasta ahora. No aparecía, curiosamente, el segundo estado de transición propio del método MP2 en otras reacciones X + O<sub>3</sub> y que no aparece a nivel QCISD lo que, al no disponer de los datos mucho más concluyentes de la reacción “modelo” NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> ni de los resultados QCISD, nos condujo momentáneamente a la

---

<sup>15</sup> Los métodos semiempíricos se caracterizan por el uso de parámetros obtenidos a partir de datos experimentales con el fin de simplificar el cálculo. Resuelven una forma aproximada de la ecuación de Schrödinger que depende de la idoneidad de los parámetros seleccionados para el sistema químico en estudio.

hipótesis de que probablemente este tipo de reacciones, o al menos la reacción (13.1), presentaran una SEP caracterizada por dos puntos de silla en lugar de uno.

Los cálculos AM1 proporcionan, por tanto, unas estructuras de partida que en general son muy similares a las que se obtienen a niveles de cálculo superiores, lo que posteriormente supone una inestimable ayuda a la hora de optimizar a un nivel de cálculo más sofisticado los estados de transición presentes en una SEP de topología desconocida. Esto es debido a que rara vez resulta fácil, ni siquiera metódico, optimizar un estado de transición. Es más, casi nunca la “intuición química” necesaria para ello se posee a priori, sino que se consigue con la experiencia, después de haber optimizado muchos estados de transición de naturaleza muy diversa.

Una vez perfilada la superficie de energía potencial a nivel AM1, se emplearon los funcionales híbridos B3LYP<sup>209</sup> y B3PW91<sup>210</sup>, basados en la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964<sup>211</sup>, por su eficacia tanto a la hora de tratar con radicales, como con moléculas con un marcado carácter multiconfiguracional, incluso cuando hay problemas serios de contaminación de espín. Aunque el funcional B3LYP permitió optimizar el TS8 que figura en el artículo VI, los otros funcionales empleados no nos permitieron caracterizar ningún otro estado de transición encontrado previamente a nivel AM1.

El funcional más comúnmente utilizado, el B3LYP, fue también puesto a prueba en el resto de las reacciones X + O<sub>3</sub> estudiadas en la presente tesis sin ningún resultado positivo, lo que revela un fallo bastante importante en este tipo de métodos alternativos a los *ab initio*.

En consecuencia, la reacción (13.1) fue estudiada a nivel MP2 y MP4<sup>16</sup>, aunque con posterioridad a la publicación del artículo en el año 2002<sup>212</sup>, y a raíz de los resultados que empezaba a arrojar el sistema NH<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, se efectuaran también cálculos a nivel QCISD.

En cualquier caso, el estudio exhaustivo realizado a estos dos niveles de cálculo, arroja también resultados interesantes que fueron útiles a la hora de afrontar el sistema que, por razones de índole metodológica, ha sido seleccionado como “modelo” del resto y que por consiguiente figura en primer lugar en el presente trabajo.

A continuación analizaremos los resultados obtenidos sobre la reacción (13.1), de forma similar a como lo hemos hecho hasta ahora.

### **13.2. Reactivos y productos**

Los resultados obtenidos a nivel MP2, MP4 y QCISD, como puede observarse en la tabla 13.1, están razonablemente de acuerdo con los datos encontrados en los diferentes estudios experimentales consultados.

Los mejores resultados, no obstante, se obtienen a nivel MP2 con la base más flexible 6-311G(df), como queda reflejado en el artículo VI. Los parámetros estructurales calculados a nivel QCISD con la base 6-31G(d) son también de una calidad notable, tal y como evidencian las desviaciones máximas encontradas, de tan sólo 0.024 Å para el radical NO, 0.002 Å para el ozono, 0.016 Å para el NO<sub>2</sub> y 0.015 Å para la molécula de O<sub>2</sub>.

---

<sup>16</sup> Como en el caso de la metodología MP2, se ha utilizado la opción full que implica incluir también los electrones de core en la correlación.

Tabla 13.1: Parámetros geométricos de los reactivos y productos de la reacción (13.1).

Parámetro <sup>a</sup>	MP2 <sup>b</sup> 6-311G(d)	MP4 6-311G(d)	QCISD 6-31G(d)	Experimental <sup>c</sup>
<b>NO</b>				
$r(\text{N-O})$	1.134	1.137	1.175	1.151
<b>O<sub>3</sub></b>				
$r(\text{O-O})$	1.281	1.250	1.276	1.278
$\angle(\text{O-O-O})$	116.9	117.8	117.4	116.8
<b>NO<sub>2</sub></b>				
$r(\text{N-O})$	1.202	1.194	1.209	1.193
$\angle(\text{O-N-O})$	134.0	134.5	134.2	134.1
<b>O<sub>2</sub></b>				
$r(\text{O-O})$	1.223	1.204	1.222	1.207

<sup>a</sup>Las distancias de enlace se dan en Ångstroms, los ángulos en grados.

<sup>b</sup>Las optimizaciones a nivel MP2 y MP4 han sido efectuadas teniendo en cuenta todos los electrones en la correlación.

<sup>c</sup>Datos nuevos recopilados de la referencia<sup>213</sup>.

En la tabla 13.2, además, figuran los modos normales de vibración calculados al mismo nivel de teoría para la molécula de NO.

Tabla 13.2: Modos normales de vibración del radical NO a nivel MP2, MP4 y QCISD.

Método	Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )
MP2/6-311G(d)	3534.0
MP4/6-31G(d)	3428.0
QCISD/6-31G(d)	1849.8
Experimental <sup>a</sup>	1876

<sup>a</sup>Valor experimental extraído de la referencia<sup>213</sup>.

Como cabría esperar, se encuentran discrepancias (que el método QCISD corrige) de la misma manera que se encontraron para el modo normal de

vibración  $b_2$  correspondiente a las moléculas de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> (ver capítulos anteriores).

La anomalía encontrada para la molécula de NO, como ocurría con el NO<sub>2</sub>, se debe a la contaminación de espín de la función UHF de referencia<sup>173</sup>.

### **13.3. El mecanismo de reacción**

La interacción que se establece entre el NO y el ozono, como en casos anteriores, viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono, no obstante, presenta ciertas particularidades que condicionarán el tipo de mecanismo de reacción encontrado.

Como en casos anteriores también, excepto para la reacción F + O<sub>3</sub>, la reacción (13.1) presenta un mecanismo de reacción en dos etapas cuando nos basamos en cálculos Møller-Plesset (MP2 y MP4). A nivel QCISD, sin embargo, la reacción consiste en una abstracción de oxígeno por parte del radical NO en una única etapa (ver figura 13.1).

La reacción, tal como figura en el artículo VI, puede representarse a nivel MP2 y MP4 de la forma:



Donde el intermedio [ONOOO], que viene representado por la letra A en el artículo, y el estado de transición TS2, son puntos estacionarios que aparecen a nivel MP2 como consecuencia de la naturaleza multiconfiguracional del sistema NO + O<sub>3</sub>.

El estado de transición TS1 es similar a los encontrados en casos anteriores, por tanto, pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>1</sub> y los

parámetros estructurales que lo caracterizan presentan variaciones poco importantes respecto a las de los reactivos de origen, lo que revela que se trata de una reacción exotérmica, conforme al principio de Hammond<sup>101</sup>.

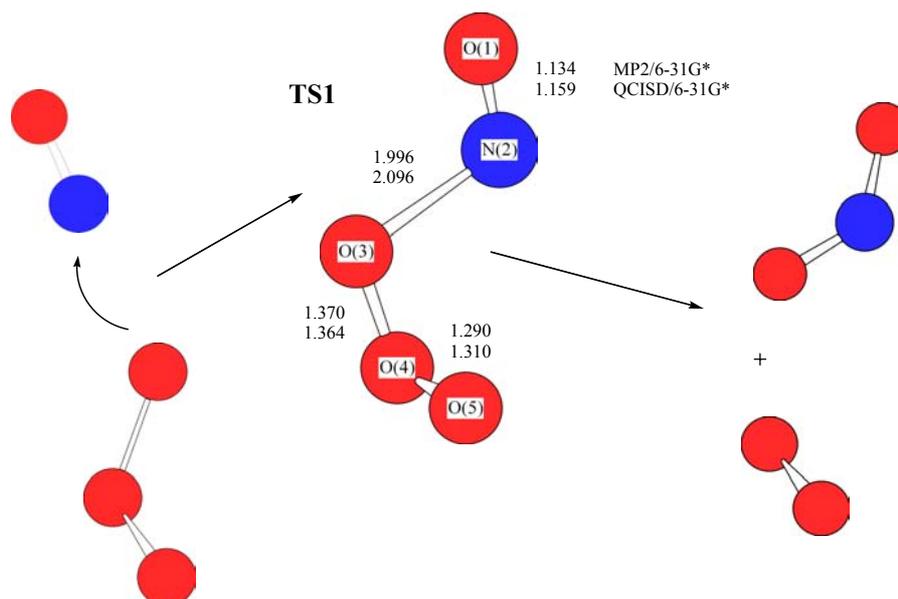


Figura 13.1: Mecanismo de la reacción (13.1) con conformación trans. Parámetros geométricos más importantes del estado de transición TS1.

La estructura del estado de transición TS1 es también análoga a la del estado de transición propio de la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ . Es decir, como para el resto de reacciones  $\text{X} + \text{O}_3$ , el radical X se acerca bien por encima, bien por debajo del plano definido por los átomos de oxígeno de la molécula de ozono, lo que revela la naturaleza  $\pi$  de dicha interacción. Sin embargo, a diferencia de las reacciones  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$  y  $\text{OH} + \text{O}_3$ , en las que el radical X se aproxima de forma paralela a la molécula de ozono (como

determina la orientación del orbital de tipo p que contiene el electrón desapareado), en la reacción NO + O<sub>3</sub>, la recta definida por el enlace N-O de la molécula de óxido nítrico forma 90° respecto al plano definido por la molécula de ozono. De la misma manera, el plano de la molécula de NO<sub>2</sub> en la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> forma 90° respecto al plano que contiene a la molécula de ozono.

Esta particular disposición geométrica tiene una curiosa implicación que no se daba en la reacción NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>. Se trata del hecho que los enlaces del estado de transición TS1 N<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> y O<sub>3</sub>-O<sub>4</sub> pueden adoptar bien una conformación de tipo trans, como puede observarse en la figura 13.1, pero también de tipo cis, tal y como hemos representado en la figura 13.2. Es decir, la superficie de energía potencial correspondiente a la reacción NO + O<sub>3</sub> presenta dos caminos de reacción alternativos para llegar a los productos finales de la reacción, bien a través de un estado de transición con conformación trans, bien cis. Esto es, tenemos dos canales de reacción conformacionales diferentes: cis y trans.

El canal cis de la reacción (13.1) ha sido optimizado por medio de los métodos MP2 y QCISD únicamente con la base 6-31G(d).

Tanto la contaminación de espín asociada al estado de transición TS1, que lleva a un valor de  $\langle S^2 \rangle = 1.063$  para la conformación de tipo trans, por encima del valor de 0.75 correspondiente a un estado doblete puro, como el valor del vector de transición asociado a la coordenada de reacción (ver tabla 13.3), con valores de 303.3i y 363.8i cm<sup>-1</sup> respectivamente para los canales cis y trans a nivel QCISD, son similares a los obtenidos para las reacciones estudiadas anteriormente.

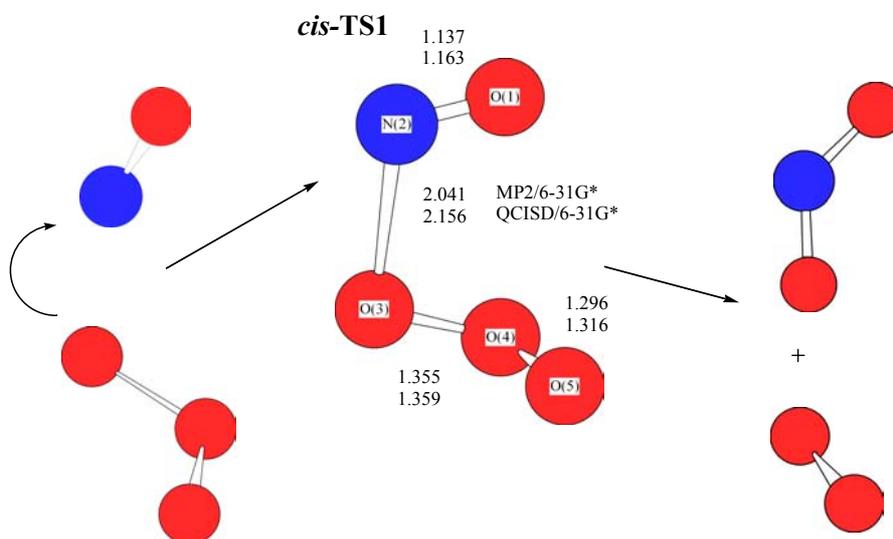


Figura 13.2: Mecanismo de la reacción (13.1) con conformación cis. Parámetros geométricos más importantes del estado de transición TS1.

Tabla 13.3: Modos normales de vibración MP2 y QCISD correspondientes al estado de transición TS1 de la reacción (13.1).

Método	Frecuencias TS1 ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>cis-TS1</i>	
MP2/6-31G(d)	333.7i, 118.0, 154.8, 228.5, 449.1, 667.0, 1060.3, 1138.6, 3643.1
QCISD/6-31G(d)	303.3i, 102.7, 129.7, 213.8, 379.3, 632.5, 818.7, 1008.1, 1831.0
<i>trans-TS1</i>	
MP2/6-31G(d)	352.9i, 73.6, 125.4, 227.9, 345.2, 667.7, 1101.3, 1171.4, 3774.8
QCISD/6-31G(d)	363.8i, 55.3, 99.2, 185.9, 329.2, 632.4, 787.7, 1039.1, 1861.4

La existencia de un posible intermedio de reacción [NO<sub>4</sub>] es más que dudosa, a tenor de lo que se concluyó en los capítulos 8 al 12 y de los resultados obtenidos a nivel QCISD, que muestran un mecanismo de reacción en una única etapa.

Aunque las estructuras optimizadas a los diferentes niveles de cálculo empleados sólo quedan reflejadas en el artículo VI, podemos extraer brevemente las siguientes conclusiones a cerca de las optimizaciones realizadas a nivel MP2 con las bases 6-31G(d), 6-311G(d) y 6-311G(df), así como a nivel MP4 con las dos primeras bases citadas anteriormente:

- 1) En primer lugar, tenemos que el aumento del número de funciones de polarización presentes en la base utilizada hace que las estructuras optimizadas del estado de transición TS1 se sitúen más cerca de los reactivos de origen en la SEP.
- 2) En segundo lugar, hemos constatado que el método MP4 proporciona estructuras más parecidas a las de los reactivos que el MP2, como también pasa con el método QCISD.

#### **13.4. Energía de activación y entalpía de reacción**

Los resultados obtenidos por medio de los diferentes niveles de cálculo empleados en el presente trabajo se esquematizan en la tabla 13.4.

Las barreras calculadas a nivel MP2, como cabría esperar de un sistema con una notable componente multiconfiguracional, son exageradamente elevadas. La proyección de espín del método MP2 (PMP2) y el método MP4,

si bien reducen casi a la mitad dichas barreras, proporcionan todavía valores muy alejados de los experimentales.

Las barreras de transición calculadas por medio de las técnicas computacionales G2 y G2MP2, de 6.94 y 6.22 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente, sin embargo, predicen resultados mucho más ajustados a los que se encuentran experimentalmente, con energías de activación entre 1.44 y 3.18 kcal mol<sup>-1</sup>.

Tabla 13.4: Entalpías de reacción y energías de activación de la reacción (13.1) calculadas a diferentes niveles de teoría.

Método de cálculo <sup>a</sup>	$\Delta H_r$	$\Delta E_{TS1}$
MP2/6-31G(d)	-52.48	39.36
<i>cis</i> -MP2/6-31G(d)		37.51
PMP2/ 6-31G(d)	-58.07	23.94
MP4(SDTQ)/6-311G(d)//BS1 <sup>b</sup>	-52.30	28.71
G2MP2	-43.49	6.94
G2	-44.31	6.22
CCSD(T)/6-311G(d)//BS1	-54.13	3.83
<i>cis</i> -CCSD(T)/6-311G(d)//BS1		3.23
QCISD(T)/6-311G(d)//BS1	-54.13	3.79
<i>cis</i> -QCISD(T)/6-311G(d)//BS1		3.02
QCISD(T)/6-311G(d)//BS2	-54.23	3.90
QCISD(T)/6-311G(d)//BS3	-52.66	4.94
QCISD(T)/6-311G(d)//BS4	-52.93	4.41
QCISD(T)/6-311G(d)//BS5	-52.62	2.75
QCISD(T)/6-311G(2d)//BS1	-52.52	3.04
<i>cis</i> -QCISD(T)/6-311G(2d)//BS1		1.63
QCISD(T)/6-311G(3d)//BS3	-51.74	3.11

<sup>a</sup>Las energías relativas calculadas en esta tabla se dan en kcal mol<sup>-1</sup> e incluyen las correcciones de punto cero (ZPC) y termal a 298.15 K.

<sup>b</sup>BS1, BS2, BS3, BS4 y BS5 son, respectivamente, las estructuras optimizadas a los niveles de cálculo: MP2/6-31G(d), MP2/6-311G(d), MP2/6-311G(df), MP4/6-31G(d) y MP4/6-311G(d).

De nuevo, como en casos anteriores, son los cálculos QCISD(T) y CCSD(T) (en este caso basados en geometrías optimizadas a nivel MP2 y MP4) los que proporcionan los resultados más precisos.

La secuencia de cálculos que hemos llevado a cabo sobre la reacción NO + O<sub>3</sub>, y que figura en la tabla 13.4 representada anteriormente, nos ha permitido realizar algunas observaciones de índole metodológica, muchas de las cuales también se han constatado en algunos de los sistemas estudiados anteriormente en los capítulos del 8 al 12. Éstas son:

- 1) La inclusión de funciones de polarización (en este caso una función adicional de tipo f), o en su defecto el aumento de la flexibilidad de la base empleada durante la optimización MP2, aumenta las barreras de transición calculadas a nivel QCISD(T). Como podemos ver más específicamente en la tabla 13.4, el hecho de añadir una función f adicional sobre la base 6-311G(d) aumenta la barrera de 3.90 a 4.94 kcal mol<sup>-1</sup>.
- 2) Por el contrario, cuando se utiliza una misma estructura de partida, en este caso la MP2/6-31G(d), el aumento del número de funciones de polarización en la base empleada durante el cálculo puntual de la energía electrónica [en este caso de la 6-311G(d) a la 6-311G(2d)], disminuye la barrera calculada. Este efecto se observa, por supuesto, tanto en el camino de reacción con conformación trans como en el cis (ver tabla 13.4).
- 3) Por último, los cálculos CCSD(T) y QCISD(T) muestran que el canal de reacción con conformación cis se encuentra ligeramente

favorecido respecto al canal con conformación trans, a pesar del impedimento estérico que cabría esperar de la conformación cis. Esto puede verse en la figura 13.3, en la que se compara el perfil de reacción para los dos canales.

- 4) Los métodos CCSD(T) y QCISD(T) basados en una misma estructura de partida proporcionan resultados casi idénticos, tal como pasaba en sistemas anteriores.

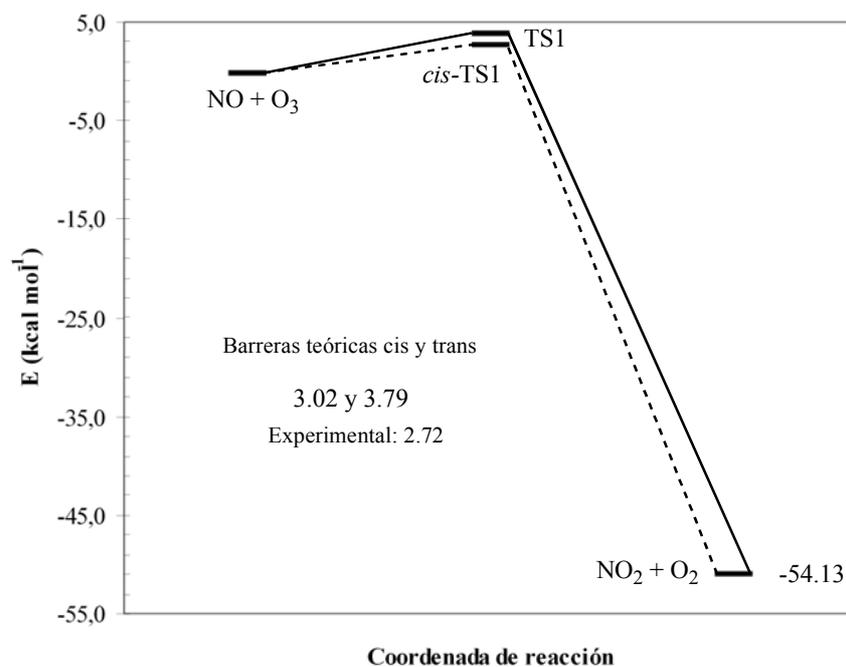


Figura 13.3: Superficie de energía potencial de la reacción (13.1) a lo largo de la coordenada de reacción.

Independientemente de los efectos observados con la secuencia de cálculos realizada, todas las barreras calculadas se sitúan en el intervalo de 1.63 a 4.94 kcal mol<sup>-1</sup>, muy próximas al valor recomendado por la IUPAC de 2.72 kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K, lo que pone de manifiesto la calidad de los resultados obtenidos.

El hecho de utilizar geometrías MP2 (en esencia idénticas a las QCISD) implica, eso sí, que se introduce un error de aproximadamente -1 kcal mol<sup>-1</sup> en la corrección de punto cero (ZPC) lo que, sin embargo, altera cualitativa y cuantitativamente muy poco los resultados obtenidos.

Todos los cálculos realizados de la entalpía de reacción en los niveles de cálculo MP2, MP4, CCSD(T) y QCISD(T) predicen valores en torno a -52 kcal mol<sup>-1</sup>, muy similares a la entalpía de reacción recomendada por la IUPAC, de -47.6 kcal mol<sup>-1</sup>. La técnica G2, a diferencia de otros sistemas estudiados anteriormente, en este caso particular parece predecir resultados numéricamente más correctos (-44.31 kcal mol<sup>-1</sup>) que los cálculos puntuales QCISD(T) y CCSD(T).

Esta coincidencia es no obstante más aparente que real, si tenemos en cuenta que la entalpía de reacción recomendada por la IUPAC es en realidad el valor promedio de las entalpías correspondientes al estado fundamental electrónico de la molécula de NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) y de su primer estado excitado (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>). Esto implica que la entalpía de reacción calculada de forma teórica sobre el estado fundamental <sup>2</sup>A<sub>1</sub> debería ser forzosamente menor que -47.6 kcal mol<sup>-1</sup>, tal como indican el resto de métodos aquí empleados. Y no mayor, como predice la técnica computacional G2.

### 13.5. El diagnóstico $T_1$

Los resultados obtenidos para cada uno de los puntos estacionarios de la reacción (13.1) se resumen en la tabla 13.5.

El valor del diagnóstico  $T_1$  calculado para el estado de transición TS1, de 0.0501, no es muy superior a los que se han encontrado en las reacciones análogas X + O<sub>3</sub> previamente contrastadas con metodologías de tipo MCSCF ni a los valores sugeridos por Rienstra-Kiracofe<sup>56</sup> ( $\cong 0.045$ ), lo que está de acuerdo con los resultados más que aceptables obtenidos.

Tabla 13.5: Valores del diagnóstico  $T_1$  para todos los puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la reacción (13.1).

Estructura	CCSD(T)/6-311G(d)	
	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(df)
NO	0.0261	0.0204
O <sub>3</sub>	0.0349	0.0274
<b>TS1</b>	0.0501	0.0525
NO <sub>2</sub>	0.0275	0.0241
O <sub>2</sub>	0.0152	0.0148

Este valor, eso sí, supera con creces a los obtenidos en el resto de sistemas, lo que, unido a la quimiluminiscencia que presenta la reacción (13.1), revela el interés que podría tener un futuro estudio CASSCF/CASPT2 de este sistema.

### 13.6. Otros canales de reacción

Como queda plasmado en el artículo VI, se han estudiado además las vías de reacción (13.8) a (13.12), cuyos mecanismos de reacción se representan en las figuras 13.4 y 13.5.

Estos cálculos se basan exclusivamente en la metodología MP2, que, posteriormente a la publicación del artículo VI, comenzó a revelar las carencias que ya se han puesto de manifiesto previamente. Todas las vías de reacción, además, parten de la estructura del intermedio de reacción MP2 [ONOOO], denominado A, que no aparece en la superficie de energía potencial QCISD, lo que nos conduce a plantearnos la existencia real de las mismas.

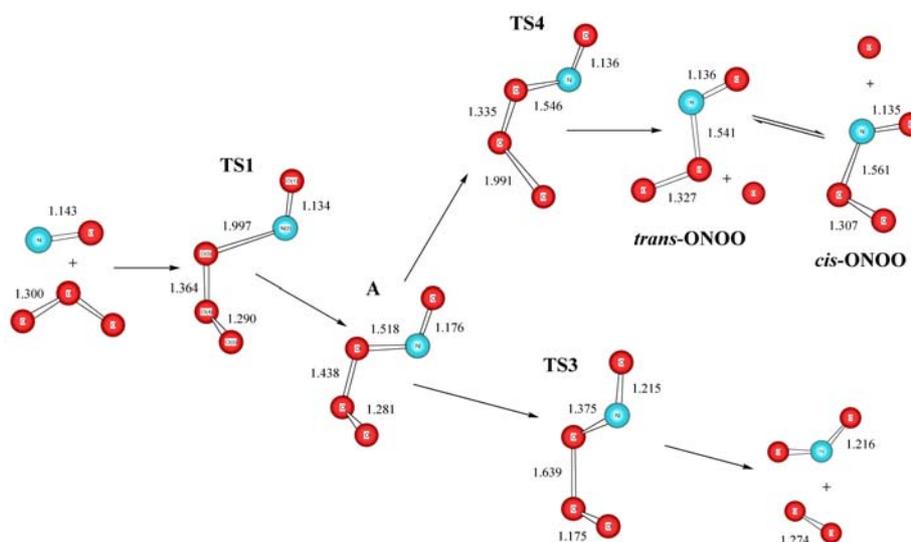


Figura 13.4: Mecanismo de las reacciones (13.8) y (13.9).

Resulta interesante puntualizar que ésta es una de las partes de nuestro trabajo que más esfuerzo requerirán en el futuro, con el fin de entender la dualidad de mecanismos encontrados a nivel QCISD y MP2.

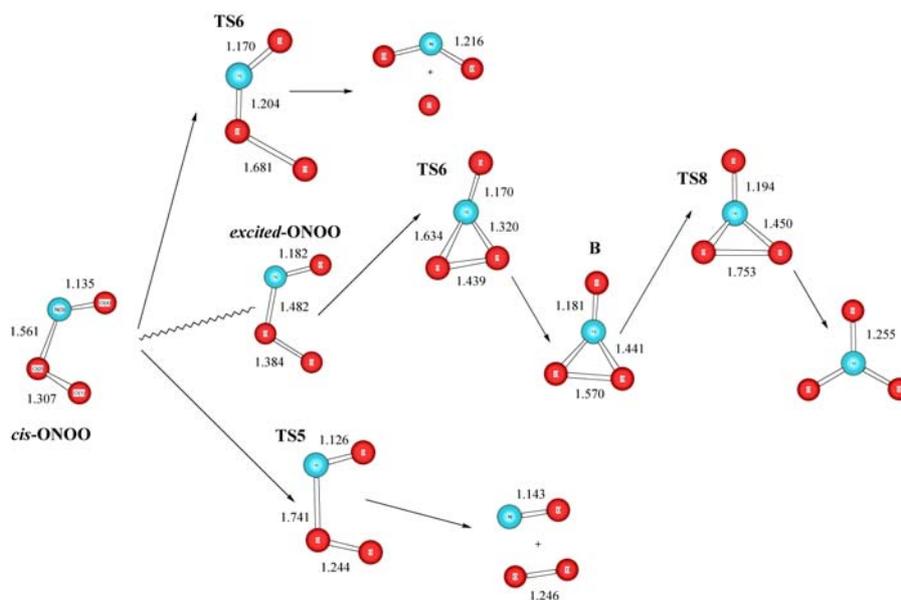


Figura 13.5: Mecanismo de las reacciones (13.10) a (13.12).

En cualquier caso, todas las vías de reacción alternativas calculadas y mostradas en las figuras 13.4 y 13.5 no están favorecidas cinéticamente, por lo que no pueden producirse bajo las condiciones normales de temperatura y presión típicas de las regiones más bajas de la atmósfera.

Es más, en las regiones de la atmósfera donde sí se dan las condiciones favorables para que tengan lugar estos procesos (mesosfera), tendrían que competir con la disociación en sus elementos, con lo que es poco probable

que especies como el radical ONOO puedan existir el tiempo suficiente como para poder ser observados.

### **13.7. Conclusiones**

Las conclusiones que pueden deducirse del presente capítulo son en parte idénticas a las encontradas en los capítulos 8 al 12, pero también las hay diferentes debido al distinto enfoque que se ha dado al sistema NO + O<sub>3</sub>. En cualquier caso, las resumimos todas lo más brevemente posible a continuación:

- Los métodos basados en la teoría DFT (funcionales híbridos B3LYP y B3PW91), no pueden resolver el mecanismo de la reacción (13.1) ni de ninguna de sus análogas X + O<sub>3</sub>.
- La interacción que se establece entre el radical NO y el ozono viene determinada, como en casos anteriores, por los orbitales  $\pi$  de la molécula de ozono. Sin embargo, en este caso se da la particularidad de que los átomos de la molécula de NO y los dos oxígenos más cercanos de la de ozono se sitúan todos en un mismo plano, lo que implica una dualidad de mecanismos de reacción (uno con conformación cis y otro trans) para dar lugar a los productos finales NO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.
- El camino de reacción cis está ligeramente favorecido desde un punto de vista cinético a pesar del impedimento estérico.
- Los métodos CC o QCI basados en una función de referencia UHF proporcionan resultados (tanto para la energía de activación como para

la entalpía de reacción) que están de acuerdo con los recomendados por la IUPAC.



### **III. CONCLUSIONES**



## **14. CONCLUSIONES GENERALES**

La presente Tesis Doctoral ha abordado el estudio teórico de las reacciones atmosféricas que tienen lugar entre el ozono y los radicales  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . Dichos radicales han sido seleccionados por diversas causas. El radical  $\text{NH}_2$ , concretamente, ha sido elegido porque debido a su naturaleza electrónica constituye el modelo idóneo tal que permite la utilización simultánea de métodos basados en una única referencia (de tipo UHF) y otros de tipo MCSCF, como el CASSCF y el CASPT2. El radical  $\text{H}_2\text{NO}$ , por el contrario, ha sido seleccionado con el fin de contrastar la hipótesis basada en medidas experimentales que explicaba el decaimiento observado de la constante de velocidad de pseudo primer orden de la reacción  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ . Los radicales isoelectrónicos  $\text{OH}$  y  $\text{F}$  se han estudiado por las implicaciones que suscitan en la química atmosférica y porque, junto al radical  $\text{NH}_2$ , constituyen una serie isoelectrónica sobre la que resulta interesante analizar la variación del comportamiento de la velocidad de reacción, amén de que existen numerosas medidas experimentales de ambas reacciones con las que contrastar dicha serie. Por último, los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  han sido seleccionados debido a que se trata de radicales cuyas reacciones con ozono gobiernan fenómenos de la importancia medioambiental que tienen el “smog” fotoquímico y la lluvia ácida, respectivamente.

La metodología más utilizada ha sido la teoría Coupled Cluster (CC) junto a su aproximación, la teoría Quadratic Configuration Interaction (QCI). La calidad y la validez de ambas han sido calibradas mediante la utilización de

otras aproximaciones metodológicas más sofisticadas como son las CASSCF y CASPT2 a través del sistema “modelo”  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ .

La aplicación de los métodos químico-cuánticos empleados en el presente trabajo ha permitido racionalizar la reactividad comparada de los diferentes radicales estudiados, a pesar de la dificultad intrínseca de los mismos, debido a su marcado carácter multiconfiguracional.

A continuación, resaltaremos algunos de los resultados más relevantes obtenidos para los diversos radicales estudiados.

- Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) no permiten racionalizar el mecanismo de ninguna de las reacciones del tipo  $X + \text{O}_3$  estudiadas en la presente Tesis Doctoral.
- La interacción que se establece entre cualquiera de los radicales  $X$  estudiados y el ozono, viene determinada por los orbitales de tipo  $\pi$  de la molécula de ozono. Se observa no obstante un caso particular en el sistema  $\text{NO} + \text{O}_3$ , en el que la molécula de  $\text{NO}$  se sitúa en el mismo plano en el que se encuentran los dos átomos de oxígeno más cercanos de la molécula de ozono. Esta particular disposición espacial implica la existencia de una dualidad conformacional de mecanismos que hemos denominado cis y trans, según si los cuatro átomos antes mencionados quedan en disposición cis o trans respectivamente. La única diferencia entre ambos mecanismos corresponde a una rotación de  $180^\circ$  del radical  $\text{NO}$  entorno al enlace que se forma entre el ozono y dicho radical. En el sistema  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$  se observa también la misma disposición espacial. Sin embargo, la simetría  $C_2$  en torno al enlace que se establece entre la molécula de  $\text{NO}_2$  y el ozono deshace la

posibilidad de que existan dos caminos de reacción diferentes dentro de la misma SEP.

- El mecanismo único de todas las reacciones estudiadas en el presente trabajo es una abstracción de oxígeno en una única etapa, a pesar de que el método MP2 indique la existencia de un intermedio de reacción  $[XO_3]$  en todos los casos. Esta afirmación se hace en base a los cálculos llevados a cabo por medio de las metodologías más sofisticadas QCISD y CASSCF, que no ofrecen dudas excepto en el caso de la reacción  $F + O_3$ . Para esta reacción, a nivel QCISD, que no CASSCF, se encuentra también un intermedio  $[FO_3]$ . Además hemos encontrado que ciertos trabajos de carácter experimental han sugerido la existencia de un aducto de reacción que responde a dicha estequiometría. Esta anomalía ha de deberse no obstante a que de todas las reacciones  $X + O_3$  estudiadas, la reacción  $F + O_3$  es curiosamente la menos exotérmica de todas y la que tiene un carácter multiconfiguracional más marcado. Lo que queda fuera de toda duda es que este tipo de reacciones se caracterizan por una región llana en la región en la que aparecen el intermedio de reacción Int y el estado de transición TS2 al nivel de cálculo MP2.
- La comparación de los resultados obtenidos por medio de la metodología más rigurosa CASPT2 (sistema “modelo”  $NH_2 + O_3$ ), más en consonancia con el carácter multiconfiguracional de los sistemas aquí estudiados, y los obtenidos por medio de los métodos CCSD(T) y QCISD(T), más asequibles y adecuados para comparar los diferentes sistemas reactivos entre sí, revela que dichas

aproximaciones proporcionan resultados satisfactorios, tanto en el cálculo de geometrías como de energías de activación y entalpías de reacción. La sobreestimación promedio en el cálculo de barreras de transición está tan sólo en torno a 1.5-2 kcal mol<sup>-1</sup> respecto de los valores encontrados en los diferentes trabajos experimentales, mientras que las entalpías de reacción calculadas no difieren apenas nada. Los resultados CASSCF/CASPT2 realizados también sobre los sistemas F + O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> corroboran igualmente esta afirmación.

- Las aproximaciones CCSD(T) y QCISD(T) proporcionan una visión de conjunto realista, ya que explican razonablemente bien la reactividad relativa de las distintas reacciones estudiadas en el presente trabajo. Así, hemos logrado establecer de forma teórica que la reactividad de los diferentes radicales con ozono sigue la siguiente pauta: F >> OH >> NH<sub>2</sub> >> NO >> NO<sub>2</sub>. A continuación vendría el radical H<sub>2</sub>NO, sin embargo, no existen datos experimentales del mismo con los que corroborar dicha hipótesis. Nuestros resultados coinciden satisfactoriamente con los datos relativos al resto de radicales estudiados.
- Las estructuras calculadas del estado de transición TS1 a nivel MP2 coinciden con las obtenidas por medio de las metodologías más sofisticadas QCISD y CASSCF cuando se tienen valores del diagnóstico  $T_1$  relativamente bajos (siempre algo < 0.045). Esto nos permite disponer de un criterio sencillo a la hora de estudiar otras reacciones X + O<sub>3</sub> en las que el radical X tenga un peso molecular tal

que sea inabordable por medio de las metodologías QCISD y por supuesto CASSCF/CASPT2.

De modo más particular, para algunas de las reacciones  $X + O_3$  estudiadas en la presente memoria de tesis, podemos destacar además las siguientes conclusiones:

En cuanto a la reacción  $H_2NO + O_3$ :

- La reacción  $H_2NO + O_3 \rightarrow NH_2 + 2O_2$  parece la única capaz de explicar la desviación observada de la velocidad de desaparición de pseudo-primer orden del  $NH_2$  a presiones parciales de ozono mayores a 1.0 torr observada por Bulatov y colaboradores<sup>88</sup>. Esta observación está de acuerdo con el tipo de mecanismo genérico encontrado para las reacciones  $X + O_3$ .
- Los resultados obtenidos indican la posibilidad de que en el mecanismo de reacción intervenga el intermedio  $H_2NOO$ , cuya existencia ya había sido postulada por Hack y colaboradores<sup>83</sup> con el fin de explicar la disminución que observaron de la constante de velocidad de la reacción  $NH_2 + O_2$  al incrementar la temperatura.

En cuanto a la reacción  $F + O_3$ :

- Las energías de activación calculadas por Li y colaboradores<sup>137</sup> a nivel G3 y G3MP2, si bien cuantitativamente quizá sean más cercanas a los valores experimentales que las predichas en nuestro trabajo, adolecen de varios defectos “formales” y una compensación de errores tal que

conduce a que sean muy bajas. Esto se debe a que la estructura MP2 del TS1 en la que se basan dichos métodos está sensiblemente desplazada hacia los productos, pero también al error que introduce la ZPC calculada a nivel MP2 (aproximadamente  $-2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

- En general, desaconsejamos este tipo de métodos, especialmente en este caso en el que se registran los valores más altos del diagnóstico  $T_1 = 0.0497$ .
- La existencia del intermedio  $\text{FO}_3$  señalada por Misochko y colaboradores<sup>136</sup> tiene que deberse, seguramente, a las condiciones especiales bajo las que se realizó el experimento, muy diferentes a las condiciones típicas propias de la atmósfera, a pesar de que en este caso particular el método QCISD también señalara su presencia. Esto tiene que deberse seguramente a que, de todos los casos, el sistema  $\text{F} + \text{O}_3$  es el más multiconfiguracional de todos ellos. La metodología más sofisticada CASSCF/CASPT2, no obstante, como en el resto de sistemas, sugiere un único estado de transición. De ser posible una optimización a nivel QCISDT o QCISD(T) al menos, seguramente este método señalaría hacia el mecanismo de reacción en una única etapa.

En cuanto a la reacción  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ :

- Los cálculos CCSD(T) y QCISD(T) realizados sobre este sistema, el de mayor tamaño molecular de todos, no permiten revelar la posible coexistencia de un mecanismo alternativo por el cual la molécula de ozono atacaría, en lugar de al átomo de nitrógeno, cualquiera de los

átomos de oxígeno de la molécula de dióxido de nitrógeno, lo que conduciría a  $\text{NO} + 2\text{O}_2$  en lugar de  $\text{NO}_3 + \text{O}_2$ . En cualquier caso, la nueva reacción implica un mecanismo complejo que es difícil que compita con el de la abstracción directa de oxígeno en una única etapa, amén de que un cálculo CASSCF/CASPT2 capaz de tener en cuenta este mecanismo alternativo y que incluya todo el espacio de valencia de este sistema (como hemos hecho en la reacción “modelo”  $\text{NH}_2 + \text{O}_3$ ) está, por el momento, fuera de nuestras posibilidades.

En cuanto a la reacción  $\text{NO} + \text{O}_3$ :

- La especial conformación geométrica en que se disponen los átomos de la molécula de NO y los dos más cercanos correspondientes a la molécula de ozono (en un mismo plano), hace que en este caso existan dos conformaciones posibles para el estado de transición TS1, cis y trans, según si esos cuatro átomos se disponen en una conformación de tipo cis o trans, respectivamente. Este factor implica la existencia de dos caminos de reacción diferentes sobre la misma SEP. De los dos, el camino de reacción cis se encuentra ligeramente favorecido.



## **IV. BIBLIOGRAFÍA**



## 15. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. T. Wilkins, *J. R. Sanitary Inst.*, 74 (1954) 1.
- [2] J. M. Wallace, P. V. Hobbs, *Atmospheric Science: an Introductory Survey*, Academic Press (1977).
- [3] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press (1991).
- [4] D. B. Dickens, R. Escribano, M. Gil Ojeda, V. J. Herrero Ruiz de Loizaga, Belén Maté Naya, A. Molina Cuevas, S. Montero Martín, J. Orphal, J. M. Orza Segade, N. Siddique, J. J. Sloan, I. Tanarro Onrubia, K. Wirtz, *Físico-Química de la Atmósfera*, Comité de Espectroscopia, Sociedad Española de Óptica (2001).
- [5] S. Chapman, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, 3 (1930) 103.
- [6] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, 249 (1974) 810-812.
- [7] M. B. McElroy, R. J. Salawich, S. C. Wofsy, J. A. Logan, *Nature*, 321 (1986) 759-762.
- [8] C. E. Wayne, R. P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford Chemistry Premiers, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [9] D. L. Albritton, M. R. Allen, WG1 Report. *Climate Change: The Scientific Basis; Summary for Policymakers*. IPCC Secretariat. World

- Meteorological Association, Geneva, Switzerland. IPCC Third Assessment Report: Contributions of IPCC Working Groups (2001).
- [10] C. R. Bentley, *Science*, 275 (1997) 1077.
- [11] P. J. DeMott, D. C. Rogers, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (1998) 1387-1390.
- [12] J. Heicklen, K. Westberg, N. Cohen, *Report No. 115-69*, Center for Environmental Studies (1969).
- [13] B. Weinstock, *Science*, 166 (1969) 224-225.
- [14] D. H. Stedman, E. D. Morris Jr., E. E. Davy, H. Niki, B. Weinstock, *The Role of OH Radicals in Photochemical Smog Reactions*, 160<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, IL, Sept. 14-18 (1970).
- [15] H. Levy, *Science*, 173 (1971) 141-143.
- [16] U. Platt, D. Perner, H. W. Pätz, *J. Geophys. Res.*, 84 (1979) 6329-6335.
- [17] D. Perner, H. Platt, *Geophys. Res. Lett.*, 6 (1979) 917-920.
- [18] U. Platt, D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris, J. N. Jr. Pitts, *Geophys. Res. Lett.*, 7 (1980) 89-92.
- [19] M. M. Millán, B. Artiñano, L. Alonso, M. Navazo, M. Castro, *Atmospheric Environment*, 25A (1991) 949-963.

- [20] F. E. Blacet, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1339-1342.
- [21] P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York (1961).
- [22] J. G. Calbert and W. R. Stockwell, *Can. J. Chem.*, 61 (1983) 983.
- [23] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Jr. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, London, (1999).
- [24] T. Cocks, *The Chemistry and Deposition of Nitrogen Species in the Troposphere*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1993).
- [25] P. Schüt and R. B. Cowling, *Plant Disease*, 69 (1985) 548.
- [26] D. J. Jacob and M. R. Hoffmann, *J. Geophys. Res.*, 88 (1983) 6611-6621.
- [27] T. Veszprémi, M. Fehér, *Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing, Dordrecht, New York, Norwell (1999).
- [28] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York (1999).
- [29] S. Wilson, *Methods in Computational Chemistry*, Plenum Press, New York (1988).
- [30] W. Heitler, F. London, *Z. Physik.*, 44 (1927) 455.

- [31] M. D. Zeldin, D. M. Thomas, *Int. Conference on Environmental Sensing and Assessment*, Las Vegas, NV, September 14-19 (1975).
- [32] M. Martínez-Ávila, J. Peiró-García, V. M. Ramírez-Ramírez, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys. Lett.*, 370 (2003) 313.
- [33] V. M. Ramírez-Ramírez, J. Peiró-García, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys. Lett.*, 391 (2004) 152.
- [34] M. P. Pérez-Casany, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, F. Tomás-Vert, E. Martínez-Ataz, B. Cabañas-Galán, A. Aranda-Rubio, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 6978.
- [35] M. P. Pérez-Casany, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11585.
- [36] M. C. Piqueras, R. Crespo, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 537 (2001) 199.
- [37] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 (1928) 328.
- [38] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15 (1930) 126.
- [39] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [40] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35 (1930) 210.
- [41] (a) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York (1986). (b) P. Hariharan, J. Pople, *Theoret. Chim. Acta*, 28 (1973) 213. (c) R.

- Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650.
- [42] (a) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007. (b) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796.
- [43] J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 4070.
- [44] P. Knowles, M. Schütz, H. -J. Werner, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, John von Neumann Institute für Computing (2000).
- [45] B. O. Ross P.-O. Widmark, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, University of Lund, Lund, (2000).
- [46] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill, New York (1989).
- [47] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 10 (1976) 1.
- [48] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [49] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4256.
- [50] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, 14 (1969) 35.
- [51] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, 5 (1971) 359.

- [52] R. J. Bartlett, *Modern Electronic Structure Theory*, D. R. Editions, World Scientific, Singapore (1995).
- [53] T. J. Lee, J. E. Rice, G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *Theoret. Chim. Acta*, 75 (1989) 81.
- [54] T. J. Lee, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 23 (1989) 199.
- [55] D. Jayatilaka, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 9734.
- [56] J. C. Rienstra-Kiracofe, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000) 9823.
- [57] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 5906.
- [58] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, 18 (1986) 281.
- [59] R. J. Bartlett, H. Sekino, G. D. Purvis, *Chem. Phys. Lett.*, 98 (1983) 66.
- [60] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 4041.
- [61] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 479.
- [62] J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.*, 153 (1988) 303.
- [63] J. Krusák, S. Ten-NO, S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 7185.

- [64] H. Yuan, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.*, 324 (2000) 389.
- [65] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 5968.
- [66] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 7221.
- [67] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 7764.
- [68] C. W. Bauschilcher Jr., S. R. Langhoff, *Science*, 254 (1991) 394.
- [69] D. J. DeFees, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 333.
- [70] B. O. Roos, The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. In *Advances in Chemical Physics, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1987) Chapter 69, p. 399.
- [71] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48 (1980) 157.
- [72] B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 14 (1980) 175.
- [73] B. Huron, P. Rancurel, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 5745.
- [74] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 35 (1974) 33.

- [75] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, P. -Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, Multiconfigurational perturbation theory: applications in electronic spectroscopy. In *Advances in Chemical Physics, New Methods in Computational Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1995).
- [76] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48 (1980) 157.
- [77] B. O. Roos, P. Linse, P. E. M. Siegbahn, R. A. Blomberg, *Chem. Phys.*, 66 (1982) 197.
- [78] Gaussian 98 (Second Edition). Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Frakas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martín R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B.G., Chen W., Wong M. W., Andrés J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S. y Pople J. A., Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1998.
- [79] K. Andersson, M. Baryz, A. Bernhardsson, M. R. A. Bolmberg, P. Boussard, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, B. Hess, G.

- Karlström, R. Lindh, P. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, B. Schimmelpfenning, M. Schtz, L. Seijo, L. Serrano, P. E. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, U. Wahlgren, P. Widmark. *MOLCAS Version 5.0*. Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, Univ. of Lund, P. O. B. 124, s-221 00 Lund, Sweden, Lund, 2000.
- [80] S. G. Cheskis, O. M. Sarkisov, *Chem. Phys. Lett.*, 62 (1979) 72.
- [81] P. B. Pagsberg, J. Eriksen, H. C. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 83 (1976) 433.
- [82] R. Lesclaux, M. Demissy, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 443.
- [83] W. Hack, O. Horie, H. Gg. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 765.
- [84] G. A. Dawson, *J. Geophys. Res.*, 82 (1977) 3125.
- [85] T. E. Graedel, *J. Geophys. Res.*, 84 (1979) 273.
- [86] K. J. Olszyna, J. Heicklen, *Advan. Chem. Ser.*, 113 (1972) 191.
- [87] H. Kurasawa, R. Lesclaux, *Chem. Phys. Lett.*, 72 (1980) 437.
- [88] V. P. Bulatov, A. A. Buloyan, S. G. Cheskis, M. Z. Kozliner, O. M. Sarkisov, A. I. Trostin, *Chem. Phys. Lett.*, 74 (1980) 288.
- [89] W. Hack, O. Horie, H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 85 (1981) 75.
- [90] R. Patrick, D. M. Golden, *J. Chem. Phys.*, 88 (1984) 491.

- [91] S. G. Cheskis, A. A. Iogansen, O. M. Sarkisov, A. A. Titov, *Chem. Phys. Lett.*, 120 (1985) 45.
- [92] G. Herzberg, *In Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1966).
- [93] T. Tanaka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, 33 (1970) 538.
- [94] K. Dressler, D. A. Ramsay, *Phil Trans A.*, 251 (1959) 553.
- [95] S. R. Langhoff (Ed.), *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, NASA Ames Research Center, Moffett Field, California, U.S.A. (1995) p. 287.
- [96] A. W. Salotto and L. Burnelle, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 333.
- [97] Y. Ellinger, R. Subra, A. Rassat, J. Douady and G. Berthier, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 476.
- [98] Z. L. Cai, *Chem. Phys.*, 169 (1993) 75.
- [99] I. Komaromi, J. M. J. Tronchet, *Chem. Phys. Lett.*, 215 (1993) 444.
- [100] M. Dupuis, G. Fitzgerald, B. Hammond, W. A. Lester, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 2691.
- [101] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 334.
- [102] D. -Y. Hwang, A. M. Mebel, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 10847.

- [103] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2154.
- [104] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523.
- [105] Evaluated Kinetic and Photochemical Data, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1396.
- [106] R. A. Back and T. Yokota, *Intern. J. Chem. Kinetics.*, 5 (1973) 1039.
- [107] F. W. Dalby, *Canad. J. Phys.*, 36 (1958) 1336.
- [108] J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar and E. Weinberger, *Canad. J. Phys.*, 61 (1983) 1106.
- [109] J. W. Chamberlain and F. L. Roesler, *Astrophys. J.*, 21 (1955) 541.
- [110] H. S. Johnston, *Science*, 173 (1971) 517.
- [111] R. S. Stolarski and R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 161.
- [112] J. Hampson, Canadian Armament Research Development *Establishment*, Tech Note 1627/64 (1964).
- [113] B. G. Hunt, *J. Geophys. Res.*, 71 (1966) 1385.
- [114] J. G. Anderson and F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.*, 19, (1973) 483.
- [115] M. J. Kurylo, *Chem. Phys. Lett.*, 23 (1973) 467.
- [116] A. R. Ravishankara, P. H. Wine and A. O. Langford, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 984.

- [117] M. S. Zahniser and C. J. Howard, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 1620.
- [118] C. A. Smith, L. T. Molina, J. J. Lamb and M. J. Molina, *Int. J. Chem. Kinet.*, 16 (1984) 41.
- [119] W. B. DeMore, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.*, 1 (1975) 273.
- [120] R. Simonaitis and J. Heicklen, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1932.
- [121] W. B. DeMore and E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1447.
- [122] W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1113.
- [123] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1405.
- [124] Information obtained from the EMSL Computational Chemistry Results Database, Version 1.0, as developed and distributed by the Theory, Modeling and Simulation Group, W. R. Wylie Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest National Laboratory, 906 Battelle Blvd., Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. See also: D. Feller, *J. Comp. Chem.*, 17 (1996) 1571 and D. Feller and K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 154.

- [125] W. Wongdontry-Stuper, R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis, J. Heicklen, *J. Photochem.*, 10(1979) 163.
- [126] S. S. Prasad, W. M. Adams, *J. Photochem.*, 13(1980) 234.
- [127] W. M. Adams, *Nature*, 285(1980) 152.
- [128] D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, J. Troe, R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11(1982) 327.
- [129] J. M. Nicovich, K. D. Kreutter, P. H. Wine, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22(1990) 399.
- [130] J. Zhang, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 6485.
- [131] H. Grothe, H. Willner, *Angew. Chem.*, 33 (1994) 1482.
- [132] R. O. Carter III, L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2351.
- [133] J. Peiró-García, I. Nebot-Gil, M. Merchán, *ChemPhysChem.*, 4 (2003) 366-372.
- [134] J. Peiró-García, I. Nebot-Gil, *ChemPhysChem.*, 4 (2003) 843-847.
- [135] J. Peiró-García, I. Nebot-Gil, *J. Comput. Chem.*, 24 (2003) 1321-1328.
- [136] E. Ya. Misochko, A. V. Akimov, C. A. Wight, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 7972.

- [137] L-C. Li, J. Wang, X. Wang, A-M. Tian, N-B. Wong, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 87, 288.
- [138] V. Frecer, D. C. Jain, A-M. Sapse, *Structural Chemistry*, 9 (1998) 9.
- [139] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC (D. R. Lide Editor-in-chief), (1999-2000).
- [140] R. M. Harrison, *Pollution: Causes, Effects and Control*, Royal Society of Chemistry, London (1990).
- [141] T. Y. Chang, J. M. Norbeck, and B. Weinstock, *Environ. Sci. Technol.*, 13 (1979) 1534.
- [142] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; Wiley-Interscience, U. K. (1986).
- [143] C. W. Spicer, *Science*, 215 (1982) 1095.
- [144] P. J. Crutzen, *Quart., J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96 (1970) 320.
- [145] H. Johnston, *Science*, 173 (1971) 1517.
- [146] E. D. Morris, Jr. and H. Niki, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1337.
- [147] S. M. Japar and H. Niki, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1629.
- [148] A. R. Ravishankara and R. L. Mauldin III, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 3144.

- [149] R. Atkinson, W. P. L. Carter, C. N. Plum, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr., *Int. J. Chem. Kinet.*, 16 (1984) 887.
- [150] P. Pérez Casany, Tesis Doctoral, Universitat de València (1999).
- [151] P. J. Crutzen, Quart., *J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96 (1970) 320.
- [152] J. A. Ghormley, R. L. Ellsworth, and C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1341.
- [153] D. D. Davis, J. Prusaczyk, M. Dwyer, and P. Kim, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1775.
- [154] R. A. Graham and H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 4628.
- [155] R. E. Huie and J. T. Herron, *Chem. Phys. Lett.*, 27 (1974) 411.
- [156] R. A. Cox and G. B. Coker, *J. Atmos. Chem.*, 1 (1983) 53.
- [157] P. W. C. Verhees and E. H. Adema, *J. Atmos. Chem.*, 2 (1985) 387.
- [158] H. S. Johnston and D. M. Yost, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 386.
- [159] H. W. Ford, G. J. Doyle, and N. Endow, *J. Chem Phys.*, 26 (1957) 1336.
- [160] D. H. Stedman and H. Niki, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2604.
- [161] C. H. Wu, E. D. Morris, Jr., and H. Niki, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2507.

- [162] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1405.
- [163] D. R. Cide (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> edn. CRL Press, Boca Raton, FL (1993), reprinted from: *Kagaku Benran*, 3<sup>rd</sup> edn, vol. II, (1984) 649.
- [164] A. Stirling, I. Papal, J. Mink and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 2910.
- [165] U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.*, 185 (1991) 131.
- [166] R. D. Davy and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 4410.
- [167] B. Kim, B. L. Hammond, W. A. Lester and H. S. Johnston, *Chem. Phys. Lett.*, 168 (1990) 131.
- [168] V. R. Morris, S. Bahtia, and J. H. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 9203.
- [169] D. Wang, P. Jiang, X. Qian, and G. Hong, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 3003.
- [170] J. F. Stanton, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 4084.
- [171] T. D. Crawford, T. J. Lee, N. C. Handy, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 9980.

- [172] J. F. Stanton, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 5554.
- [173] F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.*, 169 (1990) 519.
- [174] J. L. Hardwick and J. C. D. Brand, *Can. J. Phys.*, 54 (1976) 80.
- [175] A. Stirling, I. Papal, J. Mink and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 2910.
- [176] A. J. Allmand, J. W. T. Spinks, *J. Chem. Soc.*, (1932) 599.
- [177] G. K. Rollefson, A. C. Byms, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 364.
- [178] A. C. Byms, G. K. Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2245.
- [179] R. W. Davidson, D. G. Williams, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2515.
- [180] W. W. Stuper, R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis, J. Heicklen, *J. Photochem*, 10 (1979) 163.
- [181] S. S. Prasad, W. M. Adams, *J. Photochem*, 13 (1980) 243.
- [182] S. S. Prasad, *Nature (London)*, 265 (1980) 152.
- [183] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.
- [184] H. Eyring, W. F. K. Wynne-Jones, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 492.
- [185] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1935) 875.

- [186] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, Chichester (1986).
- [187] J. T. Middleton, J. B. Kondrick Jr., H. W. Schwalm, *Plant Dis. Re.*, 245 (1959) 35.
- [188] A. Haagen-Smit, E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull, W. Noble, *Plant Physiol.*, 27 (1951) 18.
- [189] A. J. Haagen-Smit, *Indust. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1342.
- [190] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 4 (1954) 105.
- [191] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *SAE Trans.*, 63 (1955) 575.
- [192] A. J. Haagen-Smit, M. M. Fox, *Indust. Eng. Chem.*, 48, (1956) 1484.
- [193] M. S. Johnston, *Science*, 173 (1971) 517.
- [194] J. C. Graves, D. Garvin, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 384.
- [195] D. van den Ende, S. Stolte, J. B. Cross, G. H. Kwei, J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 2206.
- [196] P. Adler-Golden, tomado de la referencia 199.
- [197] M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, R. P. Wayne, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 359.
- [198] P. N. Clough, B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 915.

- [199] D. H. Stedman, H. Niki, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2604.
- [200] P. B. Bemand, M. A. A. Clyne, R. T. Watson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70 (1974) 564.
- [201] J. W. Birks, B. Shoemaker, T. J. Leck, D. M. Hinton, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 5181.
- [202] H. H. Lippmann, B. Jesser, U. Schurath, *Int. J. Chem. Kinet.*, 12 (1980) 547.
- [203] G. W. Ray, R. T. Watson, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1673.
- [204] J. V. Michael, J. E. Allen Jr., W. D. Brobst, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 4109.
- [205] R. A. Borders, J. W. Birks, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3295.
- [206] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1401-1402.
- [207] J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, J. W. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16 (1987) 938-939.
- [208] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- [209] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648. (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 2155. (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 97

- (1992) 9173. (d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [210] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648. (b) J. P. Perdew, Y. Wang, Y, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [211] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [212] J. Peiró-García, I. Nebot-Gil, *J. Phys. Chem.*, 106 (2002) 10302-10310.
- [213] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1993).

## **V. APÉNDICES**



## 16. LISTA DE ACRÓNIMOS

A continuación listaremos todos los acrónimos utilizados en la presente tesis. Cuando las siglas se corresponden a la palabra original inglesa, daremos la correspondiente equivalencia en este mismo idioma, cuando por el contrario las siglas correspondan a una perífrasis en castellano, daremos la equivalencia en este último idioma.

AM1	Austin Method v.1
ANO	Atomic Natural Orbital
B3LYP	Becke-3 Lee Yang Parr Functional
B3PW91	Becke-3 Perdew Wang 91 Functional
CAS	Complete Active Space
CASPT2	Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
CC	Coupled Cluster
CCSD	Coupled Cluster of Singles and Doubles
CCSD(T)	Coupled Cluster of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory.
CCSDT	Coupled Cluster Singles, Doubles, and Triples
CFCs	Cloroflourocarbonos
CISD	Configuration Interaction of Singles and Doubles
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
DFT	Density Functional Theory

DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
DZ	Doble-Zeta
FCI	Full Configuration Interaction
G2	Gaussian-2
G2MP2	Gaussian-2 abreviado
G2Q	Gaussian-2 basado en geometrías QCISD/6-31G*
G3	Gaussian-3
G3MP2	Gaussian-3 abreviado
GTO	Gaussian Type Orbitals
HF	Hartree Fock
HLC	High Level Correction
HPES	Hyper Potencial Energy Surface
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCSCF	Multi-Configurational Self Consistent Field
MP2	Møller-Plesset to Second Order
MP4	Møller-Plesset to Fourth Order
MR	Multi Referente
MRCI	Multi Referente Configuration Interaction
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno: NO y NO <sub>2</sub> generalmente
OM	Orbital Molecular
OSRHF	Open Shell Restricted Hartree Fock
PES	Potencial Energy Surface
PMP2	Projected Møller-Plesset to Second Order
PM <sub>x</sub>	Particulate Matter
QCI	Quadratic Configuration Interaction
QCISD	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles

QCISD(T)	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles with Triples introduced by perturbation theory
QCISD(TQ)	Quadratic Configuration Interaction of Singles and Doubles with Triples and Quadruples introduced by perturbation theory.
QCISDT	Quadratic Configuration Interaction of Singles, Doubles, and Triples
RH	Se refiere a cualquier enlace C-H en un alcano.
RHF	Restricted Hartree Fock
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SCF	Self Consistent Field
SR	Single Reference
STO	Slater Type Orbitals
TS	Transition State
TZ	Triple Zeta
UHF	Unrestricted Hartree Fock
UHF-CCSD	Se refiere a que el método CCSD se basa en una función UHF
UV	Ultravioleta
VOC	Volatile Organic Compounds
ZPC	Zero Point Correction, es idéntico a ZPE



## 17. ARTÍCULOS PUBLICADOS

*Pues hermanos y señores, ya  
sabéis sin que os lo diga que  
se ganan los honores con  
grandísima fatiga.*

Proverbio castellano extraído de:  
El Sol de Breda  
Arturo Pérez-Reverte

En este capítulo se incluyen las publicaciones originales que han dado lugar a la presente Tesis Doctoral. Además se incluyen otras dos publicaciones realizadas por el autor de este trabajo muy relacionadas con la química atmosférica.

### **Lista de publicaciones**

- I. An Ab Initio Study on the Mechanism of the Atmospheric Reaction  
 $\text{NH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NO} + \text{O}_2$ .  
Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil, Manuela Merchán.  
*ChemPhysChem*, 4, 2003, 366-372.

- II. A Theoretical Ab Initio Study on the  $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$  Reaction.
- Julio Peiró-García, Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.
- Journal of Computational Chemistry*, 24, 2003, 1321-1327.
- III. Ab Initio Study on the Mechanism of the Atmospheric Reaction  $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ .
- Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.
- ChemPhysChem*, 4, 2003, 843-847.
- IV. An ab initio study on the mechanism of the  $\text{F} + \text{O}_3 \rightarrow \text{FO} + \text{O}_2$ : comparative reactivity study along the isoelectronic  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ , and  $\text{F}$  radical series.
- Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.
- Chemical Physics Letters*, 391, 2004, 195-199.
- V. Ab Initio Study of the Mechanism of the Atmospheric Reaction:  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ .
- Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.
- Journal of Computational Chemistry*, 24, 2003, 1657-1663.
- VI. Ab Initio Study of the Mechanism and Thermochemistry of the Atmospheric Reaction:  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ .

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.

*Journal of Physical Chemistry A*, 106, 2002, 10302-10310.

Otras publicaciones no incluidas en la presente tesis:

VII. Ab initio study on the mechanism of the  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$  reaction.

Mónica Martínez-Ávila, Julio Peiró-García, Víctor M. Ramírez-Ramírez, Ignacio Nebot-Gil.

*Chemical Physics Letters*, 370, 2003, 313-318.

VIII. Theoretical study of the OH addition to the  $\beta$ -pinene.

Víctor M. Ramírez-Ramírez, Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil

*Chemical Physics Letters*, 391, 2004, 152-156.



## ARTÍCULO I

**“An Ab Initio Study on the Mechanism of the  
Atmospheric Reaction  $\text{NH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NO} + \text{O}_2$ ”.**

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil, Manuela Merchán.

*ChemPhysChem*, 4, 2003, 366-372.



## ARTÍCULO II

### **“A Theoretical Ab Initio Study on the $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_3$ Reaction”.**

Julio Peiró-García, Víctor M- Ramírez-Ramírez,  
Ignacio Nebot-Gil.

*J. Comp. Chem.*, 24, 2003, 1321-1327.



## ARTÍCULO III

**“Ab Initio Study on the Mechanism of the  
Atmospheric Reaction  $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ ”.**

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.

*ChemPhysChem*, 4, 2003, 843-847.



## ARTÍCULO IV

**“An ab initio study on the mechanism of the  $F + O_3 \rightarrow FO + O_2$ : comparative reactivity study along the isoelectronic  $NH_2$ ,  $OH$ , and  $F$  radical series”.**

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.

*Chem. Phys. Lett.*, 391, 2004, 195-199.



## ARTÍCULO V

**“Ab Initio Study of the Mechanism of the  
Atmospheric Reaction:  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ ”.**

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.

*J. Comp. Chem.*, 24, 2003, 1657-1663.



## ARTÍCULO VI

**“Ab Initio Study of the Mechanism and Thermochemistry  
of the Atmospheric Reaction:  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ”.**

Julio Peiró-García, Ignacio Nebot-Gil.

*J. Phys. Chem. A*, 106, 2002, 10302-10310.

