

4.2 Consideracions generals.

Tal i com hem avançat anteriorment, en aquest apartat parlarem d'aquells resultats que poden tenir un caràcter més general i no només específic per a les dues reaccions estudiades. La finalitat és analitzar quins factors poden ser importants per al càlcul de les constants de velocitat, quins mètodes electrònics són els més adequats, quina informació podem obtenir dels nostres càlculs, i veure fins a quin punt els nostres resultats són quantitativament acurats. Amb això pretenem establir-nos unes pautes per a l'estudi de reaccions més complexes.

4.2.1 Barreres d'energia experimentals.

En aquest punt parlarem bàsicament dels resultats obtinguts en l'article 6. Ja hem comentat la utilitat de poder disposar de les barreres d'energia i del problema d'obtenir-les a partir de les dades experimentals, especialment per a reaccions amb efectes variacionals i túnel⁴¹. Aquí ens centrarem en dos punts : un és la partició entre barrera entròpica i entàlpica que s'obté a partir de les dades experimentals; i l'altre és l'ús de les barreres deduïdes experimentalment com a guia per avaluar les barreres teòriques.

Pel que fa al primer tema els resultats obtinguts en l'article 6 per a la reacció (2a) seguint el procediment **A**, és a dir sense tenir en compte que la barrera entàlpica i entròpica varien amb la temperatura (veure punt 4.1.6), ens donen un $\Delta H^{\text{tot.o}}$ de 3,49 kcal/mol i un $\Delta S^{\text{tot.o}}$ de -16,33 cal/(mol K).

Si no ometem el fet que aquestes magnituds varien amb la temperatura i seguim el procediment **B** utilitzant els ajustos analítics experimentals^{68,92,93} del tipus Eq.55, els resultats són significativament diferents dels obtinguts seguint el procediment **A** i també difereixen entre ells segons l'ajust analític de partida. Comparant amb el procediment **A**, tots els valors obtinguts de $\Delta H^{\text{tot.o}}(T)$ són menors, i per a $\Delta S^{\text{tot.o}}(T)$ en general són més negatius. Seguint aquest procediment **B** (experimental) la partició entre barrera entàlpica i entròpica totals, i

sobretot la seva variació amb la temperatura, depèn fortament de l'ajust a partir del qual s'obtenen (veure Figura 32), però els valors de $\Delta G^{\text{tot},o}(T)$ són pràcticament iguals (veure la Figura 2 de l'article 6 i comentaris al respecte).

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts seguint el procediment **B** amb les constants de velocitat teòriques (Taula 1 de l'article 6), cap dels procediments anteriors reproduïx la tendència teòrica. El procediment **A** i **B** (experimental) donen unes barreres que correspondrien a les teòriques a 1000-1500 K i a $T < 223$ K, respectivament. Però probablement la diferència més important no és aquesta, ja que tampoc estem segurs que el resultat teòric sigui numèricament el bo, sinó el fet que la variació d'aquestes magnituds amb la temperatura és completament diferent en els tres procediments (**A**, **B** experimental i **B** teòric), i que dins del procediment **B** experimental també depèn de l'ajust analític utilitzat.

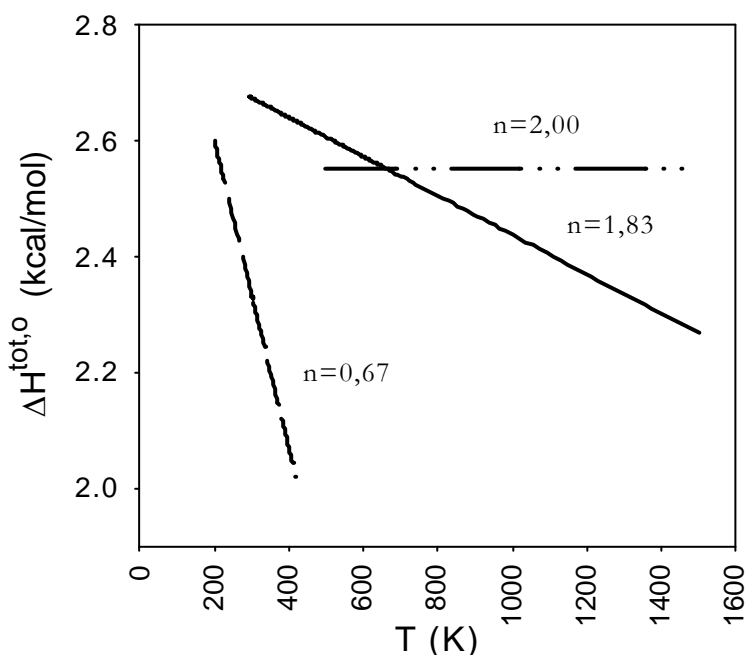


Figura 32. Barreres totals d'entalpia obtingudes seguint el procediment **B** a partir de tres ajustos experimentals del tipus Eq.55. Al costat de cada corba es dona el valor de n del corresponent ajust.

Així doncs, no és possible obtenir a partir de les dades experimentals les barreres totals d'entalpia i d'entropia ni la seva variació amb la temperatura (ni tan sols qualitativament) per a aquest tipus de reaccions.

L'altre tema a discutir és l'ús de barreres d'energia obtingudes a partir de dades experimentals (especialment de barreres d'entalpia) com a referència per a l'elecció de mètodes de càlcul *ab initio*. Com acabem de veure a partir de les constants de velocitat experimentals no es poden determinar les barreres totals d'energia. Un altre camí possible seria determinar la barrera total d'entalpia a partir de l'energia d'activació calculada en un interval molt petit de temperatures ($\Delta H^{\text{tot.o}}(T) = E_a(T) - 2RT$, per a una reacció bimolecular en fase gas). En aquest cas aconseguiríem un valor per a $\Delta H^{\text{tot.o}}(T)$. Ara bé, ens seria útil aquest valor?

Aquestes magnituds totals són valors aparents que engloben la barrera en el punt sella i les contribucions de l'efecte variacional i del túnel, però amb les dades experimentals no es pot saber el pes de cada contribució. En canvi, el valor teòric amb el qual normalment decidiríem si el mètode *ab initio* és l'adequat o no és la barrera d'entalpia en el punt sella (o l'energia adiabàtica en el punt sella com a primera aproximació). Així doncs, estaríem comparant el valor de la barrera **total** deduïda amb dades experimentals amb el valor de la barrera en el **punt sella** calculat teòricament. Per a aquestes reaccions en fase gas on l'efecte túnel acostuma a tenir força rellevància, i els efectes variacionals a vegades també, aquesta comparació per validar o calibrar els mètodes de càlcul electrònics ens conduirà a un error (cal tenir en compte que les constants de velocitat són molt sensibles a petits canvis en la barrera d'energia).

Per exemple, en el cas de la reacció del metà amb el radical hidroxil (2a) a 298 K el $\Delta H^{\text{tot.o}}(T)$ és un $\approx 22\%$ (procediment **B** teòric) i un $\approx 49\%$ (procediment **A** experimental) majors que la barrera d'entalpia avaluada en el punt sella ($\Delta H^{\ddagger.o}(T)$). En el primer cas la diferència es deu a l'efecte variacional i al túnel, tot i que en aquesta reacció aquests dos efectes es contraresten (veure Figura 3 i Taula 2 de l'article 6). En el segon cas, a més a més que el $\Delta H^{\text{tot.o}}(T)$ deduït de les dades experimentals conté implícitament la contribució del túnel i de l'efecte variacional, hi ha l'error que ja hem comentat lligat al procediment seguit per determinar-lo.

Un altre exemple el trobem en la reacció (1b) de l'aigua amb el radical hidroxil, on els efectes són majors (l'efecte variacional és molt petit però la correcció de túnel és molt gran). En aquest cas hem vist com la contribució de túnel representa un 29% de la barrera total

d'entropia (article 1). I pel que fa a la barrera total d'entalpia teòrica a 300 K (2,5 kcal/mol) és ≈ 9 kcal/mol inferior a l'energia adiabàtica avaluada en el punt sella (per tant també serà molt inferior a $\Delta H^{\ddagger,0}(T)$).

Per tant, encara que disposem del valor de $\Delta H^{\text{tot},0}(T)$ no ens servirà quantitativament com a referència ja que el que nosaltres calcularem teòricament serà $\Delta H^{\ddagger,0}(T)$.

Per acabar aquest punt farem un comentari respecte a la barrera d'energia lliure. Tot i que a partir de les constants de velocitat experimentals sí que és possible obtenir un valor coherent de la barrera d'energia lliure, com a resultat de la relació unívoca entre ambdues magnituds, aquest valor correspon a la barrera total d'energia lliure. Per tant, en el cas d'una reacció amb efectes variacionals i túnel continuem tenint el mateix problema de no poder comparar directament amb l'energia lliure avaluada en el punt sella.

4.2.2 La formació d'un complex.

En el cas que es formi un o més complexos de Van der Waals o per pont d'hidrogen al llarg del camí de reacció hi ha dos aspectes diferents que cal tenir en compte.

El primer és l'efecte del coll d'ampolla dinàmic extra que apareix al llarg del camí de reacció en la zona d'associació o de dissociació. Ja hem vist que el flux avaluat en aquest coll d'ampolla dinàmic local forma part de l'expressió de la constant de velocitat global del procés ($k^{\text{CUS}}(T)$). En les dues reaccions estudiades fins ara aquesta contribució era nul·la. Ens fixarem com a exemple en la formació del complex C en la reacció de l'aigua amb el radical hidroxil. A mesura que els dos reactius es van apropant per formar C l'energia potencial i l'energia adiabàtica disminueixen de manera monòtona. Només quan s'avalua l'energia lliure al llarg del camí d'associació apareix un petit màxim. Com que els complexos³⁶ que es formen en aquestes reaccions atmosfèriques acostumen a ser el resultat d'interaccions febles i no d'una addició com a tal, aquest tipus de perfil d'associació serà el més comú. Aleshores, si el coll d'ampolla dinàmic que ve darrera (el de l'abstracció en aquest cas) és suficientment alt

l'associació no contribuirà directament en la $k^{\text{CUS}}(\text{T})$. Però si el procés que segueix la formació del complex té lloc a través d'una barrera d'energia lliure del mateix ordre o menor que la de l'associació, llavors sí que caldrà tenir en compte directament l'associació. En els resultats que es donen en els darrers treballs de l'Annex es poden veure diferents situacions possibles.

L'altre aspecte que cal tenir en compte és com l'existència del complex modifica la constant de velocitat del procés que segueix a la seva formació. Aquest és l'estudi que vam fer en l'article 2. En la Figura 27 del punt 4.1.2 hem dibuixat diferents perfils d'energia adiabàtica que simulen reaccions on es formen dos complexos (un en el canal d'entrada i un en el canal de sortida). La barrera d'energia adiabàtica i la zona propera al punt sella s'ha mantingut igual en totes les corbes i només s'ha canviat l'estabilitat dels complexos formats. Aquesta variació ja és suficient perquè el coeficient de transmissió^{7,8,54} pel procés simulat (per exemple una abstracció d'hidrogen) canviï de 2334 per a la corba 1, on el complex és més estable, a 573 per a la corba 4, on el complex quasi no existeix (per a més detalls veure Taula III de l'article 2). I l'efecte no és només en la constant de velocitat sinó també en els efectes cinètics isotòpics i en els paràmetres d'Arrhenius (Taula III i IV de l'article 2). Per exemple, el quocient $k_{i,a}/k_{i,d}$ passa de 25,49 per a la corba 1 a 16,05 per a la corba 4, i l'energia d'activació en l'interval 300-420 K de 4,34 a 5,85 per a la corba 1 i 4, respectivament. En mirar aquests resultats cal tenir en compte que en aquestes quatre corbes no hem permès que canviés l'amplada del perfil d'energia adiabàtica a energies properes al punt sella. En aquesta zona el perfil és molt estret perquè com ja hem dit el moviment correspon principalment als àtoms lleugers. Però si el complex no es formés els àtoms d'oxigen encara s'estarien apropant i això faria que el perfil d'energia adiabàtica fos més ample també en aquesta zona. Aquest efecte el podem veure comparant la corba 4 de la Figura 27, on el complex quasi no existeix, i la corba 4 de la Figura 26 que és la corba més ampla dels perfils sense complex. En ambdós casos l'energia adiabàtica no es fa zero fins a ≈ -6 bohr, però la corba de la Figura 27 creix suaument des d'aquest valor de r fins a $\approx -0,5$ bohr i després creix bruscamment, mentre que la de la Figura 26 creix suaument fins al punt sella. La constant de velocitat a 300 K disminueix un factor de 450 quan la corba es deixa eixamplar al voltant del punt sella, l'energia d'activació en l'interval 300-420 K passa de 5,85 en el primer cas a 10,89 kcal/mol en el segon i el factor pre-exponencial augmenta un ordre de magnitud.

Per tant, encara que la formació del complex (o complexos) no afecti directament a la constant de velocitat global del procés, sí que ho farà de manera indirecta si el procés que segueix (o precedeix) la seva formació presenta efecte túnel. Conseqüentment caldrà incloure el complex en el perfil d'energia d'aquest procés per tal de poder avaluar correctament l'efecte túnel.

4.2.3 L'elecció del mètode electrònic: barreres d'energia i energies de reacció.

Aquest és el primer pas a fer en el càlcul de les constants de velocitat i el que en bona part determinarà els valors quantitius dels resultats obtinguts. Malauradament és un tema que encara no està clar, que depèn de la naturalesa del sistema a estudiar i de la capacitat de càlcul de la que disposem, especialment en el cas d'un càlcul CVT/MT on en principi es necessita calcular tot un camí de reacció i les seves freqüències vibracionals. Aprofitant els estudis que acabem de presentar de les reaccions de l'aigua i del metà amb el radical hidroxil compararem alguns nivells de càlcul electrònic a partir de les energies de reacció i de les barreres d'energia obtingudes. La comparació es farà en dues etapes: primer el cas d'una reacció simètrica com la (1a) on només es poden comparar geometries i barreres d'energia, i després el cas d'una reacció exotèrmica com la (2a) on també es disposa de l'energia de reacció tabulada.

Reacció simètrica

Aquest és el cas de la reacció de l'aigua amb el radical hidroxil (1a). Ens centrarem en analitzar les barreres d'energia i també parlarem del complex C. Els resultats es troben en les Taules 1, 2 i 3 de l'article 1.

Les geometries optimitzades del punt sella són bastant semblants entre els diferents mètodes i l'efecte més gran s'observa en canviar de base. En tots els casos excepte en la superfície MP2/B1 (on B1 indica la base 6-311G(3d,2p)) el punt sella té la distància de l'enllaç que es trenca i la de l'enllaç que es forma iguals. En el cas MP2/B1 aquesta geometria simètrica correspon a un mínim que està entre dos punts sella asimètrics. Com que això és un problema específic d'aquest mètode en aquesta reacció, per simplificar considerarem que

aquest mínim és el punt sella MP2/B1 (per a més detalls veure article 1).

En les barreres d'energia potencial recollides a la Taula 4 (no comparem les energies adiabàtiques perquè en tenim menys dades) n'hi ha una que crida l'atenció: la B3LYP/B1, que és negativa. En aquests tipus de reaccions els mètodes DFT donen barreres d'energia molt baixes perquè no són capaços de reproduir bé l'energia de l'estat de transició⁹⁴⁻¹⁰⁰.

Respecte a la resta de barreres mononivell (energies avaluades al mateix nivell de càlcul al qual s'ha fet l'optimització) varien significativament en canviar de mètode de càlcul o de base. En els mètodes CCSD i QCISD en augmentar la base la barrera disminueix, tendència que hem observat en general.

Taula 4. Barreres d'energia clàssica (kcal/mol) per a la reacció (1a) amb diferents mètodes de càlcul electrònic utilitzats en l'article 1. B1 indica la base 6-311G(3d,2p) i B2 indica la base 6-31G(d,p).

Mètode electrònic	V [‡]
B3LYP/B1	-1,1
MP2/B1	10,2
QCISD/B2	11,8
QCISD/B1	11,2
CCSD/B2	12,5
CCSD/B1	11,9
CCSD(T)//B3LYP/B1	9,0
CCSD(T)//MP2/B1	9,0
CCSD(T)//CCSD/B1	8,8
QCISD(T)//MP2/B1	8,7
QCISD(T)//QCISD/B1	8,4

Quan es fa un càlcul d'energia a un nivell més alt sobre aquestes geometries optimitzades a un nivell més baix (files amb el fons gris en la Taula 4) les barreres baixen. Aquest

procediment és el que anteriorment hem denominat doble nivell d'energia. És interessant veure que en aquest cas de reacció simètrica els càlculs CCSD(T)/B1 i QCISD(T)/B1 sobre les geometries B3LYP/B1 o les MP2/B1 donen la mateixa barrera d'energia, i donen valors molt propers al cas d'utilitzar la geometria CCSD/B1 o QCISD/B1. Però segurament si poguéssim calcular la barrera CCSD(T)/B1//CCSD(T)/B1 seria inferior a les 9,0 kcal/mol obtingudes. Aquesta és una de les crítiques principals que rep la utilització d'un doble nivell. El problema és que, com veurem amb els nostres resultats, les barreres obtingudes amb els mononivells als quals podem optimitzar són massa altes o sigui que hem d'intentar millorar aquests valors utilitzant un doble nivell.

Un altre problema amb el que ens podem trobar en utilitzar un doble nivell és el que ha passat amb la superfície MP2/B1 en aquesta reacció (1a): que no es correspongui la naturalesa del punt estacionari als dos nivells utilitzats (per exemple que a un nivell sigui un mínim i en l'altre un punt sella). Això pot passar, per exemple, quan hi ha diferents conformacions possibles. Fora d'aquests casos no sembla ser un problema habitual en les superfícies d'energia potencial d'aquests sistemes en l'estat fonamental.

Pel que hem vist fins aquí nosaltres creiem que la millor aproximació disponible per calcular barreres d'energia és utilitzar un doble nivell. Això sí, cal anar amb compte i utilitzar un nivell per a l'optimització i el càlcul de freqüències que sigui mínimament acceptable.

En el cas de l'energia del complex C, només comentarem que amb els nostres resultats sembla que hi ha una tendència a disminuir la profunditat del pou en augmentar el nivell de càlcul (per a més detalls veure article 1).

Reacció exotèrmica

Aquest és el cas de la reacció del metà amb el radical hidroxil (2a). Aquí, tot i disposar de més dades per comparar, l'elecció sembla ser més complicada.

Per avaluar energies de reacció normalment es pot comparar el resultat d'un mètode electrònic concret amb dades tabulades. Però en el cas de barreres d'energia res no ens

assegura que un mètode que doni bones energies de reacció també doni bones barreres d'energia. A més a més, en no tractar-se d'una reacció simètrica es produeix un desplaçament del punt sella al llarg del camí de reacció segons el mètode de càlcul (és més *reactant-like* o més *product-like*), fet que introdueix nous aspectes a la comparació de les barreres. Quan s'utilitza un doble nivell d'energia nosaltres estem d'acord amb Espinosa *et al.*¹⁰¹ i Malick *et al.*¹⁰² quan diuen que el que cal fer és buscar el màxim d'energia del nivell alt (HL) sobre el camí calculat al nivell baix (LL), energia que anomenarem V_{\max} , i no quedar-se amb el valor d'energia HL que s'obté en el punt sella LL, V^\ddagger (en la Figura 33 es representen esquemàticament tots aquests termes). El càlcul HL al llarg del camí LL i no només en els punts estacionaris l'indicarem com HL//MEP{LL}. Tornem a tenir l'inconvenient que probablement estem exagerant la barrera HL però si ens quedem amb el valor V^\ddagger és molt probable que la subestimem.

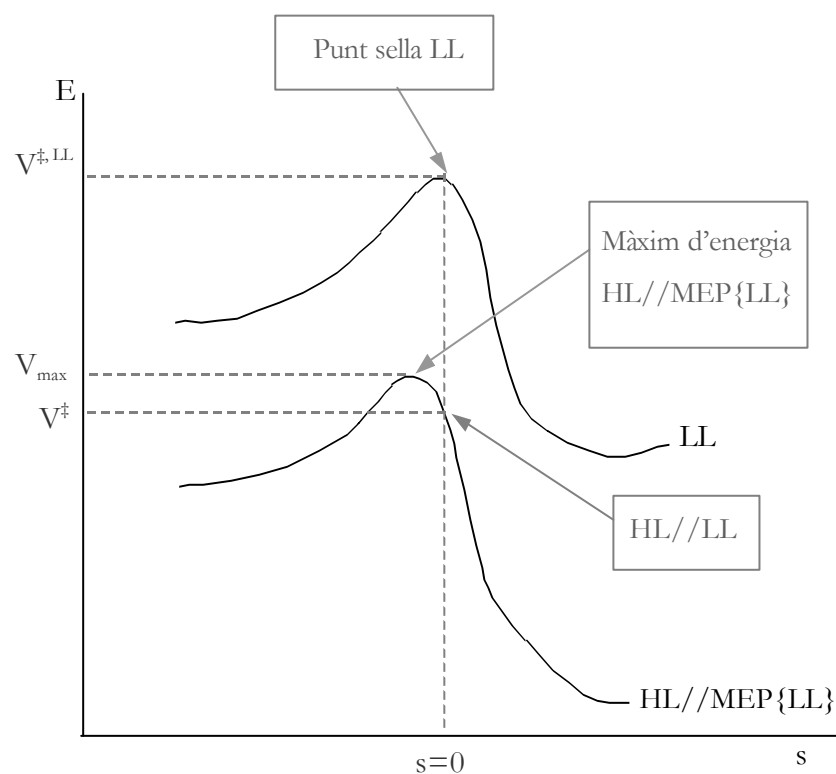


Figura 33. Esquema de la diferència entre avaluar l'energia HL en el punt sella LL o al llarg de tot el camí LL. Per a més detalls llegir el text.

En la taula següent es mostren els resultats obtinguts amb diferents càlculs mononivell per a la reacció (2a).

Taula 5. Barrera d'energia potencial (V^\ddagger), distància en el punt sella de l'enllaç que es trenca i del que es forma ($R(C-H)$ i $R(H-O)$ respectivament) i energia potencial de reacció a diferents nivells de càlcul per a la reacció (2a). Les energies estan en kcal/mol i les distàncies en Å.

Mètode	V^\ddagger	$R(C-H)$	$R(H-O)$	ΔV
MP2/6-31G(d)	14,0	1,23	1,27	-7,6
MP2/cc-pVTZ	8,4	1,18	1,32	-15,0
MP2/adj-cc-pVTZ	8,0	1,19	1,30	-12,9
QCISD(fc)/6-31G(d)	15,0	1,27	1,23	-3,7
QCISD(fc)/cc-pVDZ	11,2	1,26	1,25	-6,5
QCISD(fc)/cc-pVTZ	9,5	1,23	1,27	-10,3
QCISD/6-311G**	11,1	1,24	1,25	-8,0
Experimental	--	--	--	-13,5

Com es pot veure a la taula la dispersió de resultats és gran^{77,79,84,85}. Per a les energies de reacció són pocs els nivells que s'aproximen a la dada experimental. I per a les barreres d'energia ja avancem que totes són exageradament altes.

En general s'observa que per als mètodes QCISD i QCISD(T) (i el mateix passa amb CCSD i CCSD(T)) cal anar a bases molt grans per obtenir exotermicitats acurades^{77,79,85}. En la taula es pot observar que donat un mètode electrònic i variant la base, com més exotèrmica dona la reacció més *reactant-like* és el punt sella. Això, juntament amb la comparació amb altres mètodes, ens fa pensar que la geometria del punt sella QCISD(fc)/cc-pVTZ no és prou bona. El càlcul de les freqüències vibracionals d'aquest punt sella a aquest nivell és numèric i va tardar quaranta-quatre dies (en un ordinador IBM SP2). Tot i que existeixen ordinadors bastant més potents la viabilitat d'utilitzar un nivell de càlcul mononivell per a un càlcul CVT/MT, tenint en compte el resultat obtingut a nivell QCISD(fc)/cc-pVTZ, continua essent dubtosa sinó nul·la.