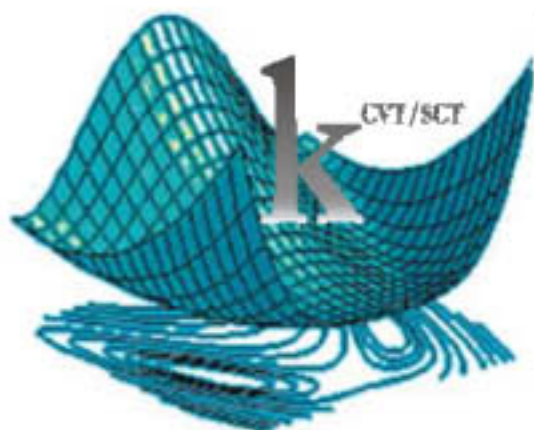
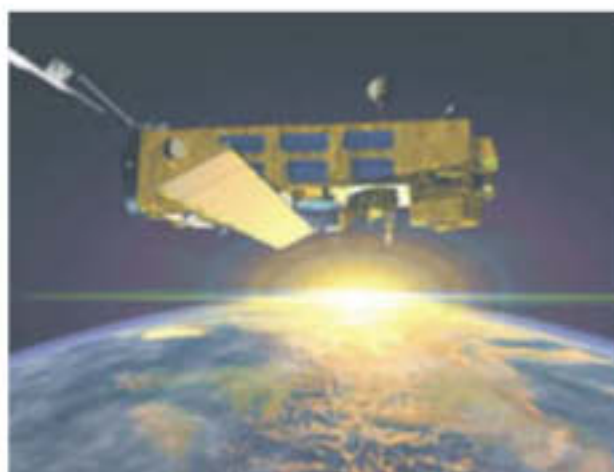


CONCLUSIONS

$[AB]^{\ddagger}$



Les conclusions d'aquesta tesi es poden classificar en dos grups diferents, tal i com s'ha fet amb els resultats. Per un costat hi ha les conclusions específiques per a cadascuna de les quatre reaccions que hem estudiat, i per un altre costat hi ha les conclusions generals, algunes de caràcter més metodològic, que ens poden servir en l'estudi de qualsevol reacció atmosfèrica de característiques semblants a les estudiades.

Conclusions Específiques

- La reacció $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (1a) té lloc via la formació d'un complex en el canal d'entrada i d'un en el canal de sortida, connectats entre ells pel punt sella de l'abstracció. Aquests complexos són el resultat d'una interacció per pont d'hidrogen entre l'oxigen de la molècula d'aigua i l'hidrogen del radical hidroxil.
- El coll d'ampolla dinàmic que determina la constant de velocitat global d'aquesta reacció és el corresponent al procés d'abstracció, el qual no presenta efecte variacional però sí una alta probabilitat d'efecte túnel.
- Els paràmetres d'Arrhenius per a aquesta reacció són anormalment petits, la corba d'Arrhenius és molt corbada a temperatures baixes i l'efecte cinètic isotòpic $k_{\text{HOH}+\text{OH}}/k_{\text{DOD}+\text{OH}}$ és gran, tot com a conseqüència de l'alta probabilitat d'efecte túnel.
- La constant de velocitat de la reacció $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (2a) ve determinada exclusivament pel màxim d'energia lliure corresponent a l'abstracció de l'àtom d'hidrogen, tot i que en el canal de sortida d'aquesta reacció es forma un complex. Tant els efectes variacionals com l'efecte túnel són importants en aquesta reacció.
- Les constants de velocitat obtingudes per a la reacció (2a) i/o per a la reacció $\text{CD}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CD}_3 + \text{HOD}$ (2e) amb algun dels càlculs multinivell utilitzats (MCCM-CCSD(T)-CO, MCSAC-CCSD(T), CCSD(T)-SAC) reproduïxen els valors experimentals amb una precisió molt alta, dins del marge d'error d'un càlcul CVT/MT, en l'interval de temperatures 200-1500 K. Per a l'efecte cinètic isotòpic (KIE) els resultats no són tant bons ja que les desviacions en les constants de velocitat d'aquestes dues reaccions, malgrat ser molt petites, van en sentit oposat.

Conclusions.

- La reacció $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ (3) té tres canals de reacció competitiu: l'abstracció d'un àtom d'hidrogen de l'acetona eclipsat respecte al grup carbonil, l'abstracció d'un àtom d'hidrogen de l'acetona alternat respecte al grup carbonil, i l'addició del radical hidroxil al grup carbonil seguida per l'eliminació d'un grup metil. Al llarg dels tres canals es formen complexos.
- La constant de velocitat de la reacció global ve determinada per les dues abstraccions, mentre que la contribució del canal d'addició-eliminació no supera un 2% en l'interval de temperatures 150-1500 K. A temperatures superiors a 210 K l'abstracció de l'àtom d'hidrogen alternat domina, i a temperatures menors domina el canal de l'abstracció de l'hidrogen eclipsat. L'existència d'un complex en el canal d'entrada de l'abstracció de l'hidrogen eclipsat és determinant per entendre aquest creuament.
- En fer l'ajust d'Arrhenius de la reacció global s'obté una corba amb molta curvatura a temperatures baixes, que podria passar a tenir una energia d'activació negativa (tal i com sembla observar-se experimentalment) si la barrera d'energia lliure de les abstraccions fos lleugerament més baixa.
- La reacció $\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ (4) té lloc via la formació inicial d'un complex, resultat de dues interaccions per pont d'hidrogen entre els reactius, que evoluciona per dos canals competitiu: l'abstracció de l'àtom d'hidrogen enllaçat al sofre del metanotiol (H_S), i l'abstracció d'un hidrogen del grup metil del metanotiol (H_M). En tots dos canals es forma un complex en el canal de sortida.
- La constant de velocitat, l'energia d'activació i els efectes cinètics isotòpics del procés global (4) venen determinats pel canal d'abstracció de l'hidrogen H_S . Només a temperatures elevades (>800 K) la contribució del canal d'abstracció de H_M comença a ser significativa ($>5\%$).
- L'efecte cinètic isotòpic $k_{\text{CH}_3\text{SH}+\text{OH}}/k_{\text{CH}_3\text{SD}+\text{OH}}$ global calculat a temperatura ambient és 1,41 però la temperatura a la que aquest efecte cinètic isotòpic apareix és molt sensible a la barrera d'energia lliure de l'abstracció de H_S : 1 kcal/mol menys en el valor d'aquesta barrera faria que el KIE no aparegués fins a temperatures majors.

Conclusions Generals

- La formació d'un complex al llarg del camí de reacció pot afectar molt a la constant de velocitat, als paràmetres d'Arrhenius i als efectes cinètics isotòpics de la reacció, especialment si aquesta presenta una alta probabilitat d'efecte túnel. Per tant, cal tenir-los en compte en el càlcul d'aquestes magnituds.
- L'anàlisi de les magnituds quasi-termodinàmiques a partir de constants de velocitat teòriques pot aportar una informació molt útil per entendre com funciona una reacció. Aquesta anàlisi no es pot fer a partir de les dades experimentals, especialment si hi ha efectes variacionals i/o efecte túnel.
- Els mètodes electrònics mononivell computacionalment assequibles (excepte els DFT) tendeixen a sobreestimar les barreres d'energia d'aquest tipus de reaccions i tenen dificultats per reproduir les energies de reacció. En aquest sentit alguns mètodes multinivell representen una gran millora.
- El tractament de les rotacions internes corresponents a modes normals de baixa freqüència com a rotors impeditos i no com a vibracions harmòniques afectarà a la constant de velocitat. A les temperatures on aquestes reaccions atmosfèriques tenen lloc, l'efecte és petit per a rotacions amb freqüències i barreres majors de 100 cm^{-1} i $0,8\text{ kcal/mol}$, respectivament, si més no comparat amb altres fonts d'error.
- Reproduir exactament les constants de velocitat experimentals amb un càlcul CVT/MT a partir de la informació obtinguda amb mètodes electrònics, continua essent un repte per a la Química Teòrica, principalment per la dificultat d'obtenir una descripció del perfil de reacció suficientment bona. Tot i així, i malgrat la dependència exponencial de la constant de velocitat respecte a les magnituds electròniques, es poden obtenir valors quantitativs (o almenys semiquantitatius), analitzar els diferents factors que hi contribueixen i aportar informació sobre el mecanisme que serveixi per entendre millor aquests processos.

Referències

- (1) D. M. Hirst, *The Modeling of Complex Chemical Reactions* en *A Computational Approach to Chemistry*, editat per J. P. Simons (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990).
- (2) R. P. Wayne, en *Chemistry of Atmospheres 3rd Ed.* (Oxford University Press, NY, 2000), p. 136.
- (3) R. P. Wayne, en *Chemistry of Atmospheres 3rd Ed.* (Oxford University Press, NY, 2000), p. 288.
- (4) M. M. Kreevoy i D. G. Truhlar, Capítol I en *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions 4th Ed.*, editat per C. F. Bernasconi (John Wiley & Sons, NY, 1986), p. 13.
- (5) D. M. Hirst, *The Calculation of Rate Constants* en *A Computational Approach to Chemistry*, editat per J. P. Simons (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990).
- (6) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco i W. L. Hase, Capítol 10 en *Chemical Kinetics and Dynamics 2nd Ed.* (Prentice Hall, New Jersey, 1999).
- (7) D. G. Truhlar, A. D. Isaacson i B. C. Garrett, Capítol 2 en *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, editat per M. Baer (CRC, Boca Raton, 1985), vol IV, p. 65.
- (8) S. C. Tucker i D. G. Truhlar, en *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, editat per J. Bertrán i I. G. Csizmadia (Kluwer Academic, Dordrecht, 1989), p. 291.
- (9) B. C. Garret i D. G. Truhlar, en *Encyclopedia of Computational Chemistry*, editada per P. v. R. Schleyer (John Wiley & Sons, Chichester, UK), 1998.
- (10) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 107 (1935).
- (11) M. G. Evans i M. Polyani, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 875 (1935).
- (12) D. G. Truhlar, B. C. Garret i S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.*, 100, 12771 (1996).
- (13) E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 29 (1938).
- (14) (a) C. Alhambra, J. Gao, J. C. Corchado, J. Villà, i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2253 (1999), (b) C. Alhambra, J. C. Corchado, M. L. Sanchez, J. Gao i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8197 (2000), (c) C. Alhambra, J. Corchado, M. L. Sánchez, M. Garcia-Viloca, J. Gao i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 105, 11326 (2001), (d) Q. Cui i M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3093 (2002), en són alguns exemples.
- (15) D. A. Mc. Quarrie, *Statistical Thermodynamics* (University Science Books: Mill Valley, California, 1985).
- (16) P. Pechukas, *J. Chem. Phys.*, 64, 1516 (1976).

Referències.

- (17) B. C. Garret i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 70, 1593 (1979).
- (18) A. D. Isaacson i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 76, 1380 (1982).
- (19) B. C. Garret, D. G. Truhlar, R. S. Grev i A. W. Magnuson, *J. Phys. Chem.*, 84, 1730 (1980).
- (20) B. C. Garret i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4534 (1979).
- (21) B. C. Garret i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5207 (1979).
- (22) W. -P. Hu i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10726 (1995).
- (23) W. -P. Hu i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 860 (1996).
- (24) T. C. Allison i D. G. Truhlar, en *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*, editat per D. L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1998), p. 618.
- (25) J. Pu i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 117, 1479 (2002).
- (26) B. C. Garret, D. G. Truhlar i G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2876 (1986).
- (27) D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry* (Princeton University Press, NJ, 1999).
- (28) R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres 3rd Ed.* (Oxford University Press, NY, 2000).
- (29) X. Doménech, *Química Atmosférica: Origen y Efectos de la Contaminación 2a Ed.* (Ediciones Miraguano, Madrid, 1995).
- (30) R. Atkinson i J. Arey, *Acc. Chem. Res.*, 31, 574 (1998).
- (31) D. H. Ehhalt, *Science*, 279, 1002 (1998).
- (32) R. Atkinson, *Issues in Environmental Science and Technology*, editat per R. E. Herter i R. M. Harrison, (The Royal Society of Chemistry, 1995), p. 65.
- (33) M. Wollenhaupt, S. A. Carl, A. Horowitz i J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, 104, 2695 (2000).
- (34) J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno i M. Sodupe, *Química Cuántica*, (Editorial Síntesis, Madrid, 2000).
- (35) H. B. Schlegel, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry I*, (John Wiley & Sons, NY, 1987).
- (36) I. W. M. Smith i A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, 106, 4798 (2002).
- (37) D. G. Truhlar, *J. Comp. Chem.*, 12, 266 (1991)
- (38) Y. -Y. Chuang i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 112, 1221 (2000).
- (39) Y. -P. Liu, D. -h. L, A. González-Lafont, D. G. Truhlar i B. C. Garret, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 7806 (1993).

- (40) J. E. Kilpatrick i K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 17, 1064 (1949).
- (41) D. G. Truhlar i B. C. Garret, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1232 (1989).
- (42) D. G. Truhlar i A. Kupperman, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1840 (1971).
- (43) K. Fukui, *Pure Appl. Chem.*, 54, 1825 (1982).
- (44) C. González i H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94, 5523 (1990).
- (45) J. Villà i D. G. Truhlar, *Chem. Theor. Acc.*, 97, 317 (1997).
- (46) J. Villà, J. C. Corchado, A. González-Lafont, J. M. Lluch i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103, 5061 (1999).
- (47) D. G. Truhlar, en *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*, editat per D. Heidrich (Kluwer, Dordrecht, 1995), p. 229.
- (48) J. Store i R. Bulirsch, *Introduction to Numerical Analysis*, (Springer-Verlag, NY, 1993).
- (49) A. González-Lafont, T. N. Truong i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 112, 8875 (1991).
- (50) J. C. Corchado, E. L. Coitiño, Y. -Y. Chuang, P. L. Fast i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 102, 2424 (1998).
- (51) W. -P. Hu, Y. -P. Liu i D. G. Truhlar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 1715 (1994).
- (52) Y. -Y. Chuang i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 101, 3808 (1997).
- (53) Y. -Y. Chuang, J. C. Corchado i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103, 1140 (1999).
- (54) Y. -P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. -H. Lu, D. G. Truhlar i B. C. Garret, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2408 (1993).
- (55) R. A. Marcus i M. E. Coltrin, *J. Chem. Phys.*, 67, 2609 (1977).
- (56) L. Pataki, A. Mady, R. D. Venter, R. A. Poirier, M. R. Peterson i I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 135, 189 (1986).
- (57) K. S. Kim, H. S. Kim, H. J. Jang, H. S. Kim, B. -J. Mhin, Y. Xie i H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 94, 2057 (1991).
- (58) Y. Xie i H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 98, 8829 (1993).
- (59) A. A. Nanayakkara, G. -G. Balint-Kurti i I. H. Williams, *J. Phys. Chem.*, 96, 3662 (1992).
- (60) M. R. Hand, C. F. Rodriguez, I. H. Williams i G. -G. Balint-Kurti, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5958 (1998).
- (61) M. K. Dubey, R. Mohrschladt, N. M. Donahue i J. G. Anderson, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1494 (1997).

Referències.

- (62) J. Jouzel, C. Lorius, J. R. Petit, C. Genthon, N. I. Barkov, V. M. Kotlyakov i V. M. Petrov, *Nature*, 329, 403 (1987).
- (63) J. Koster, D. P. d. Valpine i J. Jouzel, *J. Geophys. Res. Lett.*, 20 2215 (1993).
- (64) R. Atkinson, *Chem. Rev.*, 86, 69 (1986).
- (65) A. P. Scott i L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100, 16502 (1996).
- (66) S. Gordon and W. A. Mulac, *Int. J. Chem. Kinet.* 1, 289 (1975).
- (67) D. L. Baulch, M. Bowers, D. G. Malcom, and R. T. Tuckerman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 465 (1986), i referències que conté.
- (68) R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 18 (1989).
- (69) G. L. Vaghjiani i A. R. Ravishankara, *Nature (London)* 350, 406 (1991).
- (70) J. R. Dunlop i F. P. Tully, *J. Phys. Chem.* 97, 11148 (1993).
- (71) W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.* 97, 8564 (1993).
- (72) W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden *et al.*, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling*, Jet Propulsion Laboratory (1994).
- (73) T. Gierczak, R. K. Talukdar, S. C. Herndon, G. L. Vaghjiani i A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, 101, 3125 (1997).
- (74) T. N. Truong i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 93, 1761 (1990).
- (75) V. S. Melissas i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 99, 1013 (1993).
- (76) V. S. Melissas i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 99, 3542 (1993).
- (77) K. D. Dobbs, D. A. Dixon i A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, 98, 8852 (1993).
- (78) M. Schwartz, P. Marshall, R. J. Berry, C. J. Ehlers i G. A. Petersson, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10074 (1998).
- (79) J. Korcchowiec, S. Kawahara, K. Matsumura, T. Uchimaru i M. Sugie, *J. Phys. Chem. A*, 103, 3548 (1999).
- (80) J. Espinosa-García i J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.*, 112, 5731 (2000).
- (81) Y. -Y. Chuang i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 102, 242 (1998).
- (82) M. S. Gordon i D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5412 (1986).
- (83) P. L. Fast, J. C. Corchado, M. L. Sanchez i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103, 3139 (1999).
- (84) H. Basch i S. Hoz., *J. Phys. Chem. A*, 101, 4416 (1997).
- (85) Y. -Y. Chuang, E. L. Coitiño i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 104, 446 (2000).
- (86) P. L. Fast, M. L. Sanchez i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 111, 2921 (1999).

- (87) C. M. Tratz, P. L. Fast i D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Commun.* 2, article 14, 1 (1999).
- (88) P. L. Fast, J. C. Corchado, M. L. Sanchez i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103, 5129 (1999).
- (89) P. L. Fast, J. C. Corchado, M. L. Sanchez i D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, 306, 407 (1999).
- (90) P. L. Fast, M. L. Sanchez i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103, 3139 (1999).
- (91) Y.-Y. Chuang, J. C. Corchado, P. L. Fast, Jordi Villà, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, C. F. Jackels, K. A. Nguyen, M. Z. Gu, I. Rossi, E. L. Coitiño, S. Clayton, V. S. Melissas, B. L. Lynch, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson i D. G. Truhlar; POLYRATE-8.5.1 (University of Minnesota, Minneapolis, 2000).
- (92) D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker i J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 411 (1992).
- (93) W. B. DeMore, SP. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb i M. J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling*, Evaluation number 12, JPL Publication 97-4 (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1997).
- (94) B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 104, 4811 (2000).
- (95) B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. W. Gill i J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 221, 100 (1994).
- (96) J. L. Durant, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 595 (1996).
- (97) M. T. Nguyen, S. Creve i L. G. Vanquickenborne, *J. Chem. Phys.*, 105, 1922 (1996).
- (98) D. J. Tozer i N. C. Handy, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3162 (1998).
- (99) F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer i N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 109, 6264 (1998).
- (100) M. Sodupe, J. Bertrán, L. Rodríguez-Santiago i E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A*, 103, 166 (1999).
- (101) J. Espinosa-García i J. C. Corchado, *J. Phys. Chem.*, 99, 8613 (1995).
- (102) D. K. Malick, G. A. Petersson i J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.*, 108, 5704 (1998).
- (103) J. M. Rodgers, P. L. Fast i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 112, 3141 (2000).
- (104) P. L. Fast i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 104, 6111 (2000).

Referències.

- (105) P. M. Mayer, C. J. Parkinson i L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 108, 604 (1998).
- (106) M. Wollenhaupt i J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, 104, 6429 (2000).
- (107) G. Vasvári, I. Szilágyi, Á. Bencsura, S. Dóbbé, T. Bérces, E. Henon, S. Canneaux i F. Bohr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 551 (2001).
- (108) S. Vandenberk, L. Vereecken i J. Peeters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 461 (2002).
- (109) R. Atkinson, R. A. Perry, J. N. Pitts, Jr., *J. Chem. Phys.*, 66, 1578 (1977).
- (110) P. H. Wine, N. M. Kreutter, C. A. Gump i A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, 85, 2660 (1981).
- (111) S. Hatakeyama i H. Akimoto, *J. Phys. Chem.*, 87, 2387 (1983).
- (112) J. H. Lee i I. N. Tang, *J. Chem. Phys.*, 78, 6646 (1983).
- (113) R. A. Cox i D. Sheppard, *Nature (London)*, 284, 330 (1980).
- (114) A. J. Hynes i P. H. Wine, *J. Phys. Chem.*, 91, 3672 (1987).
- (115) P. H. Wine, R. J. Thompson i D. H. Semmes, *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 1623 (1984).
- (116) G. S. Tindall i A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, 93, 4707 (1989).
- (117) N. I. Butkovskaya i D. W. Setser, *J. Phys. Chem. A*, 102, 6395 (1998).
- (118) N. I. Butkovskaya i D. W. Setser, *J. Phys. Chem. A*, 103, 6921 (1999).
- (119) P. Y. Ayala i H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 108, 2314 (1998).