



Estudi experimental i teòric de la dinàmica de les reaccions ió-molècula

Javier Aguilar Fargas

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Física

Programa de Doctorat
Química Teòrica i Computacional
2014

Estudi experimental i teòric de la dinàmica de les reaccions ió-molècula

Memòria presentada per
JAVIER AGUILAR FARGAS
per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors de Tesi:
Dr. Josep Maria Lucas Alcorta i Dr. Fermin Huarte-Larrañaga
Professors Titulars de Química Física
Universitat de Barcelona

Agraïments

Durant els més quatre anys empleats en la realització de la tesi he viscut tota mena d'experiències; des de la participació en congressos, confecció d'activitats departamentals a sortides socials en les que he gaudit d'un suport humà al qual necessito expressar la meva gratitud en les següents línies.

En primer lloc, agraïments especials als directors Josep Maria i Fermin per les seves imprescindibles indicacions i suggeriments aconseguint que la present tesi sigui una mica més digna. A l'Antonio per estar sempre a la guaita i tenir aquest poder de no oblidar mai cap detall. A Jaime pel seus assessoraments tècnics, lingüístics i, especialment, per aquells abundants pica-pica. Per acabar amb el grup, menció especial per l'Estefania amb la qual he gaudit de llargues xerrades sociològiques arreglant innumerables vegades el món i les nostres caòtiques vides.

Als vells companys de departament que ara ja no hi són: Quim, Elena, Anna A., Meri, Núria. Als que hi són patint l'etapa final de la tesi: Sergio, Marçal, Bruix, Sergi i als que encara els hi resta un temps: Anna, Claudia, Julia, Oriol G. i Oriol L. Al professorat en general d'aquest departament i en particular al Doctor Francesc Viñes per ser un company de tute tan antieficiënt. Finalment vull agrair especialment a la Laura, senyoreta que em va assessorar infinitament tant en termes acadèmics com en personals, pel seu recolzament en moments difícils, per la seva vitalitat, simpatia i per viciar-me en l'antic art de fer *footing*.

A tots el individus que han passat pel despatx, Victor que ja hi era quan vaig arribar, als que han estat de pas: Jaime, Marco i Juan, i als que s'hi queden quan marxi: Manel, Antonio, Héctor, Gerard.

Als joves que acompanyen a diari el dinar intersetmanal: Guillem, Natalia, Jordi, Elena, Axel, Dani i Ricard (*aka* Puro Pelicano). Menció especial pel ja Doctor Marc Caballero amb el qual hem perdut el temps amb nombroses converses químico-filosòfiques, polítiques, antropològiques i *narutesques* i per aquelles nits a les que sortíem "a lligar".

Al profesor Emilio Martínez-Núñez por su asesoramiento en el programa Venus/NWChem (fundamental para el desarrollo de esta tesis) y los amigos de Santiago de Compostela Juanjo, Rubén y Nico que me acogieron y entretuvieron muy animadamente en mi breve visita.

A los gañanes de Santako: Kike, Albert (ahora en Italia), Ruye (en China), Luís, David, Manolo, Rosa, Kilian, Salva. Mención a todos los que alguna vez asistieron a la sociedad gastronómica Atxiki de la cual, a pesar de mis últimas ausencias, aún sigo siendo secretario. A las niñas Mari (con su churumbel Xavi en camino de gestación), Rocío, Jessi, Cristinator, Marta (gracias por la portada!!!), Krikri. A los "machu" Nina y su hija Javiera, Eve y Caco y a su nene Andreu. Finalmente a Coral, gracias por estar

siempre que te necesité a pesar de nuestras innumerables desavenencias, por compartir vermutas y cenas, por explicarnos nuestros cotilleos y en definitiva por ser mi amiga.

Y por supuesto a mi familia, padre, madre y mi hermana Alicia por su apoyo incondicional a lo largo de en todas las etapas académicas de mi vida.

Antes de acabar no puedo olvidarme del cirujano y todo el equipo implicado en la operación a la que tuve que ser sometido por la luxación acromioclavicular de grado 3 que sufrí pocos meses antes de la finalización de la tesis (haciendo particularmente agónica la última fase de escritura) y que ha dejado dos bonitas placas metálicas en el interior de mi cuerpo.

Gràcies a tots.

Les ciències aplicades no existeixen, només les aplicacions de la ciència.

“Louis Pasteur (1822-1895) químic i microbiòleg francès.”

Índex General

Introducció	1
Objectius	5
Capítol 1 - Reaccions de deshidrohalogenació ió-molècula	7
Capítol 2 - Fonament Experimental	9
2.1. Configuració i descripció de l'aparell RF-GIB.....	9
2.2. Tractament dades experimentals.....	11
2.2.1. Energia del feix de l'ió primari i del centre de masses	11
2.2.2. Càlcul de constants cinètiques.....	13
2.2.3. Calibratge de l'aparell RF-GIB per obtenció d'unitats absolutes.	14
Capítol 3 - Fonament teòric	17
3.1. Teoria Hartree-Fock.....	17
3.2. Teoria de pertorbacions de Møller-Plesset	20
3.3. Teoria del funcional de la densitat - DFT	23
3.5. Dinàmica directa	26
3.6. Tractament estadístic.....	29
3.7. Separació energètica dels fragments dels productes.....	30
3.8. Simulació RRKM.....	31
3.9. Kinetic Monte Carlo.....	33
Capítol 4 – Resultats	35
4.1. Sistema $\text{Na}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	36
4.1.1. Resultats experimentals.....	37
4.1.2. Caracterització <i>ab initio</i> del sistema $[\text{Na} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$	39
4.1.3. Dinàmica Directa.....	44
4.1.4. Anàlisi RRKM.....	58
4.1.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions	61
4.2. Sistema $\text{K}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	65
4.2.1. Resultats experimentals.....	65
4.2.2. Caracterització <i>ab initio</i> del sistema $[\text{K} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$	67

4.2.3. Dinàmica Directa.....	71
4.2.4. Anàlisi RRKM.....	85
4.2.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions	87
4.3. Sistema $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.....	91
4.3.1. Resultats experimentals $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	92
4.3.2. Caracterització <i>ab initio</i> del sistema $[\text{Li} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$	93
4.3.3. Dinàmica directa	97
4.3.4. Anàlisi RRKM.....	113
4.3.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions	113
Capítol 5 - Comparació entre sistemes.....	119
Capítol 6 - Resum i Conclusions	123
Bibliografia.....	127

Introducció

La Química Física

El cèlebre químic americà Gilbert N. Lewis, famós pel seu desenvolupament de les estructures de Lewis va definir la química física com a “qualsevol cosa interessant”¹. La química com a doctrina evolucionada de l'alquímia² és una ciència experimental basada en l'observació dels fenòmens naturals per avançar en la seva recerca i coneixement. No obstant, probablement Lewis es referia a que el major interès resideix en la comprensió dels fonaments elementals que permeten explicar els fenòmens observats, és a dir, en el còm per arribar al què. Així, és necessari extraure informació sobre les característiques fonamentals d'una reacció química per tal de comprendre exhaustivament. Aquesta informació s'hauria d'extreure de l'escala on resideix la veritable transformació: l'escala microscòpica.

Històricament, l'estudi de la reactivitat s'afrontava des d'un punt de vista macroscòpic amb l'objectiu de determinar les espècies produïdes i l'energia implicada en el procés sota unes determinades condicions. Ara bé, degut que totes les molècules implicades no es troben en el mateix estat energètic resulta difícil obtenir informació d'aquests processos a nivell molecular. Amb la finalitat de resoldre aquests problemes apareix la necessitat de crear la química teòrica. Aquesta subdisciplina, fent ús de fonaments físics, pot ser capaç de predir i/o explicar el processos químics que tenen lloc al món real. La correcta complementació de la química experimental i la teòrica porta a una comprensió més completa de la química general. Així, la química es pot estudiar des d'un punt de vista experimental o bé, des d'un punt de vista teòric.

Des del punt de vista experimental, la determinada mesura, compost o propietat dins d'un procés químic que un investigador obté, comporta la certesa que allò és real. No obstant, tot i aquest aparent avantatge, la limitació resideix en el fet d'explicar, a escala microscòpica, el fets succeïts. És a dir, experimentalment; un cop depurat el procediment i descartats possibles errors de mesura, es té la certesa inequívoca de que la seva determinació és real, però les limitacions de controlar el sistema a escala microscòpica impedeixen establir una correcta descripció dels fenòmens succeïts que indueixen un determinat comportament. Degut a aquest fet, l'investigador experimental ha de formular hipòtesis basades només en els resultats obtinguts i en els seus coneixements químics a l'hora de descriure el procés estudiat.

Així mateix, el químic teòric es troba justament amb els avantatges i inconvenients bescanviats respecte l'experimental. El teòric té el control de tots els paràmetres microscòpics del sistema, pot decidir on ubicar cada àtom, quina energia conté i escollir els estats quàntics involucrats en el procés per obtenir la seva determinació. L'inconvenient d'aquest procediment rau en la possibilitat de que la simulació dissenyada no sigui fidel a la realitat i els resultats obtinguts resultin ficticis i, en conseqüència, erronis.

En conseqüència, l'objectiu a perseguir per teòrics i experimentals, pel bé del coneixement químic, consisteix a assolir resultats comparables. Si les determinacions obtingudes resulten coherents entre ambdues vessants, la capacitat predictiva de la teoria es veu reforçada. Així, l'experimental pot beneficiar-se dels coneixements adquirits sobre els fonaments que porten al seu resultat i idear noves estratègies per avançar en la recerca mentre el teòric obté fiabilitat per al model utilitzat.

Aquestes visions dels estudis químics poden ser doncs en gran mesura complementàries i aquesta tesi les intenta combinar, emprant eines experimentals per obtenir resultats els més fiables possibles i utilitzant simulacions computacionals a diferents escales per tal d'explicar/predir els fenòmens observats a l'experiment des d'una perspectiva molecular.

La importància de la Dinàmica de Reacció

En general, la química s'ocupa d'estudiar els canvis experimentats en el transcurs d'una reacció química i l'energia implicada. Les reaccions químiques puntualment evolucionen a través d'un mecanisme format per etapes anomenades reaccions elementals de les quals existeixen tres tipus: unimoleculars, bimoleculars i trimoleculars (aquestes darreres molt poc abundants). En les unimoleculars es pot produir una isomerització o bé una dissociació en fragments més petits, mentre que en les bimoleculars la col·lisió de les dues molècules implicades indueix la transformació química. En ambdós casos es tracta d'un sistema dinàmic, on cada àtom de les molècules implicades presenta un moviment susceptible d'induir una determinada reacció. La necessitat d'estudiar les reaccions químiques a aquest nivell ha fomentat el desenvolupament d'una disciplina com la Dinàmica de Reacció³.

Aquesta disciplina estudia la interacció i el moviment relatiu entre les partícules d'un determinat sistema i com influeixen en la reactivitat. És a dir, la dinàmica pretén estudiar el comportament a cada instant de tot el procés donant una visió detallada de la reacció completa proporcionant així la màxima informació sobre el mecanisme de la reacció estudiada. D'altra banda, juga un paper crucial al permetre tant a experimentals com teòrics comprendre amb exhaustivitat els fonaments dels processos químics on freqüentment la termodinàmica o la cinètica no proporcionen informació suficient.

A continuació es descriu a grans trets les eines d'estudi emprades en aquest treball i com aquestes es complementen per donar informació sobre la dinàmica de reaccions.

Dinàmica Molecular

La dinàmica molecular va ser desenvolupada per Alder i Wainwright⁴ a finals dels 50 i per Rahman en els 60⁵. És un camp multidisciplinari on els seus fonaments venen donats de la matemàtica, la física i la química així com la utilització d'algoritmes provinents de les ciències de la computació. Es basa en construir la simulació d'una trajectòria mitjançant un model de camp de forces aproximat⁶. Aquesta es resol amb les

equacions clàssiques de Newton on el cost computacional resulta considerablement menor que en mecànica quàntica. Tanmateix, el mètode clàssic presenta l'avantatge de ser molt menys costós computacionalment que el mètode quàntic, però és menys fidel a la realitat que aquest darrer. S'acostuma a escollir entre un o altre en funció del sistema a estudiar. A més, és possible confeccionar un mètode híbrid en combinant ambdós modes⁷. En qualsevol cas, al tractar-se d'un model teòric i clàssic, la posició i velocitat de cada àtom es poden determinar completament i això permet estudiar la trajectòria amb totes les seves magnituds.

Des del seu desenvolupament cap els anys 60, tant la Dinàmica Molecular com la Dinàmica de Reacció (Dinàmica Molecular aplicada a les reaccions químiques) han incrementant notablement el nombre de publicacions tal com mostra la figura 1 demostrant que és una disciplina cada cop més imprescindible per entendre els processos químics. La gràfica ha estat realitzada introduint les paraules clau “Reaction Dynamics” i “Molecular Dynamics study” en SciFinder™. Estrictament, el nombre de publicacions indicat no és real per imprecisions a la cerca, però proporcionen una estimació orientativa del desenvolupament experimentat per aquests camps.

La dificultat d'estudiar experimentalment una reacció (en dissolució o fase gas) per la via de la Dinàmica resideix en que les molècules d'una mostra presenten una distribució de velocitats estadística impossibilitant l'observació de la reactivitat en funció d'una velocitat d'impacte fixada. Així, la tècnica dels feixos moleculars permet estudiar la dinàmica experimentalment per a reaccions de col·lisió (bimoleculares).

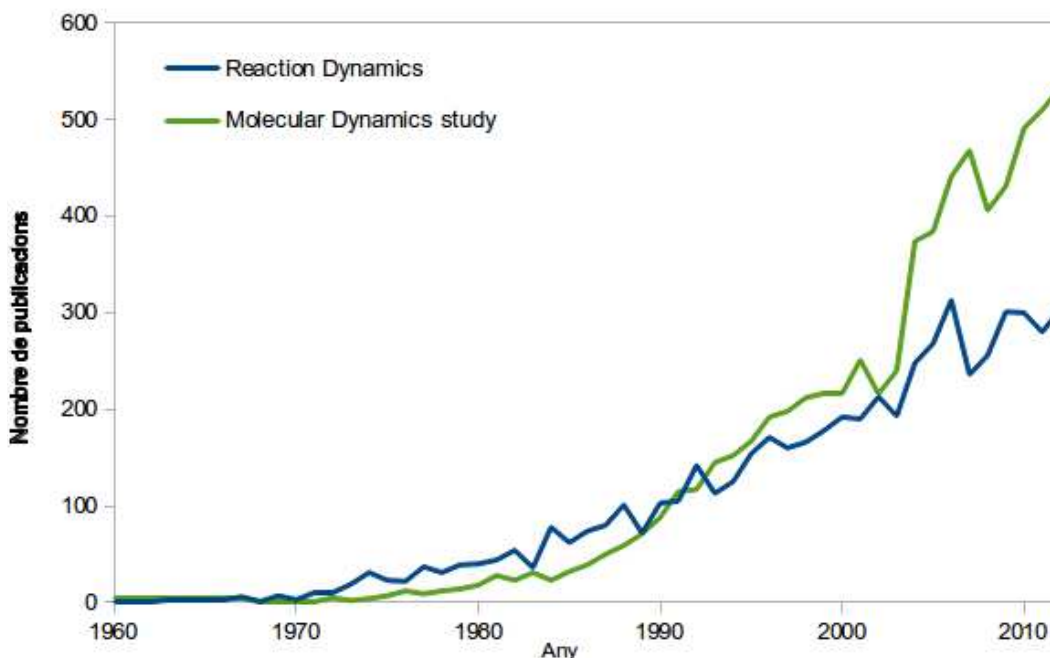


FIGURA 1 Nombre de publicacions contenint les paraules clau “Reaction Dynamics” i “Molecular Dynamics vs. any de publicació. Font: SciFinder™

Feixos moleculars

Aquesta tècnica consisteix en fer incidir feixos d'àtoms o molècules contra una mostra donada⁸. Presenta un gran ventall de possibilitats i és utilitzada en àmbits tan diversos com biologia, medicina, aplicacions espacials i física de partícules. Es produeixen a partir d'una expansió d'un gas a una cambra amb pressió alta fins a una altra cambra a pressió inferior induint un feix de partícules (àtoms, molècules, radicals o ions) podent ser controlat per camps elèctrics i/o magnètics. En l'àmbit de Dinàmica de reaccions, s'estudia generant ions mitjançant una font iònica per fer-los impactar contra la mostra desitjada induint possibles reaccions químiques. Fent ús d'aquesta tècnica es poden fer impactar ions a una velocitat fixa i controlada mitjançant camps elèctrics contra una mostra en fase gas, superfície o contra un altre feix molecular amb l'objectiu d'establir una dependència de la reactivitat amb la velocitat d'impacte. Així, un cop realitzat el tractament estadístic convenient es soluciona el problema de les distribucions de velocitats de les partícules presentades en fase gas o aquosa.

Comparació Teoria-Experiment

L'objectiu central de la Dinàmica de Reacció és l'estudi del procés de reacció elemental, és a dir, l'estudi del comportament en la col·lisió entre les espècies reaccionants. En aquesta tesi s'ofereix la possibilitat de combinar els dos tipus de recerca, contrastant en primera persona els seus respectius avantatges i inconvenients.

Aquesta relació conjunta només es pot donar en el camps on la teoria i l'experiment es troben a nivells similars com succeeix majoritàriament dins de l'àmbit de la Dinàmica de la Reacció.

Així el fet que, com s'indicarà més endavant, aquesta tesi tracti sobre reaccions bimoleculars amb una dotzena d'àtoms implicats la fa especialment adient per ser tractada des d'un punt de vista teòric. A l'hora de comparar la recerca teòrica amb l'experiment és necessari ajustar les condicions ambientals dels feixos al model teòric emprat amb la major similitud possible.

Com s'ha indicat prèviament, mitjançant la tècnica dels feixos moleculars és possible determinar la dependència energètica de la reactivitat. Per altra banda, també és factible determinar aquesta reactivitat mitjançant l'estudi teòric. La comparació entre ambdós estudis és directament realitzable sempre que les magnituds mesurades de l'estudi experimental estiguin determinades en unitats absolutes. Així, ambdues tècniques no només es complementen sinó que també es recolzen l'una a l'altre; la teoria pot orientar sobre els experiments i aquests poden confirmar la validesa dels models teòrics. Anant més enllà, les dades obtingudes per la teoria poden inclús suplir la falta de resultats experimentals.

Objectius

Aquesta tesi presenta com a fi estudiar les reaccions de deshidrohalogenació del *iso*-cloropropà induïdes per col·lisió amb ions alcalins.

L'estudi desenvolupat s'ha realitzat des de la vessant experimental i teòrica prenent donar la mateixa importància a ambdós mètodes. La part experimental es realitza mitjançant la tècnica dels feixos moleculars mentre que la teòrica s'ha desenvolupat en una triple vessant: caracterització "ab initio" dels punts estacionaris de la superfície d'energia potencial, càlculs de dinàmica directa i simulacions microcinètiques a partir d'un model de reacció unimolecular.

Els objectius concrets a assolir són els següents:

- 1) Determinar la probabilitat de reacció i les seccions eficaces per cada canal de reacció així com les corresponents constants de velocitat tant des de la via experimental com des de la teòrica.
- 2) Estudiar les topologies de les superfícies d'energia potencial (representació multidimensional de l'energia potencial en funció de les posicions atòmiques dintre d'un sistema poliatòmic) i el seu mecanisme de reacció a partir de càlculs *ab initio* i per observació de les trajectòries calculades mitjançant dinàmica molecular així com determinar possibles reaccions no detectables experimentalment.
- 3) Calcular propietats per la via teòrica (distribució d'energies rotacionals i vibracionals, angle d'*scattering*, paràmetres d'impacte màxims, etc) no mesurables experimentalment a l'aparell experimental dispostat.
- 4) Comparar la reactivitat i les seccions eficaces obtingudes tant per la Dinàmica Clàssica com pels feixos moleculars. La similitud entre elles determinarà el grau de fiabilitat del model teòric emprat.

A continuació es presenta l'estructura seguida per la tesi. Al Capítol 1 es descriuen, de forma general, les reaccions de deshidrohalogenació així com els seus possibles canals observats. Al Capítol 2 s'exposen els fonaments experimentals, en els quals s'inclou la configuració de l'aparell de feixos moleculars i el tractament de dades realitzat. El Capítol 3 consta dels fonaments teòrics que inclouen la descripció dels mètodes *ab initio* i DFT utilitzats, la Dinàmica Directa i la teoria RRKM amb la simulació Kinetic Monte Carlo. El Capítol 4 presenta els resultats obtinguts pels models esmentats en cadascun dels sistemes estudiats. En el Capítol 5 es realitza una comparació dels resultats per a tots els sistemes estudiats i, finalment, en el Capítol 6 s'exposen les conclusions extretes al llarg de la tesi.

Capítol 1 - Reaccions de deshidrohalogenació ió-molècula

Les reaccions entre ions i àtoms o molècules són de gran interès i abasten un gran nombre de processos en diversos àmbits de la ciència ja sigui en física, química o biologia com, per exemple, en el modelatge interestel·lar⁹, en plasmes¹⁰, en reaccions de transferència de càrrega^{11,12} o sistemes d'interès biològic.¹³ Al llarg dels últims anys, part de l'activitat de recerca del grup de Dinàmica de Reaccions ha estat concentrada en l'estudi dels processos de col·lisió no adiabàtics entre ions-àtoms i ions-molècules en intervals energètics de pocs keV seguint amb els estudis pioners de Perel¹⁴ i Aquilanti¹⁵. El tipus de reacció que ocupa aquesta tesi és una deshidrohalogenació induïda per col·lisió d'ions alcalins. Aquesta mena de processos van ser estudiats experimentalment per Allison i Ridge^{16,17} mitjançant col·lisions en fase gas on, a més, van comprovar la deshidratació d'alcohols pel mateix mètode, i més endavant, Creasy i Farrar¹⁸ van aportar noves dades sobre deshidrohalogenacions dels isòmers de cloropropà i del *i*-bromopropà per col·lisió amb l'ió liti mitjançant la tècnica de feixos moleculars creuats. La reacció estudiada en aquesta tesi és la corresponent a la deshidrohalogenació del *i*-cloropropà induïda per ions alcalins. El citat procés reactiu pot evolucionar en diversos canals de sortida tal com es mostra a continuació;



El metall alcalí (*M*) indueix el trencament de l'enllaç de l'àtom de clor conjuntament amb un hidrogen formant-se la diatòmica corresponent mentre el catió metàl·lic pot quedar coordinat amb el fragment restant C_3H_6 (canal [1.1]) o bé amb el HCl (canal [1.2]).

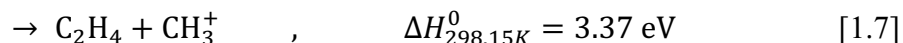
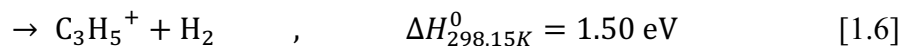
A més d'aquest processos, es detecta un tercer canal on simplement l'àtom de clor dissocia per a continuació enllaçar-se amb el metall havent-hi una transferència de càrrega al fragment C_3H_7^+ resultant. Aquest canal s'identifica com a [1.3]:



A baixes energies de col·lisió, els ions alcalins poden formar adductes amb molècules neutres^{13,19} (principalment degut a la interacció no covalent ió - molècula²⁰). El metall alcalí s'enllaça amb l'àtom de clor esdevenint un adducte de certa estabilitat i un temps de vida suficient com per ser observat. Així doncs, prèviament a l'evolució del sistema envers un dels 3 canals descrits es produeix la formació d'un adducte de llarga vida. Com aquest s'ha observat experimentalment i computacionalment, s'ha considerat oportú etiquetar-lo com a canal 1.4.



A més de les deshidrohalogenacions esmentades, el fragment $C_3H_7^+$ obtingut en el canal [1.3] pot descomposar²¹ seguint 3 reaccions endotèrmiques^{22,23} especialment si el fragment es troba excitat vibracionalment;



Així, aquests 7 processos induïts per col·lisions amb ions de liti, sodi i potassi són els que ocupen aquesta tesi. Es tractarà de detectar les espècies descrites i quantificar probabilitats de reacció, seccions eficaces i constants de velocitat tant teòricament com experimentalment i, en conseqüència, entendre els fonaments físics i químics implicats.

Capítol 2 - Fonament Experimental

La primera part de l'estudi d'aquests processos correspon a la part experimental on les reaccions s'estudien utilitzant un aparell de feixos iònics guiats per radiofreqüència²⁴ o "radiofrequency-guided ion beam" (RF-GIB, en anglès, radiofrequency guided ion beam)^{24,25} permetent obtenir les dependències de la secció eficaç reactiva per la formació de diversos adductes i molècules amb ions alcalins^{26,27}. L'objectiu consisteix en col·lidir ions contra la molècula neutra en fase gas a pressió molt baixa per detectar i mesurar la quantitat i tipus de productes obtinguts com a conseqüència d'aquestes col·lisions. Un cop mesurades aquestes dades es poden tractar per obtenir magnituds cinètiques com la secció eficaç reactiva i les constants de velocitat. Aquest segon capítol està dividit en la descripció de l'aparell RF-GIB i els fonaments del tractament de dades.

2.1. Configuració i descripció de l'aparell RF-GIB

L'aparell RF-GIB es mostra esquemàticament a la Figura 2. Aquest consisteix en una font de ions, la guia d'ions mitjançant un octupol amb una cambra de col·lisió (o cambra de reacció) i un quadrupol amb un multiplicador d'electrons fent funcions d'analitzador d'ions per espectrometria de masses. Tot el dispositiu està situat a l'interior d'una càmera cilíndrica al buit.

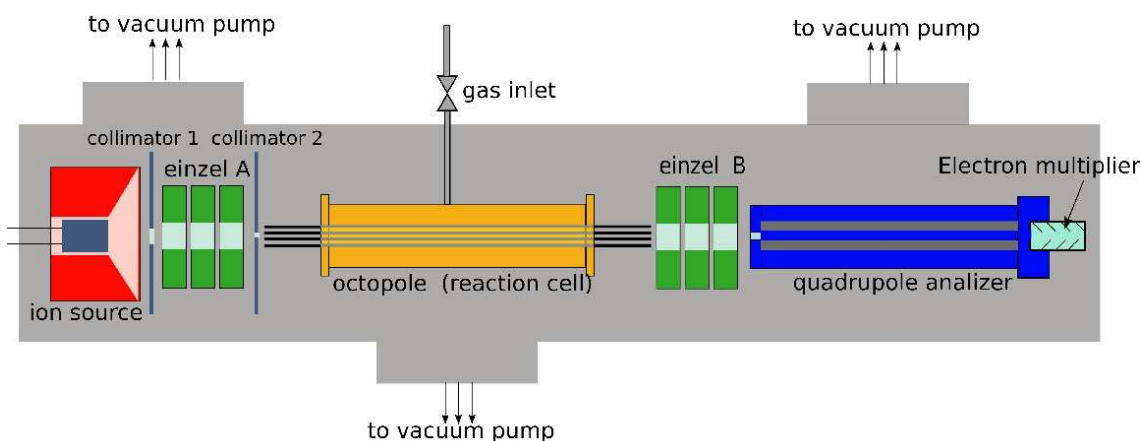


FIGURA 2 Representació esquemàtica de l'aparell RF-GIB

Càmera de buit

Com s'ha comentat, la totalitat dels components es troben allotjats a l'interior d'una càmera de buit cilíndrica d'acer inoxidable de 110 cm de llargada per 16 cm d'ample formada per tres doble-T en tàndem on es connecten les bombes del sistema de buit

Sistema de buit

L'acció combinada de dues bombes (Varian TV 551 i Pfeiffer TC 600) i una rotatòria proporcionen les condicions requerides de buit. En conseqüència, amb aquest funcionament la pressió de fons de l'aparell mesurada és de l'ordre de 10^{-6} mbar mentre que a l'entrada de la injecció de gas neutre varia entre 10^{-2} fins a 10^{-1} mbar. A partir de la pressió d'entrada i la geometria del sistema d'injecció s'estima una pressió a l'interior de la cambra de reacció entorn a 10^{-4} mbar.

Font de ions

Un cop muntat el sistema de buit, el primer pas per iniciar la col·lisió entre les dues espècies químiques és iniciar la producció dels ions alcalins. Els ions es produeixen directament des de la font situada al inici de la instal·lació (HeatWave Labs ref. 101142) escalfant un material²⁸ adaptat per aquesta comesa mitjançant un corrent elèctric encarregat d'augmentar la temperatura fins a uns 1200 K on, per efecte termoiónic, són extrets per dirigir-los a través de la instal·lació.

Focalitzadors

Els ions extrets de la font circulen a través d'un primer col·limador focalitzant el feix a través d'un primer conjunt de lents electrostàtiques d'einzels-(A) centrant els ions en el vol i dirigint-los cap a un segon col·limador on el feix focalitzat s'injecta a través d'un sistema de guia octupolar de 200 mm de llargada confinant els ions a l'entorn de l'eix òptic mitjançant un camp de radiofreqüència evitant la seva dispersió a baixes energies.²⁹

Octupol

L'octupol guia els ions primaris (provinents de la font iònica) i reconduïx els productes iònics formats mitjançant les col·lisions ió-molècula a l'interior de la cambra. Un recobriment d'acer protegeix l'octupol i defineix la cambra de reacció on el gas neutre s'introdueix a baixa pressió i es controla mitjançant una vàlvula (Varian model 9515106). A la sortida de l'octupol novament una sèrie d'Einzels B focalitzen finalment el feix d'ions fins al quadrupol analitzador de masses.

Analitzador i detector

Els productes iònics provinents de l'octupol són detectats mitjançant un multiplicador d'electrons. L'analitzador de masses està basat en el model Pfeiffer QMA 400 adaptat localment i ajustat a les característiques de la màquina RF-GIB eliminant el control natiu de l'aparell i modificant la transferència i rebuda de dades mitjançant un software addicional desenvolupat i controlat per ordinador descrit a continuació.

Sistema de control i processament de dades

Els potencials aplicats a les diferents parts del sistema es controlen mitjançant una unitat multicanal monitoritzada manualment mentre que els escàners de massa i

d'energia es controlen a través d'un software desenvolupat localment fent servir el paquet LABVIEW (© National Instruments).

Les condicions òptimes de treball per la guia octupolar, la injecció i les extraccions òptiques, els analitzadors de massa així com el calibrat iònic i la seva distribució és troben extensament descrites en diverses referències²⁹⁻³⁴.

2.2. Tractament dades experimentals

Un cop exposat el funcionament de l'aparell RF-GIB, es descriu a continuació els fonaments sobre el tractament de les dades experimentals necessàries per a l'obtenció de les seccions eficaces reactives que permeten calcular les constants de velocitat.

La secció eficaç reactiva³⁵⁻³⁷ σ_r d'un procés químic s'interpreta com l'àrea efectiva d'interacció entre dos àtoms o molècules en una col·lisió capaç d'induir una reacció química. És el punt de connexió entre la dinàmica de reacció i la cinètica microscòpica podent quedar expressada com $k(v_R) = \sigma(v_R)v_R$ on k és la constant de velocitat i v_R la velocitat relativa entre els dos fragments implicats.

2.2.1. Energia del feix de l'ió primari i del centre de masses

L'efecte termoiònic produeix ions alcalins (Li^+ , Na^+ i K^+) majoritàriament en el seu estat electrònic fonamental. Així, la diferència de potencial entre el voltatge aplicat a l'extractor i l'aplicat a les guies de l'octupol proporcionen l'energia cinètica nominal de laboratori dels ions. No obstant, l'energia cinètica real dels ions pot diferir respecte a l'energia nominal. En conseqüència, resulta necessari dur a terme un procediment de calibrat anomenat “mètode d'anàlisi de potencial retardat” fent servir la guia d'ions de l'octupol com l'analitzador de potencial descrit a la Ref. 29. La intensitat de l'ió alcalí detectada pel multiplicador d'electrons és enregistrada a mesura que varia el voltatge de l'octupol dins de l'interval d'energia desitjat. La derivada d'aquest retard de senyal dona la distribució d'energia del feix iònic i el seu pic es pren com l'origen d'energia podent ser determinat amb una precisió de ± 0.05 eV. Així, a la Figura 3 es mostra de manera il·lustrativa, pel cas del catió liti, la corba del típic retard (a) i la seva corresponent distribució d'energia (b).

Tal com s'observa, la distribució experimental (punts) és molt propera a una funció Gaussiana (línia contínua) amb excepció dels últims punts de la cua de la corba corresponents als ions ràpids. L'ample total a la meitat del màxim proporciona una estimació de la precisió en la determinació de l'energia. Aquest ample es veu modificat en funció de la massa i la càrrega de l'ió primari degut que l'energia cinètica i la força experimentada depenen d'aquests dos factors. Per tant, per una energia nominal E_{lab} , l'energia de laboratori mitja, \bar{E}_{lab} ,^{29,38,39} s'expressa tal com

$$\bar{E}_{lab} = \int_0^{\infty} E P(E, E_{lab}) dE \quad [2.1]$$

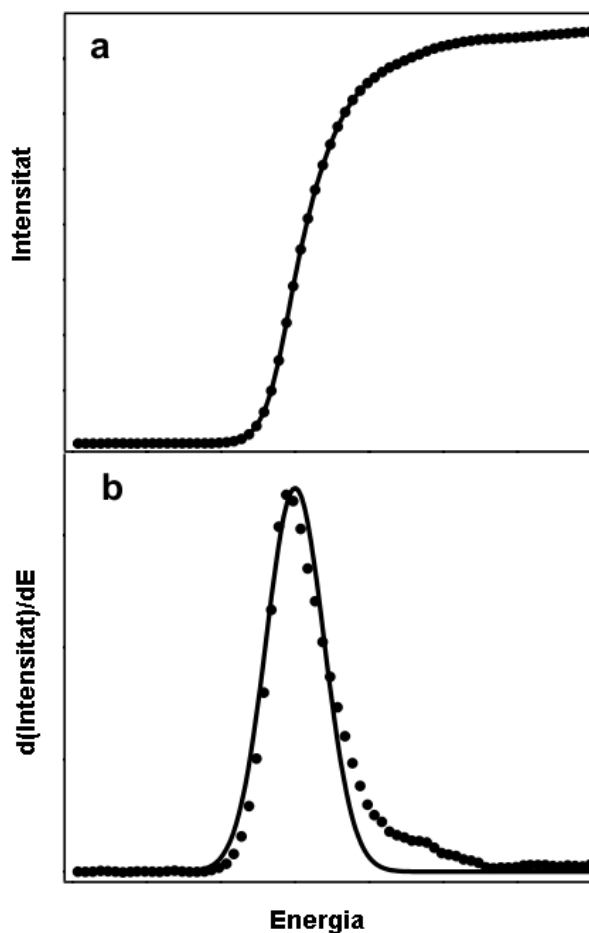


FIGURA 3 a) Intensitat del Li^+ en funció de l'energia de laboratori. b) Distribució del l'energia del feix (derivada de la corba a respecte de la energia).

on $P(E, E_{lab})$ és la distribució Gaussiana de l'energia cinètica dels ions centrada a l'energia de laboratori mesurada E_{lab} . No obstant, aquesta equació no ha de ser aplicada a energies per sota de l'ample total a la meitat del màxim de la distribució del feix iònic perquè pot induir a incrementar l'error per sobre del límit acceptable. Degut que l'energia vàlida per estudiar aquesta mena de processos de col·lisió és l'energia relativa al centre de masses, s'ha de considerar l'energia cinètica implicada respecte la interacció entre l'ió i la molècula neutra. Assumint aquesta molècula neutra com a objectiu estacionari, l'energia cinètica del centre de masses, E_0 , es calcula amb l'expressió

$$E_0 = \bar{E}_{lab} \frac{m_B}{m_B + m_I} \quad [2.2]$$

on m_B és la massa de la molècula neutra i m_I la massa de l'ió primari. No obstant, el moviment aleatori tèrmic de les molècules neutres a la cambra de reacció condueix a una distribució de velocitats en funció de l'energia anomenat eixamplament de Doppler, estudiada per diferents autors^{29,40-42}. Així, i degut a aquesta distribució, el valor obtingut experimentalment de la secció eficaç reactiva pot diferir de la secció eficaç real com a funció de l'energia induït per aquest efecte. En conseqüència, per un feix d'ions

monoenergètic, la secció eficaç efectiva en relació al centre de masses queda definida segons la Ref. 33 mitjançant

$$\sigma_{eff}(E_0) = \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} f(E, E_0) \sigma(E) dE \quad [2.3]$$

on $f(E, E_0)$ és la distribució d'interacció de l'energia per efecte Doppler. Per tant, a partir d'aquest instant ens referirem a la secció eficaç efectiva, σ_{eff} , i no a la secció eficaç real, $\sigma(E)$.

A unes energies relatives al centre de masses (E_0), la intensitat dels ions produïts (I_i) acostuma a ser d'uns tres o quatre ordres de magnitud inferior a la intensitat del feix iònic primari (I_0). La σ_{eff} és obtinguda segons la següent expressió;

$$\sigma_{eff}(E_0) = \frac{I_i}{I_0 n l} \quad [2.4]$$

on n és la densitat de molècules a la càmera de reacció i l la llargada del camí efectiu. Experimentalment ambdues magnituds, n i l , han estat calibrades seguint les indicacions presentades en la Ref. 27 per comparació de resultats amb els descrits per Koizumi i Armentrout⁴³. Aquest procediment permet obtenir les seccions eficaces reactives en unitats absolutes i no en relatives com s'havia fet en el grup fins ara. (veure apartat 2.2.3).

2.2.2. Càlcul de constants cinètiques

Un cop han estat mesurades les seccions eficaces efectives en funció de l'energia de col·lisió del centre de masses, és possible calcular la constant de velocitat global de reacció a una velocitat de col·lisió fixa per a cada canal fent servir aquests valors mesurats. Així, la constant de velocitat és directament proporcional a la velocitat relativa dels fragments, v_R , i a la secció eficaç mesurada a aquesta velocitat, $\sigma(v_R)$;

$$k(v_R) = \sigma(v_R) v_R \quad [2.5]$$

on v_R es pot calcular a partir de l'energia del centre de masses, E_0 , i amb la massa reduïda del sistema, μ .

$$E_0 = \frac{1}{2} \mu v_R^2 \quad [2.6]$$

Per tant, la secció eficaç reactiva es pot expressar com a funció de v_R o bé de E_0 . No obstant, experimentalment no existeix una velocitat relativa fixa sinó una distribució de velocitats seguint la funció de Maxwell-Boltzmann,

$$f(v_R, T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v_R^2 \exp\left(-\frac{\mu v_R^2}{2k_B T}\right) \quad [2.7]$$

on k_B és la constant de Boltzmann, i T la temperatura del sistema. A continuació es mostra la dependència d'aquesta distribució amb la velocitat per a diferents temperatures.

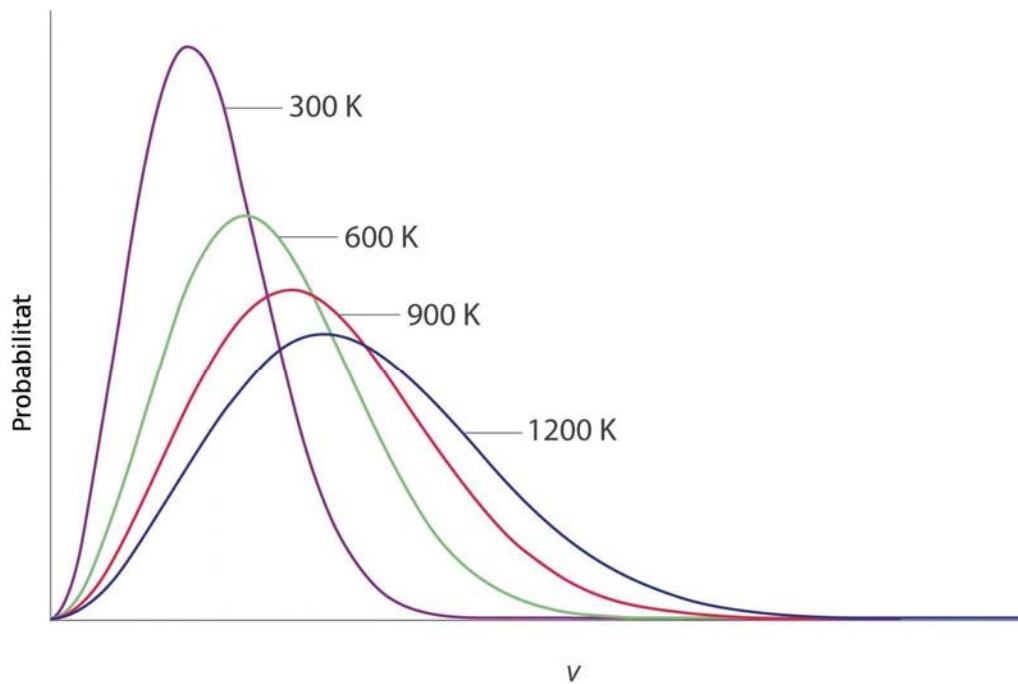


FIGURA 4 Dependència de la probabilitat de Maxwell-Boltzmann de trobar una partícula a una velocitat donada en funció de la temperatura del medi. A mesura que la temperatura s'incrementa s'expandeix la incertesa de la velocitat de la partícula.

Així, a mesura que augmenta la temperatura del medi, la distribució esdevé més ampla i, per tant, més incerta respecte la velocitat. Finalment, i tenint en compte aquesta distribució, es pot obtenir la constant cinètica a una temperatura donada per a cada canal integrant l'equació [2.5] per a tot l'interval de velocitats distribuïdes segons la funció [2.7].

$$k(T) = \int_0^{\infty} k(v_R) v_R f(v_R, T) dv_R = \int_0^{\infty} \sigma(v_R) v_R f(v_R, T) dv_R \quad [2.8]$$

que és integrada numèricament a partir de les dades experimentals.

2.2.3. Calibratge de l'aparell RF-GIB per obtenció d'unitats absolutes.

Un dels objectius d'aquesta tesi consisteix a comparar els resultats obtinguts per la via experimental i per la teòrica. No obstant, la via experimental presenta el problema que els valors de les seccions eficaces mesurades no s'obtenen en unitats absolutes sinó relatives degut al desconeixement de la geometria a la zona de col·lisió i a la densitat de molècules que presenta. Per solucionar aquest problema i poder presentar aquestes mesures en valors absoluts es realitza un calibratge de la màquina RF-GIB. El

procediment es duu a terme mesurant en el nostre aparell les seccions eficaces per a la reacció de captura d'un ió alcalí per part del dimetoxietà ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, DXE) prèviament estudiada per Hideya i Armentrout⁴⁴ de la qual es coneixen les seccions absolutes. Un cop mesurades, per comparació dels resultats obtinguts amb els presentats per Hideya i Armentrout s'obté un paràmetre de calibrat en unitats absolutes. Així, el sistema a reproduir és el següent:



Es tracta d'un procés de captura de l'ió metàl·lic quedant coordinat entre els parells d'electrons no enllaçants dels àtoms d'oxigen del DXE.

Malgrat que els autors citats presenten els resultats pels tres ions esmentats, el calibrat de la màquina RF-GIB s'ha realitzat prenent com a patró el cas del Li. Ha estat així degut que el compost resultant de la col·lisió, el $\text{Li}^+(\text{DXE})$ presenta una vida mitja superior als altres dos ions anàlegs i, per tant, s'obtenen valors de la secció eficaç més fiables i senzills de comparar amb els resultats de Hideya i Armentrout. El procediment consisteix en mesurar la secció eficaç reactiva en funció de l'energia de col·lisió del centre de masses a pressions cada vegada més baixes i extrapolar aquesta dependència fins a pressió zero. Així, després de realitzar el mateix procediment al nostre laboratori, a la Figura 5 es mostra la comparació dels resultats obtinguts amb la màquina RF-GIB en unitats arbitràries i els resultats de Hideya i Armentrout en Å^2 .

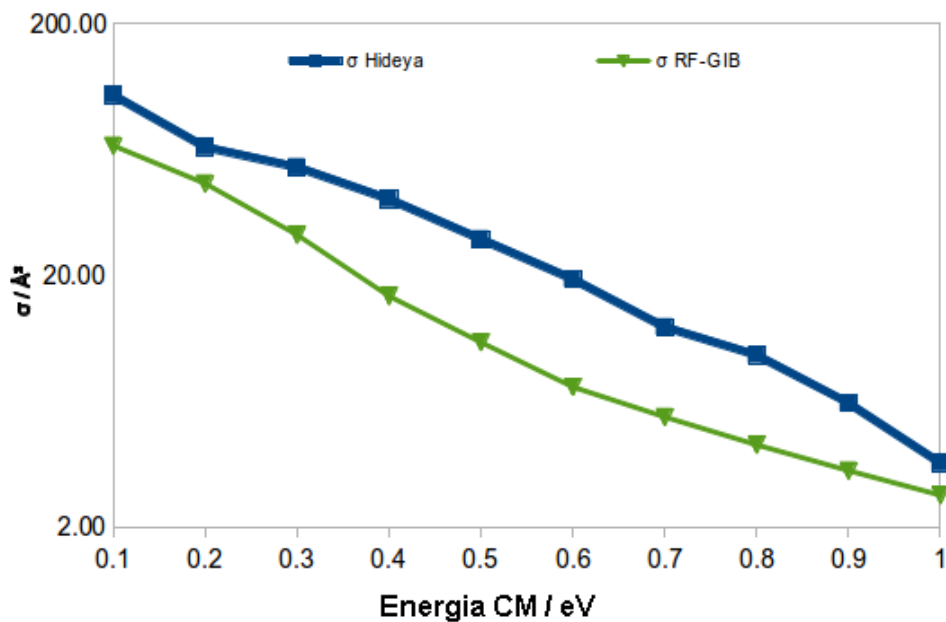


FIGURA 5 Representació esquemàtica de la secció eficaç reactiva en funció de l'energia de col·lisió del centre de masses del sistema $\text{M}^+ + \text{DXE}$ realitzats per Hideya i Armentrout i per la maquina RF-GIB. Les unitats de la secció eficaç estan referides en Å^2 per Hideya i arbitràries per RF-GIB. L'eix d'ordenades es presenta en escala logarítmica mentre que els de abscisses es presenta en escala lineal.

Tal com mostra la figura, el comportament experimental observat per a Hideya i Armentrout i l'observat a la maquina RF-GIB són comparables. Les corbes es poden ajustar a rectes on s'obtenen pendents similars en ambdós casos. Així, calculant la mitjana aritmètica de la relació entre σ_{Hideya} i $\sigma_{\text{RF-GIB}}$ resulta d'un valor de 2.1 \AA^2 quedant el calibrat finalitzat. En conseqüència, els valors finals tractats i obtinguts experimentalment per les reaccions de deshidrohalogenació han de ser multiplicats en un factor 2.1 \AA^2 per transformar les unitats relatives en absolutes.

Capítol 3 - Fonament teòric

Des del punt de vista teòric aquestes reaccions s'han estudiat fent servir càlculs *ab initio* on queda caracteritzat el perfil del camí de mínima energia de la reacció en la superfície d'energia potencial. Els nivells de teoria emprats han estat Hartree-Fock i MP2 degudament descrits més endavant en aquest capítol. A continuació s'exposen els fonaments que descriuen l'estudi per dinàmica molecular a través de dinàmica directa, també anomenat dinàmica "on the fly" així com els avantatges i inconvenients que presenten. Aquest estudi permet obtenir seccions eficaces mitjançant l'execució de múltiples càlculs de trajectòries i realitzant posteriorment un tractament estadístic del seu resultat per obtenir distribucions de probabilitat.

L'estadística permet, a més, separar i classificar l'energia dels fragments en les seves parts vibracional i rotacional amb l'objectiu d'indagar i ampliar el coneixement sobre aquests processos. La metodologia seguida per dur a terme aquesta separació també es troba degudament descrita posteriorment. Finalment, un estudi Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)⁴⁵ sobre la superfície d'energia potencial caracteritzada permet calcular les constants de velocitat per a cada etapa i realitzar, posteriorment, simulacions mitjançant el mètode Kinetic Monte Carlo (KMC). La descripció d'aquests dos mètodes es troba detallada en aquest capítol. Aquesta eina proporciona més informació per ser comparada amb els resultats experimentals i amb els de la dinàmica "on the fly".

3.1. Teoria Hartree-Fock

La teoria de Hartree-Fock⁴⁶ és un mètode aproximat per obtenir la funció d'ona i l'energia d'un sistema polieletrònic en el seu estat estacionari fonamental. També es coneix com a mètode de camp autoconsistent degut que es tracta d'un mètode iteratiu en el qual es resol l'equació d'Schrödinger a partir d'un hamiltonià aproximat.

Així, la funció d'ona d'inici, Ψ_0 , correspon al determinant d'Slater d' N electrons en cada spin-orbital, χ .

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle \quad [3.1]$$

on, segons el principi variacional, els millors spin-orbitals són aquells que minimitzen l'energia electrònica del sistema:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_b \chi_a \rangle \quad [3.2]$$

on $\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A}$ com a operador monoelèctric i on Z_A representa el nombre atòmic dels nuclis al qual orbiten els electrons. Respecte a la part bielectrònica, el terme

$\sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_a \chi_b \rangle$ es coneix com a integral de Coulomb, \hat{J}_{ab} , mentre que el $\sum_{ab} \langle \chi_a \chi_b | r_{ab}^{-1} | \chi_b \chi_a \rangle$ s'anomena integral de bescanvi, \hat{K}_{ab} . Des del punt de vista d'un sentit físic, l'operador monoelèctric, \hat{h} , representa l'energia cinètica dels electrons i la interacció d'atracció electró-nucli, \hat{J}_{ab} representa la repulsió electró-electró mentre que l'operador de bescanvi, \hat{K}_{ab} , correspon a l'energia implicada en l'intercanvi de dos electrons de dos spin-orbitals amb el mateix estat d'spin. Aquesta interacció no té un equivalent clàssic com la tenen les altres dues. Segons aquesta definició i restringint el model per a sistemes de capa tancada (els que ocupen aquesta tesi), tots els termes on $a = b$ són 0 degut a la impossibilitat de cada electró per interaccionar amb si mateix. Respecte l'operador de Coulomb, l'energia de la interacció entre l'electró a sobre l'electró b és idèntica a la que provoca el b sobre l' a , és a dir;

$$\hat{J}_{ab} = \hat{J}_{ba} \quad [3.3]$$

Per tant, l'operador de Coulomb es pot expressar tal com:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{J}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \hat{J}_{ab} \quad [3.4]$$

Igual que l'operador de bescanvi tenint en compte les mateixes consideracions:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{K}_{ab} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \hat{K}_{ab} \quad [3.5]$$

Tenint en compte que els sistemes estudiats en aquesta recerca són de capa tancada, el determinant d'Slater emprat esdevé tal com

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \chi_2 \bar{\chi}_2 \dots \chi_a \bar{\chi}_a \dots \chi_{N/2} \bar{\chi}_{N/2}\rangle \quad [3.6]$$

on χ_a simbolitza l'electró α ($m_s=1/2$) de l'orbital a i $\bar{\chi}_a$ l'electró β ($m_s=-1/2$) del mateix orbital. Així, l'equació [3.4] esdevé:

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{J}_{ab} = \sum_{a=1}^{N/2} \hat{J}_{aa} + 4 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \hat{J}_{ab} \quad [3.7]$$

Mentre que l'operador de bescanvi (només entre electrons del mateix spin ja que $\langle \chi_a | \chi_a \rangle = \langle \bar{\chi}_a | \bar{\chi}_a \rangle = 1$ i $\langle \chi_a | \bar{\chi}_a \rangle = \langle \bar{\chi}_a | \chi_a \rangle = 0$) de l'equació [3.5] es transforma en

$$\frac{1}{2} \sum_{ab} \hat{K}_{ab} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \hat{K}_{ab} \quad [3.8]$$

on, evidentment, els termes tipus $a = b$ resulten 0 i els de tipus $b > a$ resulten la meitat que pel cas de l'operador de Coulomb degut a la inexistència d'interacció entre electrons de diferent spin.

Així, l'operador resultant s'anomena "operador de Fock" i resulta tal com

$$\hat{F} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \hat{h}_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \hat{J}_{aa} + 4 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \hat{J}_{ab} + 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b>a}^{N/2} \hat{K}_{ab} \quad [3.9]$$

On el terme $\sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle$ es reescriu com $2 \sum_{a=1}^{N/2} \hat{h}_{aa}$ tenint en compte que $\sum_a^N = 2 \sum_{a=1}^{N/2}$ degut que cada parell d'electrons en el mateix orbital resulta idèntic per a capa tancada.

Amb aquest desenvolupament es pot resoldre l'equació d'Schrödinger fent servir l'operador de Fock com a $\hat{F} = \sum_j \hat{f}(j)$ per a cada electró j

$$\hat{f}(j)|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_i\rangle \quad [3.10]$$

on Ψ_i es pot expressar com a combinació lineal d'un conjunt de funcions de base conegudes tal com

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_{\mu}\rangle \quad [3.11]$$

on $C_{\mu i}$ són els corresponents coeficients a optimitzar. Substituint aquesta darrera expressió en l'equació [3.10]

$$\hat{f}(j) \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(j)\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(j)\rangle \quad [3.12]$$

Multiplicant aquesta darrera expressió per $\langle \Phi_{\nu}(j) |$ resulta

$$\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \Phi_{\nu}(j) | \hat{f}(j) | \Phi_{\mu}(j)\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \langle \Phi_{\nu}(j) | \Phi_{\mu}(j)\rangle \quad [3.13]$$

on $\langle \Phi_{\nu}(j) | \hat{f}(j) | \Phi_{\mu}(j)\rangle = F_{\nu\mu}$ o matriu de Fock i $\langle \Phi_{\nu}(j) | \Phi_{\mu}(j)\rangle = S_{\nu\mu}$ o matriu de solapament. Així, l'equació es pot reescriure matricialment tal com

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad [3.14]$$

Aquesta expressió es coneix com equació de Roothaan⁴⁷ on $\boldsymbol{\varepsilon}$ és una matriu diagonal on els elements representen l'energia dels orbitals i \mathbf{S} esdevé la matriu identitat sempre que les funcions que la componen formen una base ortonormal. Des d'un punt de vista matemàtic aquesta equació representa una diagonalització matricial on la suma dels valors propis obtinguts representen l'energia electrònica total del sistema i els vectors propis els coeficients de la combinació lineal de les funcions de base.

El problema que presenta el mètode de Hartree-Fock és la absència de correlació electrònica, és a dir, l'energia calculada per aquest procediment no afegeix termes d'interaccions dels electrons amb els orbitals moleculars desocupats. Aquesta energia en alguns casos pot ser menyspreable però en altres pot ocasionar importants errors si no és inclosa en el model de càlcul. Per tractar de solucionar aquest problema s'introdueixen els mètodes post-Hartree-Fock millorant la descripció dels orbitals així com la qualitat de l'energia del càlcul del que precedeixen afegint la mencionada correlació electrònica amb diferents procediments permetent obtenir les propietats moleculars més fidels a la realitat. En aquesta tesi s'utilitza el post-Hartree-Fock Møller-Plesset de segon ordre per realitzar els càlculs *ab initio* del qual es presenta una breu exposició a la següent secció.

3.2. Teoria de pertorbacions de Møller-Plesset

Gran part dels càlculs presentats s'han realitzat sota el nivell de teoria de Møller i Plesset de segon ordre⁴⁸, un dels diversos mètodes desenvolupats post-Hartree-Fock dins del col·lectiu dels càlculs *ab initio*. Aquest mètode millora el càlcul Hartree-Fock fent servir la teoria de pertorbacions desenvolupada per Rayleigh–Schrödinger el qual afegeix un terme d'energia potencial addicional com a pertorbació del Hamiltonià d'un sistema model sense pertorbar \hat{H}_0 .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad [3.15]$$

on \hat{V} representa la mencionada pertorbació afegida i λ un paràmetre adimensional comprés entre 0 i 1 on 0 representa el procés sense pertorbar i 1 la màxima pertorbació.

Tenint en compte que les funcions de pertorbació de Rayleigh–Schrödinger s'expressen com a sumatoris de potències de λ ,

$$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=0}^n \lambda^j |\Psi_i^{(j)}\rangle \quad [3.16]$$

i substituint aquesta expressió a l'equació d'Schrödinger independent del temps resulta

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\Psi_i\rangle = \sum_{j=0}^n \lambda^j E_i^{(j)} \sum_{j=0}^n \lambda^j |\Psi_i^{(j)}\rangle \text{ per a } n \rightarrow \infty \quad [3.17]$$

Truncant aquesta equació fins a un terme λ^k , s'obtenen pertorbacions fins a l'ordre k -èsim per a $k = 0, 1, 2, \dots, n$. (per simplicitat es pren $\lambda = 1$)

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad k = 0 \quad [3.18a]$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad k = 1 \quad [3.18b]$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle \\ &+ E_i^{(2)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad k = 2 \end{aligned} \quad [3.18c]$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle \\ &+ E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad k = 3 \end{aligned} \quad [3.18d]$$

Multiplicant aquestes 4 darreres equacions per $\langle \Psi_i^{(0)} |$ i considerant $\langle \Psi^{(i)} | \Psi^{(i)} \rangle = 1$ i $\langle \Psi^{(i)} | \Psi^{(j)} \rangle = 0$ si $i \neq j$ s'obté:

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad [3.19a]$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad [3.19b]$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad [3.19c]$$

$$E_i^{(3)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad [3.19d]$$

La teoria de pertorbacions MP2 trunca a λ^2 i, per tant, esdevé de segon ordre resultant la seva energia total com a

$$\begin{aligned} E(MP2) = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad [3.20]$$

D'altra banda, la formulació de Møller i Plesset considera el \hat{H}_0 com a sumatori dels operadors monoelectrònics de Fock com a electrons independents

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i) \quad [3.21]$$

que condueix a la següent expressió de l'operador de pertorbació

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - \sum_i \hat{f}(i) = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{v}(i) \quad , \quad [3.22]$$

$$\text{amb } \hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{v}(i) . \quad [3.23]$$

Així, la suma de $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ resulta l'energia de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} + E_i^{(1)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H} | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_{HF} \end{aligned} \quad [3.24]$$

mentre que per obtenir el terme corresponent a $E^{(2)}$, es reescriu l'equació [3.18] de la següent manera:

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - \hat{H}_0) | \Psi_i^{(1)} \rangle &= (\hat{V} - E_i^{(1)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle = \\ &= (\hat{V} - \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle) | \Psi_i^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad [3.25]$$

Multiplicant aquesta darrera expressió per $\langle \Psi_j^{(0)} |$ resulta

$$\langle \Psi_j^{(0)} | E_i^{(0)} - E_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad [3.26a]$$

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad [3.26b]$$

Paral·lelament, el "ket" $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ es pot expressar com

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j |\Psi_j^{(0)}\rangle \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad [3.27]$$

on j són tots els possibles estats excitats. Aquesta expressió es pot substituir a l'equació [3.19c]

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_j \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad [3.28]$$

Que combinada amb l'equació [3.26b]

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad [3.29]$$

Així, amb les definicions proposades amb les equacions [3.22] i [3.23] es dedueix:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_i^a \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 - \sum_j \hat{f}(j) | \Psi_i^a \rangle = \\ &\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^a \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_j \hat{f}(j) | \Psi_i^a \rangle = \\ &E_i^a \langle \Psi_0 | \Psi_i^a \rangle - \sum_j \varepsilon_j \langle \Psi_0 | \Psi_i^a \rangle = 0 \end{aligned} \quad [3.30]$$

i, per tant, les monoexcitacions $i \rightarrow a$ són 0. El primer terme pel teorema de Brillouin⁴⁹ i el segon degut que els orbitals són funcions pròpies dels operadors de Fock i ortogonals entre sí. Així, només les dobles excitacions contribueixen a l' $E(MP2)$,

$$E_i^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad [3.31]$$

Finalment la contribució de $E_i^{(2)}$ a l'energia MP2 esdevé

$$E_i^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_a \varphi_b \rangle \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_b \varphi_a \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad [3.32]$$

Així, la teoria MP2 afegeix part de la correlació electrònica absent en el mètode Hartree-Fock malgrat que aquest nivell de teoria és notablement més costós des del punt de vista computacional. Aquest cost afegit no representa un problema a l'hora d'explorar la superfície d'energia potencial dels processos que ocupen aquesta tesi i caracteritzar els seus punts estacionaris, però sí impedeix construir una SEP completa o dur a terme la dinàmica directa del sistema en un període raonable de temps. En conseqüència, és necessari escollir un nivell de càlcul alternatiu, menys costós computacionalment que l'MP2, que tingui en compte l'energia de correlació i que les energies que proporcioni resultin suficientment similars a les obtingudes pel mètode pertorbatiu. Així, els mètodes DFT (density functional theory) per les seves característiques poden resultar adients per satisfer aquests requeriments.

3.3. Teoria del funcional de la densitat - DFT

La teoria del funcional de la densitat és un procediment variacional alternatiu a l'equació d'Schrödinger per sistemes electrònics on el funcional de l'energia electrònica es minimitza respecte a la densitat electrònica⁵⁰.

La diferència fonamental consisteix en que, mentre que els mètodes tradicionals com el de la teoria de Hartree-Fock i els mètodes posteriors es basen en la funció d'ona multieletrònica, el DFT reformula el procediment per obtenir les energies a partir del funcional de la densitat electrònica. L'avantatge que presenta resideix en que el funcional de la densitat electrònica és una magnitud molt més simple que la funció d'ona: per realitzar un càlcul HF són necessàries $3N$ variables per cada N electrons que presenti el sistema mentre que el DFT només necessita 3 variables per descriure el corresponent funcional de densitat electrònica. Aquestes característiques fan del DFT un mètode de càlcul més simple i menys costós computacionalment que els HF o post-HF. L'inconvenient ve donat pel fet que la forma exacta del funcional que relaciona la densitat amb l'energia del sistema no és coneguda excepte en els casos més simples. Així, a la pràctica es parametriza el sistema segons les seves característiques fent servir funcionals adients per a cada tipus. Dependent del tipus de sistema, s'utilitza un funcional o altre en funció de l'experiència prèvia. Kohn i Sham⁵¹ van desenvolupar les bases d'aquest mètode que s'exposa a continuació.

Així, es defineix la densitat electrònica⁵⁰, ρ , com

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad [3.33]$$

on $\rho(r_1)$ representa la probabilitat de trobar un electró en un volum dr . Degut que aquesta magnitud només depèn de 3 coordenades espacials, l'objectiu és obtenir l'energia electrònica del sistema definint aquesta energia com a funcional de la densitat;

$$E = E[\rho(r)] \quad [3.34]$$

De forma similar a la factorització del Hamiltonià en energia cinètica, potencial, pertorbació (si s'escau), etc. aquest funcional també es pot separar en els següents termes

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad [3.35]$$

on $T[\rho]$, $V_{Ne}[\rho]$ i $V_{ee}[\rho]$, són les parts corresponents a l'energia cinètica electrònica, el potencial nucli-electró i el potencial electró-electró respectivament. D'altra banda, $V_{ee}[\rho]$ es pot separar en dues parts independents

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad [3.36]$$

on $J[\rho]$ correspon al funcional de l'energia de Coulomb clàssica,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_1(r_1)\rho_2(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad [3.37]$$

i $E_{XC}[\rho]$ al funcional de l'energia de bescanvi i correlació electrònica. Finalment, el potencial nucli-electró es defineix com

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{Ne} dr \quad [3.38]$$

Així, l'energia electrònica de l'estat fonamental minimitza el funcional $E[\rho]$. L'inconvenient de tota aquesta formulació resideix en que la forma explícita dels funcionals $T[\rho]$ i $E_{XC}[\rho]$ és desconeguda⁵². Per tal de solucionar aquest problema, per l'energia cinètica dels electrons del sistema es pren la calculada pel mètode de Hartree-Fock com a aproximació vàlida. D'altra banda, el problemàtic funcional $E_{XC}[\rho]$ requereix ser aproximat i/o modelat⁵³. Existeixen diverses tècniques per obtenir-ne aproximacions. A continuació s'exposen algunes d'elles.

Funcional LDA

El "Local Density Approximation" (LDA) és el funcional en el qual es basen la majoria de funcionals més complexes. Aquest model assumeix la següent expressió per l'energia

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) * \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad [3.39]$$

on $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ és l'energia de bescanvi i correlació. És a dir, l'aproximació només resulta vàlida sempre que la densitat electrònica variï lentament amb la posició (per tant, totalment inexacte per sistemes atòmics o moleculars). Aquesta energia pot ser separada en cadascuna de les seves parts

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad [3.40]$$

on la part del bescanvi, ε_X , es pren

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad [3.41]$$

que substituint a la part d'intercanvi de l'equació [3.4.6] s'obté

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad [3.42]$$

Respecte al funcional de correlació, ε_C , no existeixen equacions analítiques⁵⁰ però es pot estimar el seu valor a partir d'una expressió analítica obtinguda per Vosko, Wilk i Nusair⁵⁴ o, més simplement, considerar la correlació menyspreable.

Degut que aquest funcional no descriu correctament l'energia de bescanvi i correlació per a àtoms i molècules és necessari obtenir un altre funcional capaç de descriure més adequadament aquests sistemes.

Funcional GGA

El “Generalized Gradient Aproximation” (GGA) afegeix el gradient de la densitat electrònica, $\nabla\rho(r)$, a la correlació i al bescanvi, per tal de millorar l’aportació del LDA per sistemes atòmics i/o moleculars. Així, l’energia de correlació i bescanvi GGA s’expressa com

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad [3.43]$$

Novament, al igual que el funcional LDA, aquesta energia de bescanvi i correlació es parametrizable en les seves dues parts corresponents:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho] \quad [3.44]$$

on el funcional de bescanvi s’expressa com

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_X^{NLDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + \int f(s)\rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad [3.45]$$

on el terme $E_X^{NLDA}[\rho]$ és un terme de correcció del funcional LDA i $f(s)$ una funció del gradient reduït de densitat adimensional s

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad [3.46]$$

amb $f(s)$ proposada per Becke⁵⁵

$$f(s) = \frac{\beta s^2}{1+6\beta s \sinh^{-1} s} \quad [3.47]$$

on β és un paràmetre ajustat a l’energia d’intercanvi dels gasos nobles i resulta de 0.0042 com valor òptim ajustat.

Les correccions introduïdes en el funcional GGA milloren les geometries, les freqüències i les densitats de càrrega funcionant raonablement bé per sistemes amb ponts d’hidrogen, però mostra un funcionament erroni quan les interaccions de Van der Wals són importants.

Finalment, després de definir aquests funcionals precursors de funcionals híbrids, es pot presentar l’expressió en la qual es basa el funcional B3LYP, havent estat escollit per utilitzar com a nivell de teoria en els càlculs de dinàmica directa que s’han realitzat en aquesta tesi.

Funcional B3LYP

Aquest popular funcional és una combinació lineal dels funcionals descrits anteriorment.

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad [3.48]$$

on E_X^{HF} és el funcional de bescanvi exacte de Hartree-Fock

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) r_{12}^{-1} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad [3.49]$$

i els coeficients $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ i $a_c = 0.81$. Els tres paràmetres⁵⁶, han estat ajustats mitjançant valors corresponents a energies d'atomització, potencials d'ionització, afinitats protòniques i energies atòmiques.

Aquest funcional és clarament el més popular degut que presenta uns acceptables resultats per gran quantitat de sistemes. Per a la present tesi, s'ha comprovat que aquest funcional presenta un millor ajust al perfil energètic electrònic obtingut via MP2. Més endavant es mostren els tests realitzats que ho detallen.

3.5. Dinàmica directa

És ben conegut que el coneixement complet del comportament de les reaccions químiques només pot ser entès mitjançant un estudi de dinàmica de les reaccions elementals involucrades en el procés global. Malgrat que la mecànica quàntica (QM) per estudis reactius és l'eina més apropiada per la descripció dels sistemes a nivell atòmic o molecular, aquests estudis son inabastables per un nombre massa alt de graus de llibertat.

Així, s'utilitza la dinàmica molecular (DM) per dur a terme aquest estudi. Entre les diverses aplicacions^{57,58} existents, la dinàmica molecular enfocada a reaccions químiques (dinàmica de reacció) resulta la utilitzada en la present tesi.

El procediment simplificat emprat per dur a terme la dinàmica molecular consisteix en 5 passos:

1. Donar posicions inicials i moments inicials (a $t=0$) per a cada àtom i escollir un *timestep*, Δt , suficientment curt.
2. Obtenir forces incidents (gradient de l'energia potencial) i les acceleracions per a cada àtom.
3. Desplaçar els àtoms mitjançant les equacions clàssiques de Newton i el *timestep* escollit al primer pas.
4. Avançar el temps total, $t_{n+1} = t_n + \Delta t$
5. Tornar al pas 2 fins que la trajectòria es consideri finalitzada

La dificultat d'aquest mètode es localitza en el procediment per obtenir les forces incidents (pas 2). Actualment hi ha dos metodologies per a calcular les forces necessàries per realitzar la dinàmica molecular⁵⁹.

El primer consisteix a obtenir la superfície d'energia potencial (SEP) del sistema de forma analítica^{60,61} en funció de les posicions espacials atòmiques. No obstant, la SEP resulta difícil d'obtenir per sistemes de més de tres àtoms sense imposar una

reducció del nombre de graus de llibertat. Davant d'aquesta limitació existeix l'opció d'utilitzar camps de forces que parametritzen els enllaços químics en funcions matemàtiques a partir de l'experiment i de càlculs de mecànica quàntica. Malgrat que no mostren el rigor d'una SEP analítica acostumen a ser una bona aproximació per a sistemes bioquímics i biològics.^{62,63} Tot i així, l'increment dels recursos computacionals ha permès calcular sistemes QM amb una gran dimensionalitat⁶⁴⁻⁶⁶ o més recentment la dimensionalitat completa per a reaccions de quatre àtoms.⁶⁷⁻⁶⁹ Per altra banda, darrerament s'han obtingut superfícies d'energia potencial analítiques per diferents reaccions poliàtomiques⁷⁰⁻⁷³ així com el desenvolupament de nous procediments que poden arribar a ser el principi generalitzat per a un nombre arbitrari d'àtoms participants⁷⁴.

El segon procediment consisteix en emprar la dinàmica “on the fly”⁷⁵⁻⁷⁷, o dinàmica directa. Tal com el nom indica s'obté l'energia potencial del sistema “sobre la marxa”, calculant a cada *step* l'energia potencial del sistema i el gradient, en funció de les posicions atòmiques. Així, malgrat que és més adient disposar de la SEP analítica degut que abasteix tota la informació de la topologia, els recursos computacionals actuals han obert la possibilitat de dur a terme càlculs de trajectòries quasiclàssiques⁷⁸ sense la necessitat de disposar de la superfície d'energia potencial. Aquesta tècnica es basa en la resolució de les equacions clàssiques del moviment de Newton⁷⁹.

$$V_{i+1}(q) = V_i(q) + G_i^T \Delta q + \frac{1}{2} \Delta q^T H_i \Delta q \quad [3.50]$$

$$m\ddot{q} = -G_i - H_i \Delta q \quad [3.51]$$

on V és l'energia potencial, G el seu gradient i H la hessiana, on l'energia potencial s'obté mitjançant química quàntica. Així, la trajectòria de la col·lisió es determina “on the fly” a mesura que es calcula l'energia electrònica del sistema per a cada pas d'integració. El software utilitzat per realitzar aquesta tasca és el Venus/NWChem⁸⁰ desenvolupat pel grup del Professor W. L. Hase. Aquest programa és una combinació del paquet Venus original⁸¹ (resol les equacions clàssiques del moviment) i el paquet de química quàntica NWChem⁸² (obté l'energia potencial del sistema mitjançant el càlcul de l'energia electrònica per mecànica quàntica). El programa Venus original necessita conèixer la funció analítica de la superfície d'energia potencial, però en el cas de no disposar d'aquesta superfície, el software pot ser enllaçat a NWChem i aquest darrer paquet resulta l'encarregat de proporcionar l'energia potencial, el gradient i la Hessiana necessària per dur a terme la simulació de la dinàmica. El citat paquet de càlcul segueix l'algorisme mostrat a la següent figura:

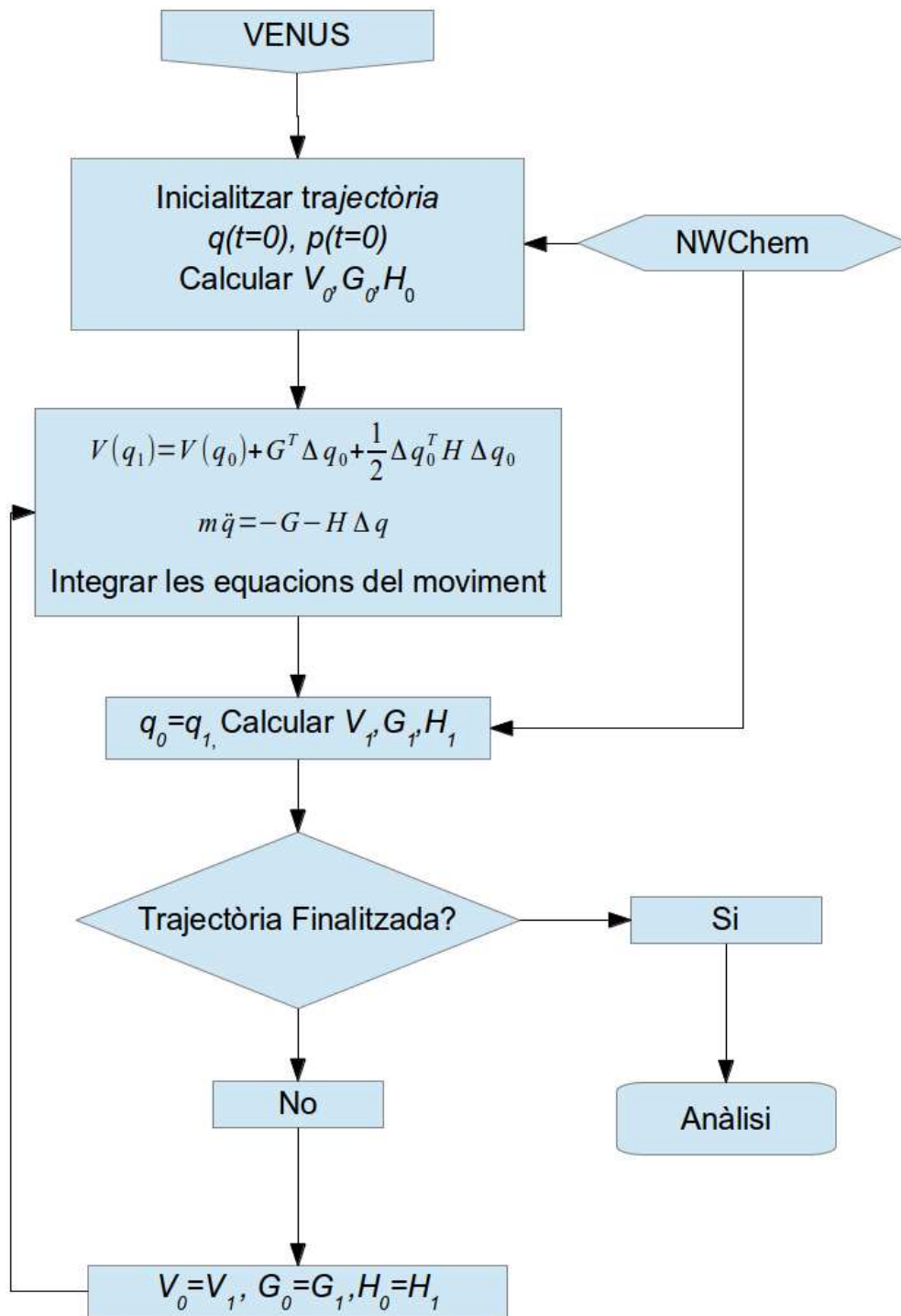


FIGURA 6 Algorisme seguit pel software Venus/NWChem per la simulació de trajectòries en dinàmica molecular.

El paquet Venus inicialitza la trajectòria assignant posicions i moments per a cada àtom abans de començar la dinàmica. Tot seguit el paquet NWChem s'encarrega de calcular l'energia potencial electrònica inicial del sistema V_0 , el gradient G_0 i la

Hessiana H_0 , per la geometria inicial mitjançant mecànica quàntica. A continuació es resolen numèricament les equacions clàssiques del moviment⁸³ amb un interval de temps suficientment petit com per a que l'energia total del sistema i el moment angular es conservin obtenint una nova configuració de posicions i moments. Arribats a aquest punt, es tornen a calcular l'energia potencial V_I , el gradient G_I i la Hessiana H_I per aquest *step* del sistema. El següent pas consisteix a establir el criteri que considera finalitzada la trajectòria i permet classificar-la en un dels possibles canals. Així, s'ha d'introduir un paràmetre, R_{max} , distància mínima necessària entre els dos fragments formats per a que la trajectòria finalitzi. Superada aquesta distància crítica, es classifica el canal de la trajectòria en funció dels productes obtinguts. Mentre no es superi el valor R_{max} , es continua amb la trajectòria, s'assignen els valors V_I , G_I i H_I com a V_0 , G_0 i H_0 respectivament i es torna al pas de resoldre les equacions del moviment fins que la trajectòria es consideri completada.

El propòsit d'aquestes dinàmiques és observar els mecanismes de reacció i calcular tantes col·lisions com el cost computacional ho permeti tot canviant les condicions inicials per cada trajectòria amb l'objectiu d'obtenir seccions eficaces i probabilitats de reacció per ser comparades amb els resultats experimentals.

3.6. Tractament estadístic

Un cop simulades un nombre suficient de trajectòries es realitza el degut tractament estadístic amb l'objectiu de calcular valors de magnituds de dinàmica química possibles d'obtenir per la via experimental amb la finalitat de ser comparades amb les obtingudes via dinàmica directa. Així, la secció eficaç reactiva⁷⁸ en funció de l'energia de col·lisió pot ser definida com

$$\sigma_r(E) = \pi b_{max}^2 P_r \quad [3.52]$$

on b_{max} és el paràmetre d'impacte màxim del canal i P_r és la probabilitat de reacció definida com

$$P_r = \lim_{N_T \rightarrow \infty} \frac{N_r}{N_T} \quad [3.53]$$

on N_r és el nombre de trajectòries reactives per un canal determinat, mentre que N_T és el nombre total de trajectòries simulades. Degut a la impossibilitat òbvia de simular un nombre infinit de col·lisions, l'equació [3.53] queda aproximada de la següent manera,

$$P_r \approx \frac{N_r}{N_T} \quad [3.54]$$

que combinada amb l'equació [3.52] resulta

$$\sigma_r(E) \approx \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N_T} \quad [3.55]$$

on la desviació estàndard comesa com a conseqüència de l'estadística resulta

$$s = \sigma_r(E) \sqrt{\frac{N_T - N_R}{N_T N_R}} \quad [3.56]$$

Així, a mesura que es van calculant trajectòries s'observa l'evolució de l'error que marca la qualitat de l'estadística i que en aquesta tesi es fixa en un màxim d'un 20% (arbitràriament) per considerar aquest tractament per canal com a vàlid.

Conegudes les seccions eficaces reactives per canal es poden calcular les respectives constants de velocitat amb la finalitat de ser comparades amb les trobades a la part experimental fent servir les equacions anteriorment descrites a la secció 2.2.2.

3.7. Separació energètica dels fragments dels productes

Amb el propòsit d'indagar més profundament en el coneixement de les reaccions i comprendre millor el seu mecanisme, s'ha estudiat la repartició de l'energia interna de cada fragment en energia vibracional i rotacional per aquelles trajectòries resultants com a reactives. El procediment emprat per dur a terme aquesta separació ve donat per fonaments de la mecànica clàssica⁷⁹. Es requereixen les posicions i els moments lineals de cada fragment en el darrer *step* de la simulació. Les equacions emprades canvien en funció del nombre d'àtoms del fragment. Així, per a fragments diatòmics l'energia rotacional s'obté

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} \quad [3.57]$$

on L és el moment angular total del fragment i I és el moment d'inèrcia. El moment angular s'obté directament de les posicions, q , i moments, p , de cada àtom i , magnituds disponibles durant tota la simulació de la trajectòria.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{q}_i \times \vec{p}_i \quad [3.58]$$

Mentre que el moment d'inèrcia d'un fragment donat s'obté mitjançant

$$I = \sum_i m_i q_i^2 \quad [3.59]$$

on m_i és la massa de cada àtom del fragment. D'altra banda, per fragments poliatòmics, el càlcul de l'energia rotacional necessita utilitzar la següent expressió

$$E_{rot} = (\omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad [3.60]$$

on el vector ω representa la velocitat angular i la matriu central el tensor d'inèrcia. Aquesta és una matriu simètrica on cada element es calcula de la forma següent:

$$\begin{aligned}
I(xx) &= \sum_i m_i [q_i(y)^2 + q_i(z)^2] \\
I(yy) &= \sum_i m_i [q_i(x)^2 + q_i(z)^2] \\
I(zz) &= \sum_i m_i [q_i(x)^2 + q_i(y)^2] \\
I(xy) &= \sum_i m_i q_i(x) q_i(y) \\
I(xz) &= \sum_i m_i q_i(x) q_i(z) \\
I(yz) &= \sum_i m_i q_i(y) q_i(z)
\end{aligned}
\tag{3.61}$$

i el vector velocitat angular pot ser calculat mitjançant la següent equació matricial:

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} \tag{3.62}$$

on \mathbf{I}^{-1} és l'invers del tensor d'inèrcia i \mathbf{L} és el vector del moment angular del fragment. Un cop l'energia rotacional ha estat determinada, l'energia vibracional de cada fragment es calcula mitjançant un balanç energètic.

$$E_{tot} = T + V = E_{rot} + E_{vib} \quad , \quad E_{vib} = E_{tot} - E_{rot} \tag{3.63}$$

on T és l'energia cinètica calculada com:

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \tag{3.64}$$

i V l'energia potencial obtinguda mitjançant el càlcul de l'energia electrònica per mecànica quàntica amb el software NWChem abans citat.

Amb aquest procediment es pot calcular la distribució energètica per a cada fragment obtingut en les col·lisions reactives i amitjanar els valors fent servir un tractament estadístic.

3.8. Simulació RRKM

Amb la idea de complementar l'estudi dinàmic computacional i experimental i estudiar aquests processos des d'una altra perspectiva, s'ha realitzat un estudi Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus^{45,84} (RRKM) per les reaccions que ocupen aquesta tesi. Aquesta teoria va ser formulada per calcular les constants cinètiques de reaccions unimoleculars en fase gas fent ús de la teoria del estat de transició (TST)^{85,86} suposant el col·lectiu microcanònic, és a dir, es calculen les constants en funció d'una energia interna fixada. Malgrat que les reaccions estudiades en aquesta tesi no són unimoleculars, en una primera etapa es forma un adducte de col·lisió de relativa estabilitat i considerable temps mig de vida. Així, és possible estudiar les reaccions mitjançant RRKM partint des del citat adducte prenent el procés com a unimolecular

fins assolir un dels canals de reacció o bé a reactius. El procediment es basa en la possibilitat de que un fragment excitat vibracional i rotacionalment (augment de l'energia interna) induït després de patir una col·lisió, arribi a superar l'estat de transició. Tant la teoria RRKM com la TST estimen que l'estat de transició és travessat una sola vegada a cada transició. S'assumeix que, malgrat que aquest comportament no és real, pot ser una bona aproximació. No obstant, hi ha la possibilitat de realitzar el càlcul RRKM en mode variacional⁸⁷ (VRRKM). Aquesta millora del RRKM convencional considera un nombre arbitrari de TS successius entre reactius i productes. Així, és necessari utilitzar el VRRKM en absència d'un TS evident com en reaccions de dissociació. El procediment emprat per calcular les constants a diferents energies consta de la següent sèrie de passos: Amb un càlcul *ab initio* s'obtenen les freqüències dels modes de vibració del reactiu i del seu estat de transició així com la barrera energètica entre ells. A una energia interna E donada es calcula la constant cinètica fent ús de la següent expressió:

$$k_{RRKM}(E) = \frac{\sum_j E - E_0 - E_j}{h \sum_i E - E_i} \quad [3.65]$$

On h és la constant de Planck, E_0 l'energia de la barrera, E_j l'energia vibracional de cada estat j de l'estat de transició amb E_i l'energia vibracional de cada estat i pel reactiu. La següent figura mostra amb més claredat aquests paràmetres.

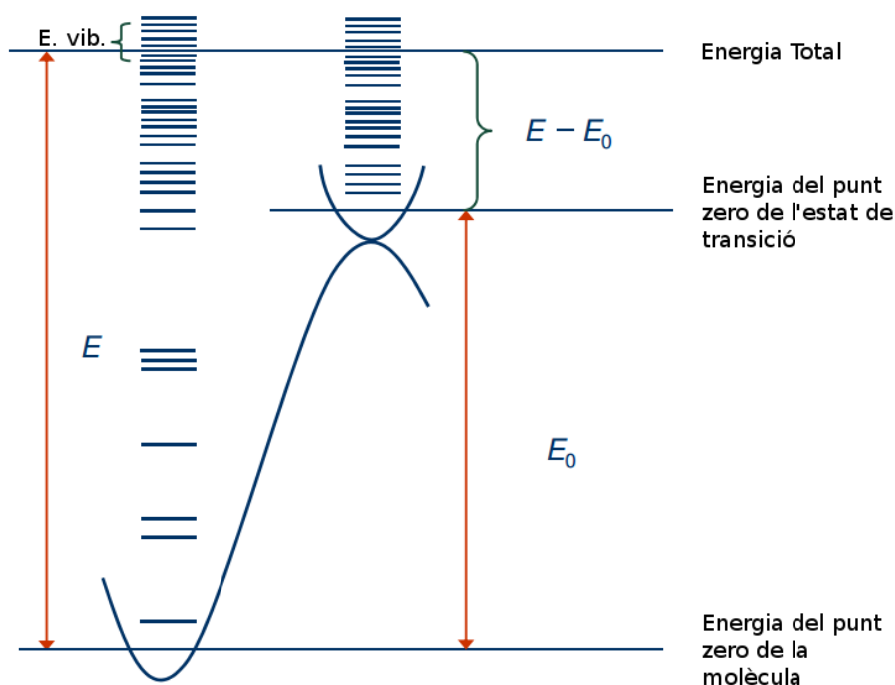


FIGURA 7 Representació esquemàtica entre un reactiu i el seu estat de transició i les energies i estats vibracionals implicats.

Així, l'objectiu és simular, a partir d'una determinada població localitzada al primer intermedi (M1), la seva evolució amb el temps a les diferents espècies i intermedis fins obtenir l'estat estacionari fent ús d'aquestes constants de velocitat obtingudes mitjançant el càlcul RRKM. El mètode encarregat de dur a terme aquesta tasca es coneix com Kinetic Monte Carlo. Es pretén comparar aquests resultats amb els obtinguts tant experimentalment com amb la dinàmica teòrica.

3.9. Kinetic Monte Carlo

El mètode Kinetic Monte Carlo⁸⁸ (KMC) és un poderosa eina per simular l'evolució de qualsevol procés associat a les velocitats de transició i , per tant, és aplicable a les reaccions químiques. Aquest mètode consisteix en el càlcul de probabilitats de transició entre els diferents estats estacionaris i , per comparació amb un nombre aleatori, determinar si la transició es dona o no a terme. Fent servir les constants de velocitat obtingudes mitjançant l'anàlisi RRKM es poden calcular velocitats de reacció i en conseqüència es pot simular l'evolució del sistema. Així, la velocitat de reacció per a cada transició j ve donada per la següent expressió

$$v_j = k_j(E)P_j \quad [3.66]$$

on P_j és la població del reactiu i i k_j la constant de velocitat obtinguda per RRKM de la transició j . El següent pas és calcular les diferents funcions acumulatives.

$$V_i = \sum_{j=1}^i v_j \quad \text{per } i=1, 2, \dots, N \quad [3.67]$$

on N és el nombre total de transicions. A continuació es genera un nombre aleatori, μ , comprès entre 0 i 1 per calcular μV_N , determinar entre quin dos valors de V_{i-1} i V_i es situa, $V_{i-1} < \mu V_N \leq V_i$, duent a terme la transició i . Finalment s'obté un segon nombre aleatori entre 0 i 1, μ' i s'actualitza el temps del procés

$$t_{n+1} = t_n - \frac{\ln(\mu')}{v_N} \quad [3.68]$$

on n és el nombre passos calculats fins al moment, $\frac{-\ln(\mu)}{v_N}$ és un temps aleatori de la transició donada i on $\frac{1}{v_N}$ es considera el temps promig per una transició qualsevol. Un cop actualitzat el temps, es recalculen les v_j i es s'inicia novament fins assolir el temps màxim de simulació escollit. Aquests temps màxim ha de ser suficientment gran per a que el sistema arribi a un estat estacionari.

Amb la finalitat de fer una comparativa entre els resultats tant a l'experiment com a la dinàmica directa, es calculen diverses constants de velocitat mitjançant l'RRKM a les seves corresponents energies per, seguidament, realitzar una simulació KMC i obtenir les reactivitats pels diferents canals.

Capítol 4 – Resultats

Amb el propòsit de facilitar la lectura dels resultats, a mode d'introducció es recorden els canals de reacció presentats al capítol 1



com a canals deshidrohalogenatius i



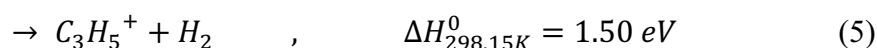
com a canal dissociatiu. La M de la formulació fa referència al metall alcalí. Es recorda que per aquesta tesi s'han fet servir Li, Na i K. Per a cada cas l'M es substituirà pel l'ió corresponent a mesura que els resultats són presentats.

Pels tres processos l'adducte de col·lisió també és detectable tant teòrica com experimentalment



essent etiquetat com a canal (0-M) al tractar-se del precursor de les tres reaccions anteriors.

Finalment, també és possible observar la descomposició del fragment C_3H_7^+ produint tres reaccions més a banda dels canals considerats com a principals.

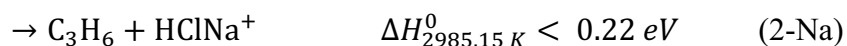


Amb aquest breu recordatori de les reaccions possibles d'obtenir es dona pas a la presentació dels resultats.

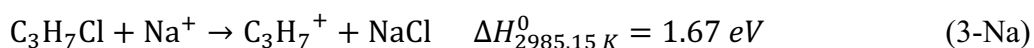
Aquest capítol presenta els resultats obtinguts per a les reaccions de la molècula d'*iso*-cloropropà amb els ions alcalins sodi, potassi i liti. S'ha considerat oportú dividir cada capítol, separant les parts de dinàmica experimental, dinàmica teòrica i el càlcul RRKM. L'ordre en el qual es presenten els sistemes ió-molècula correspon a l'ordre cronològic en què s'han estudiat.

4.1. Sistema Na⁺ + C₃H₇Cl

El primer sistema pel qual es presenten els resultats és el de la col·lisió d'*iso*-cloropropà amb l'ió sodi. Seguint amb l'explicació donada a la secció 1, les reaccions de deshidrohalogenació en fase gas d'aquest procés en el seu estat fonamental estudiades són,



on les entalpies de reacció són les proposades en la Ref. 17. És important mencionar que el límit de detecció dispostat pels autors d'aquesta darrera referència no va permetre detectar els productes susceptibles d'obtenir. Ambdues reaccions estan controlades per interaccions ió-dipol de llarg abast com ha estat prèviament suggerit^{16-18,89}. En primera instància el sistema evoluciona cap a un adducte de col·lisió situat en un pou d'energia potencial relativament estable provocant un llarg temps de vida mig en una geometria propera a la del mínim. Des d'aquest punt, el complex pot dissociar retornant a l'estat de reactius per la via inelàstica, o bé evolucionar als diferents productes mostrant un comportament de reacció unimolecular. A mesura que el complex evoluciona al llarg de la superfície d'energia potencial pot establir-se a un segon pou previ a productes. Finalment el sistema, aprofitant l'energia interna de la que disposa, pot progressar cap als productes de la reacció (1-Na) o bé als de la (2-Na). A més, com s'ha comentat al capítol 1, hi ha un tercer canal que no pot ser exclòs degut a la importància reactiva que mostra. Així, s'afegeix a les altres dues reaccions el següent procés dissociatiu observat en estudis previs^{90,91}



Arribant endotermicament⁹² a partir del primer pou degut a l'excitació vibracional de l'*stretching* de l'enllaç C-Cl provocant la seva dissociació²¹ i obtenint el fragment C₃H₇⁺ i la diatòmica NaCl.

A més, l'excitació vibracional del fragment C₃H₇⁺ es pot induir la dissociació en les reaccions (4), (5) i (6) descrites prèviament. S'assumeix que el sistema evoluciona adiabàticament en el seu estat electrònic fonamental a baixes energies de col·lisió. Així, per interpretar qualitativament els resultats experimentals s'ha caracteritzat mitjançant càlculs *ab initio* la superfície d'energia potencial del sistema en el seu singlet electrònic fonamental correlacionant els reactius i productes de forma adiabàtica.

En aquest capítol es mostraran els resultats obtinguts experimentalment pel procés, així com la caracterització de la coordenada intrínseca de reacció de la superfície d'energia potencial obtinguda per càlculs *ab initio*, el tractament estadístic de la dinàmica "on the fly" i les simulacions de la reacció unimolecular partint des de l'adducte de llarg vida [C₃H₇ClNa]⁺ mitjançant càlculs RRKM.

4.1.1. Resultats experimentals

Tal com Allison i Ridge¹⁷ van suggerir en el mecanisme proposat, les reaccions de deshidrohalogenació poden tenir lloc quan l'energia de col·lisió resulta superior a la barrera energètica que separa ambdós pous. A la Figura 8 (a) es mostra la dependència de la secció eficaç reactiva de les deshidrohalogenacions (1-Na) i (2-Na). Aquestes reaccions no van ser observades per Allison i Ridge probablement limitats per la sensibilitat del detector emprat a l'experiment. Com es pot observar, el complex final $\text{C}_3\text{H}_6\text{Na}^+$ només es detecta a baixes energies (inferiors a 1 eV) amb uns valors de la secció eficaç relativament petits. Per altra banda, el canal corresponent a la formació del complex HClNa^+ mostra valors de secció eficaç superiors i es pot detectar per energies de col·lisió de fins a 5 eV amb el seu màxim localitzat a 1.80 eV on la secció eficaç reactiva pel fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Na}^+$ és negligible. A més d'aquests resultats, també s'ha mesurat la secció eficaç per a la formació de l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ que és el precursor d'aquests dos processos de deshidrohalogenació i es mostra a la Figura 8 (b). La variació de la secció eficaç amb l'energia de col·lisió mostra un comportament típic d'una reacció sense barrera (o llindar) energètica i la seva detecció és pràcticament nul·la aproximadament a partir dels 3 eV.

El complex $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ pot descompondre en C_3H_7^+ i NaCl sempre que la seva energia total superi el llindar de la reacció (3-Na), 1.67 eV, i es trobi degudament distribuïda com a excitació vibracional. Així, la màxima reactivitat per aquest procés es localitza a 4 eV. No obstant, si l'energia de col·lisió s'augmenta, el fragment C_3H_7^+ pot descompondre segons les reaccions (4), (5) o (6). Entre aquestes possibles fragmentacions, només la (4) ha estat detectada tal com mostra la Figura 8(c) a partir d'energies de col·lisió superiors a 5 eV amb un màxim localitzat al voltant de 7.7 eV. La secció eficaç reactiva⁹³ dels fragments C_3H_7^+ i C_2H_3^+ es mostra conjuntament on s'observa un ordre de magnitud superior en comparació a la dependència il·lustrada en la Figura 8(a).

Pel que respecta a les formes de les diferents corbes, aquestes mostren el comportament típic per a reaccions amb un requeriment energètic llindar excepte en el cas de l'adducte $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}]$ on el producte no necessita superar una barrera energètica. Així, com s'aprecia en la Fig. 2 (a) els valors de les energies llindars obtinguts són similars a les entalpies de reacció estimades de la Ref.17.

Els valors es localitzen aproximadament sobre 0.05 eV i 0.10 eV per a les reaccions (1-Na) i (2-Na) respectivament. La Figura 8(a) mostra que el fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Na}^+$ pràcticament deixa de produir-se a energies superiors a 1 eV mentre que el HClNa^+ s'obté fins a 5 eV amb el màxim localitzat a 2eV. La funció d'excitació de la Figura 8(b) presenta un comportament de reaccions sense barrera ajustable al model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS)³ al mostrar un decaïment logarítmic amb l'energia (línia continua). En la Figura 8(c), la formació del fragment C_3H_7^+ mostra un màxim en l'interval de 3.5-4.0 eV, just a l'instant on la formació del C_2H_3^+ comença a

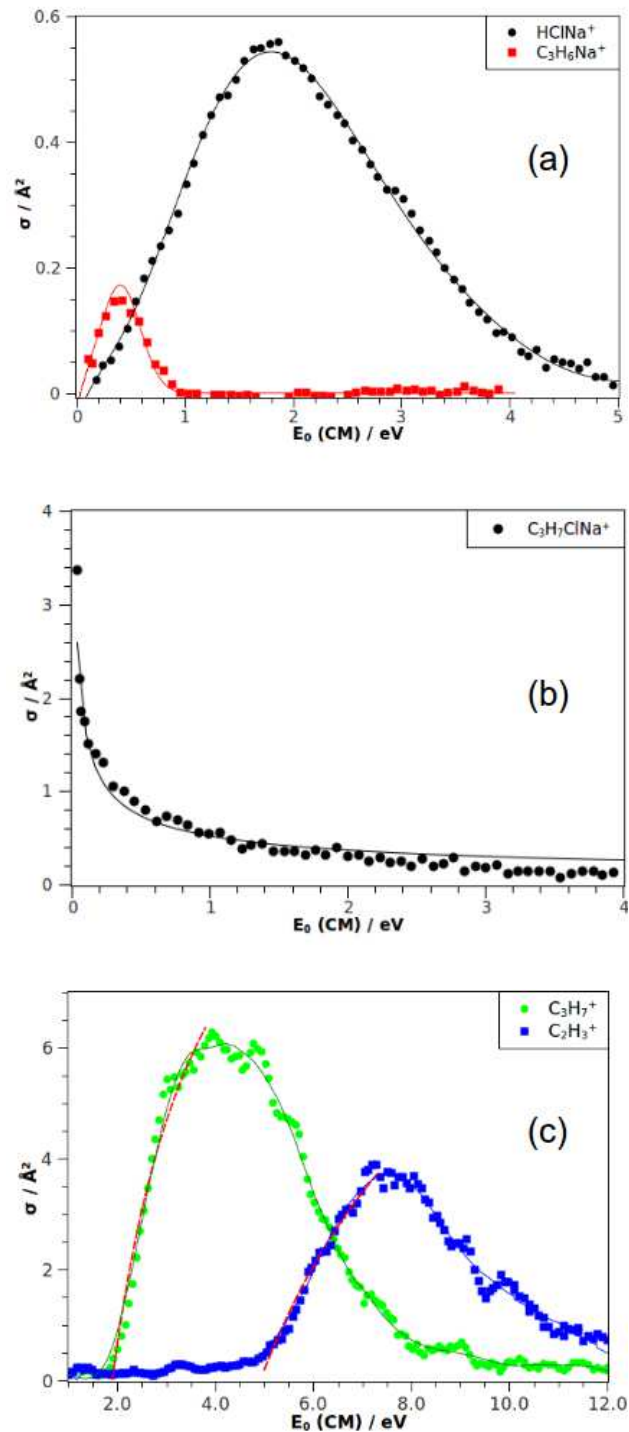


FIGURA 8 Secció eficaç reactiva vs energia de col·lisió del centre de masses. (a) processos de deshidrohalogenació; reaccions (1-Na) i (2-Na). (b) formació de l'adducte transitori. (c) reacció (3-Na) i (4). Les energies que es mostren estan referides al centre de masses del sistema.

ser detectada. A energies més altes, la formació de C_3H_7^+ decau notablement essent pràcticament negligible cap als 9.0 eV. En el mateix interval d'energies, l'excitació vibracional del C_3H_7^+ produeix la seva descomposició en C_2H_3^+ i CH_4 incrementant la secció eficaç fins a un màxim de 4 \AA^2 situat a 7.5 eV. La Figura 8(c) també mostra el fort decreixement de la secció eficaç del C_3H_7^+ després del màxim com a conseqüència

de la seva dissociació en el citat C₂H₃⁺. Les constants de velocitat calculades a 300 K fent servir les equacions de la secció 2.2.2. han estat $3.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $5.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $2.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ per a les reaccions (1-Na), (2-Na), (3-Na) i (4) respectivament.

4.1.2. Caracterització *ab initio* del sistema [Na – iso - C₃H₇Cl]⁺

S’han realitzat càlculs *ab initio* per a cada reactiu i producte involucrat en les deshidrohalogenacions (1-Na) i (2-Na) i en la dissociació amb transferència de càrrega (3-Na) en el seu singlet de l’estat fonamental. Un cop caracteritzades les geometries i energies de cada fragment, s’ha realitzat un anàlisi complet de freqüències a partir de la matriu Hessiana per obtenir l’energia del punt zero (ZPE) de cada fragment dins de l’aproximació harmònica proporcionada pel programari GAMESS.^{94,95} Les energies electròniques i les ZPEs per a cada fragment, les diferències energètiques ($\Delta_r E$) i les entalpies de reacció ($\Delta_r H_0$) s’han obtingut a nivell MP2 (veure capítol 3.2) emprant les bases TZV, TZV amb funcions de polarització i difuses, TZV amb *full-electron* i TZV full-electron amb funcions de polarització i difuses. Les corresponents energies es mostren a la Taula 1.

Taula 1 Energies de reacció ($\Delta_r E$) i entalpies de reacció ($\Delta_r H_0$) a 0 K calculades a nivell MP2 fent servir la TZV estàndard ($\Delta_r E$, $\Delta_r H_0$), la base estàndard més polarització i funcions difuses ($\Delta_r E_{pol}$, $\Delta_r H_0$); prenent la totalitat dels electrons en la correlació electrònica ($\Delta_r E_{full}$, $\Delta_r H_0$) i la combinació d’ambdues ($\Delta_r E_{pol+full}$, $\Delta_r H_0$). Energies mostrades en eV

	$\Delta_r E$ ($\Delta_r H_0$)	$\Delta_r E_{pol}$ ($\Delta_r H_0$)	$\Delta_r E_{full}$ ($\Delta_r H_0$)	$\Delta_r E_{pol+full}$ ($\Delta_r H_0$)
Reacció (1-Na)	0.365 (0.136)	0.426 (0.217)	0.356 (0.127)	0.360 (0.150)
Reacció (2-Na)	0.534 (0.293)	0.650 (0.446)	0.537 (0.295)	0.616 (0.421)
Reacció (3-Na)	1.673 (1.513)	2.226 (2.067)	1.672 (1.528)	2.126 (1.965)

Evidentment, els resultats depenen de la base utilitzada i del nombre d’electrons als que s’aplica l’MP2 (amb o sense *full-electron*). No obstant, els valors numèrics de $\Delta_r E$ són similars per a la reacció (1-Na) excepte en el cas de la base amb funcions de polarització ($\Delta_r E_{pol}$, a la Taula 1), on no s’ha tingut en compte la correlació en els electrons de *core*. Per a la reacció (2-Na) s’observen diverses discrepàncies amb l’augment de la base mentre que la inclusió o no dels electrons de *core* ($\Delta_r E_{full}$, a la Taula 1) pràcticament no altera els resultats. Finalment, per a la reacció (3-Na) es tornen a observar diferències entre els valors obtinguts amb la base estàndard i l’augmentada arribant fins a discrepàncies de 0.55 eV mentre que la correlació novament no sembla prendre una especial importància. En qualsevol cas, els resultats indiquen una clara endotermicitat en els tres processos. Aquests valors es troben quantitativament en acord amb els estimats a la secció 4.1 de la Ref. 17 malgrat que difereixen lleugerament respecte a l’extrapolació experimental de l’energia llindar. Tenint en compte aquests resultats, la comparació amb els valors experimentals i el cost computacional del nivell MP2 amb la base augmentada, s’ha optat per caracteritzar exhaustivament la topologia

de la superfície d'energia potencial amb els electrons de *core* i la base estàndard (base TZV). Així, el perfil energètic ($\Delta_r H_0$) per les reaccions de la (1-Na) a la (3-Na) s'il·lustra a la Figura 9. Les geometries dels diferents estats estacionaris es troben il·lustrades a la Figura 10.

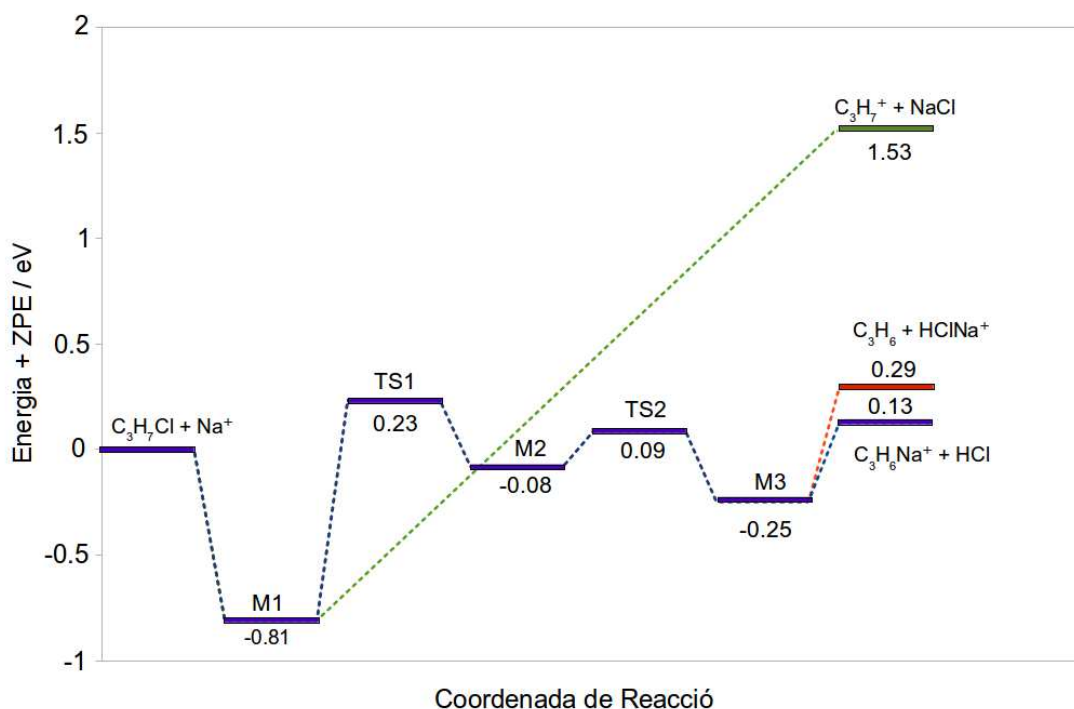


FIGURA 9 Perfil esquemàtic MP2 + ZPE pels diferents punts estacionaris (mínims [M] i estats de transició [T]) caracteritzats en l'estat singlet electrònic fonamental del sistema $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ localitzat sobre el camí de mínima energia des de reactius fins productes (L'energia ZPE dels reactius es pren com a zero d'energies). Les línies puntejades mostren el camí intrínsec de reacció per a les deshidrohalogenacions de les reaccions (1-Na) i (2-Na) i la dissociació des de l'M1 de la (3-Na). La línia discontinua puntejada des de l'M2 mostra un camí alternatiu de reacció des d'aquest mínim.

En el procediment emprat per la caracterització de l'estat singlet electrònic fonamental del sistema $[\text{Na-iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ s'ha seguit una sèrie de passos consecutius. En primer lloc, partint des d'una estructura on els reactius estan separats a una llarga distància, s'apropen progressivament optimitzant la geometria a cada pas, fins la caracterització d'un primer mínim (M1) representant de la formació de l'adducte o complex de col·lisió. Tal com s'il·lustra a la Figura 10, en aquest adducte el sodi es coordina a través de l'àtom de clor amb el fragment *iso-C*₃H₇Cl, a una distància de 2.682 Å mentre la distància d'enllaç clor-carboni augmenta lleugerament de 1.914 Å a 1.991 Å. El mínim corresponent al complex de col·lisió (M1) resulta 0.81 eV inferior a l'asíptota de reactius. La formació d'aquest adducte canvia la densitat electrònica respecte la dels fragments per separat provocant una reducció de la càrrega de Mülliken del sodi a +0.924 i del clor de -0.083 a la molècula neutre fins -0.265 a l'adducte. Així, una vegada assolit el mínim M1, per arribar als productes de la reacció (3-Na) només

cal incrementar la distància carboni-clor sense cap barrera addicional, més enllà de l'endotermicitat del procés.

Per caracteritzar el millor possible els canals deshidrohalogenatius suggerits per Allison¹⁷ és necessari estudiar exhaustivament la superfície d'energia potencial. Així, partint des de la geometria de l'adducte de l'M1 i distorsionant la seva geometria tot reduint progressivament la distància entre el clor i l'hidrogen terminal més proper, es troba una barrera de potencial connectora d'un nou mínim de la superfície (M2). En primer lloc, es realitza una optimització prèvia de la geometria i mitjançant anàlisi de la Hessiana, es localitza l'estat de transició (TS1). La geometria corresponent es mostra a la Figura 10(a) i té associada una freqüència vibracional imaginària de $204i \text{ cm}^{-1}$. L'energia ZPE d'aquest TS1 es situa 0.23 eV per sobre dels reactius com mostra la Figura 9. A nivell qualitatiu, la seva característica més rellevant és el desplaçament del fragment NaCl cap a un dels hidrògens terminals formant l'enllaç Cl-H. Així, s'aprecia com la distància hidrogen-carboni augmenta de 1.091 Å a 1.171 Å en passar del M1 al TS1 com a conseqüència d'aquesta interacció. A continuació, partint d'un anàlisi IRC des del TS1, es segueix amb l'aproximació del clor a l'hidrogen fins arribar al mínim etiquetat com a M2. La seva geometria es mostra a la Figura 10(a). Aquest mínim mostra una entalpia 0.08 eV inferior a la dels reactius (Figura 9). Com es pot observar, la distància carboni-hidrogen augmenta dràsticament des dels 1.171 Å del TS1 fins als 1.821 Å del recent citat M2 mentre la distància clor-hidrogen es redueix de 2.176 Å fins 1.422 Å, considerant així l'enllaç pràcticament format per comparació amb el 1.331 Å del fragment HClNa^+ inclòs a la Figura 10(b). Tanmateix, la distància clor-sodi es manté pràcticament inalterada; de 2.682 Å al M1 fins 2.678 Å de l'M2. D'altra banda, l'enllaç carboni-carboni mostra la mateixa distància que el fragment del producte $\text{C}_3\text{H}_6\text{Na}^+$, fet indicatiu de la formació del doble enllaç. Per tant, degut a la quasi formació dels fragments és possible evolucionar a la reacció (2-Na) directament augmentant la distància entre la triatòmica HClNa^+ i l'alquè C_3H_6 resultant.

Continuant amb la caracterització del camí de mínima energia, l'estructura M2 es va distorsionant apropant progressivament el sodi al carboni terminal i optimitzant la geometria a cada pas. Així, el sistema porta a una altra barrera de potencial abans de caure definitivament a un nou mínim. Fent servir el mateix procediment explicat anteriorment pel TS1 i per l'M2, es caracteritza, en aquest cas, el TS2 i l'M3 (Figura 9 i Figura 10(a)). L'energia ZPE del TS2 es troba 0.09 eV per sobre de reactius i la seva freqüència imaginària característica com a punt de sella de primer ordre és $69i \text{ cm}^{-1}$. En aquest estat de transició, l'àtom de sodi s'apropa a l'esquelet de carboni mentre els àtoms de clor i hidrogen s'allunyen. D'altra banda, les distàncies hidrogen-clor i sodi-clor són molt properes a les trobades a l'adducte HClNa^+ , suggerint així que el procés és pròxim a productes. El nou mínim (M3) trobat correspon al sodi fent de pont entre la molècula de C_3H_6 i la diatòmica HCl tal com es pot observar a la Figura 10(a) amb una

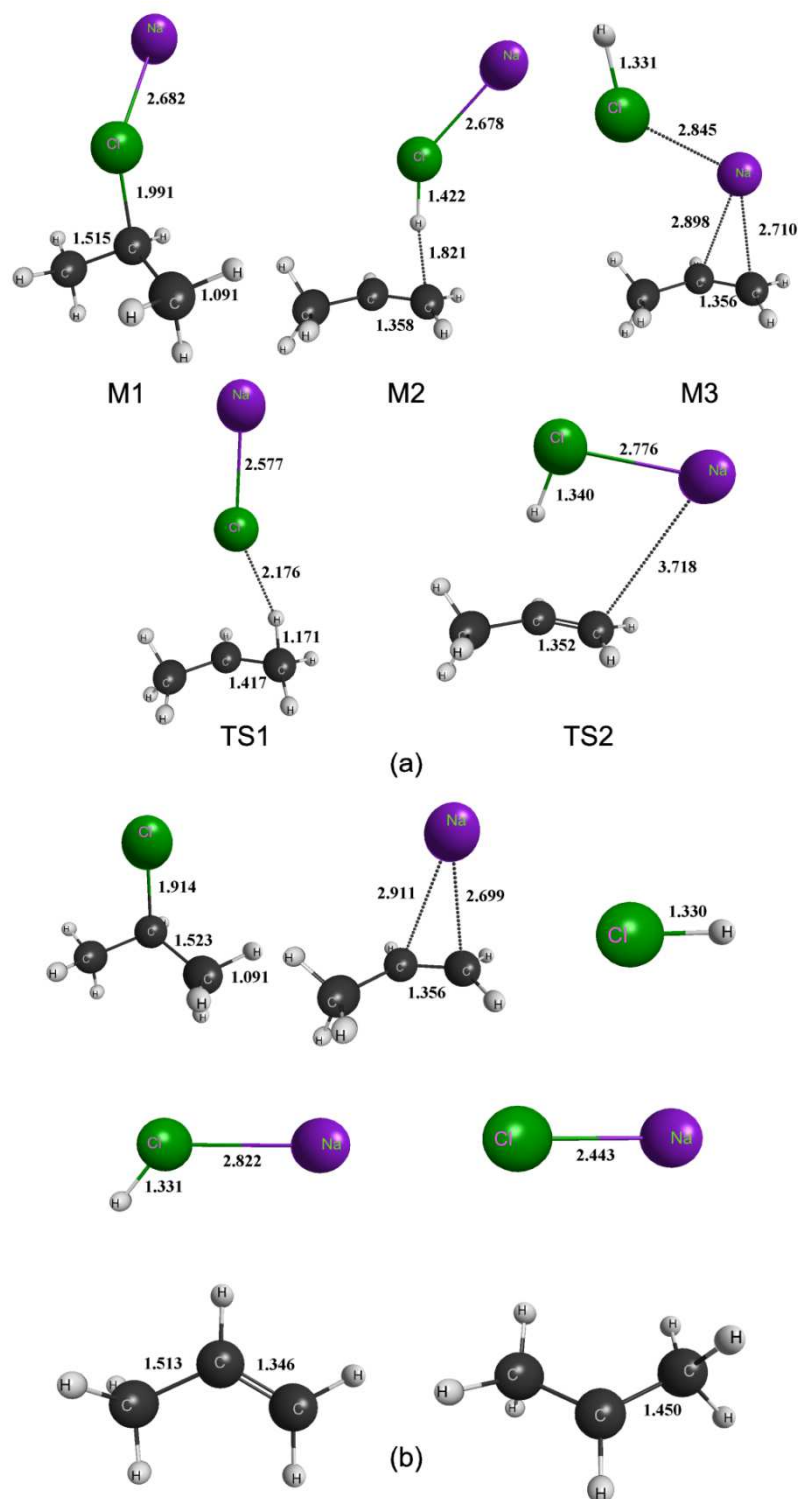


FIGURA 10 Geometries optimitzades dels punts estacionaris de la SEP mitjançant MP2/TZV en el seu estat singlet fonamental del sistema $[\text{Na} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ per a: (a) mínims i estats de transició sobre el camí de mínima energia ; (b) els reactius i productes dels diferents canals reactius (1-Na), (2-Na) i (3-Na). Només es mostren les distàncies interatòmiques (en Å) més rellevants.

energia ZPE de 0.25 eV inferior a reactius (Figura 9). En aquest adducte doblement coordinat, la carga neta de Mülliken del sodi és +0.859 indicant que els fragments C_3H_6 i HCl són quasi lliures residint la càrrega pràcticament a la partícula de sodi. Pel que

respecta al TS2, es confirma la seva validesa pel mateix mètode que el TS1, mitjançant un càlcul IRC connectant els mínims M2 i M3.

Taula 2 Energies electròniques E i ZPEs (eV) dels diversos punts estacionaris localitzats de l'estat fonamental singlet del sistema $[\text{Na} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ calculades a nivell MP2 sota la base estàndard TZV.

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1-Na)	(2-Na)	(3-Na)
E	0	-0.818	0.228	0.093	0.274	-0.053	0.356	0.537	1.672
ZPE	2.591	2.600	2.597	2.416	2.403	2.397	2.362	2.349	2.446

Pel que respecta al mecanisme del procés, tal com mostra a la Figura 9, el camí per assolir els productes de la reacció (1-Na) consisteix en l'allargament de la distància interatòmica entre el sodi i el clor degut a l'absència de barrera addicional fins a l'obtenció dels dos fragments independents. De forma similar, els productes del canal (2-Na) s'obtenen incrementant la distància sodi-carboni. D'altra banda, a la Figura 9 també es mostra un camí alternatiu (al de mínima energia) per assolir els productes de la reacció (2-Na) allargant la distància entre la triatòmica HCINa^+ i el fragment propè C_3H_6 . Finalment, els productes de la reacció (3-Na) s'obtenen per distanciament progressiu de la diatòmica NaCl del fragment C_3H_7^+ restant.

Malgrat que les energies de la Figura 9 inclouen la contribució ZPE dels diferents punts estacionaris caracteritzats de l'estat singlet fonamental per aquest sistema, es pot obtenir un perfil similar considerant només les energies electròniques d'aquests punts mostrades a la Taula 2. L'addició dels ZPEs disminueix de forma significativa la endotermicitat de totes les reaccions. En els mínims M1 i M2, la inclusió dels ZPEs provoca un decreixement en l'energia dels pous al voltant de 0.01 eV mentre que per l'M3, s'incrementa aproximadament 0.19 eV. Pels estats de transició, per contra, mentre que el ZPE incrementa l'energia de la barrera al voltant de 0.01 eV pel TS1, el TS2 disminueix la seva aproximadament 0.19 eV. En conseqüència, l'addició de les ZPEs provoca un canvi a la barrera més elevada del TS2 al TS1 modificant el panorama del perfil per a les reaccions (1-Na) i (2-Na), tot donant una estabilitat addicional a l'adducte M3, proper a productes.

A banda dels tres canals descrits, el producte provinent de la reacció (3-Na), C_3H_7^+ pot descompondre segons les reaccions (4), (5) i (6) prèviament estudiades per Batey i Tedder²². Per aquest sistema, tal com s'aprecia a la Figura 8 (c), hi ha una considerable producció del fragment C_2H_3^+ corresponent a la reacció (4) i detecció en qualitat de traces del fragment C_3H_5^+ no quantificables i per tant no mostrables a la Figura 8. No obstant, aquesta reacció té lloc en una SEP diferent de l'analitzada en aquesta secció. La superfície corresponent a aquesta descomposició en la qual no s'inclou el fragment NaCl obtingut del canal (3-Na) estudiada prèviament pel grup de recerca²¹ pel cas de la col·lisió $\text{Li}^+ + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Aquests càlculs *ab initio* suggereixen una energia involucrada en aquesta dissociació d'una endoèrgicitat de 2.51

eV mentre l'energia ZPE resulta de 2.26 eV, valors en bona concordança amb els estimats per la base de dades del NIST²³ (2.31 eV).

4.1.3. Dinàmica Directa

En aquesta secció es presenten els resultats obtinguts a partir de simulacions de col·lisions mitjançant dinàmica directa o també anomenada “on the fly” per al sistema $\text{Na}^+ + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Es farà esment de la base i el nivell de teoria escollit, els paràmetres d'entrada emprats i els resultats obtinguts, i enfocats a la comparació amb els obtinguts experimentalment.

4.1.3.1. Elecció del nivell de teoria i la base

El nivell de teoria i la base descrits en la secció anterior i emprats en la caracterització del perfil energètic de la reacció (MP2 *full-electron* i TZV) són massa costosos computacionalment (una sola trajectòria necessitava aproximadament 7 dies de càlcul) per realitzar un nombre de simulacions suficient per obtenir una estadística vàlida en un temps raonable. Així, ha estat necessari trobar un mètode i base alternatius suficientment fidels al prèviament calculat però menys costosos en relació al temps de càlcul. La bibliografia⁹⁶ documenta àmpliament sobre la comú utilització de funcionals DFT per sistemes ió-molècula en fase gas d'aquest tipus. Amb aquesta referència en consideració, es recalculen els punts característics la SEP per el singlet fonamental fent servir diferents funcionals DFT (veure capítol 3.3). Aquests tipus de càlculs permeten un estalvi de temps de CPU notori. Així, es recalcula la SEP pel singlet fonamental obtinguda amb anterioritat fent servir diferents funcionals DFT com ara: LDA, LSDA, B3LYP, BP3W91, BB1K, B1LYP, MPW1K i B1B95. Després de comparar les diferències energètiques amb el mètode MP2, el funcional B3LYP presenta el millor ajust del sistema degut a menors diferències energètiques per als diferents punts estacionaris. Així, el següent pas és la correcta elecció de la base. S'han testejat la TZV, 6-31G**,6-31G* i 6-311G i s'han comparat amb la MP2(*full-electron*)/TZV tal com es mostra a la Figura 11.

Per simplicitat, a la Figura 11 tan sols es mostra el camí corresponent al canal (1-Na) per facilitar l'avaluació de la comparació. Tal com s'observa, malgrat que el B3LYP és el funcional més adient, no aconsegueix reproduir perfectament l'energia del perfil MP2. Tots els perfils (de les diferents bases) infravaloren l'energia de la primera barrera (TS1). Aquest fet s'observa generalment per reaccions d'abstracció d'hidrogen emprant mètodes DFT⁹⁷ deixant l'energia de l'estat de transició amb un nivell inferior al de reactius⁹⁸. Així, s'escull la base 6-311G on les diferències energètiques són menors en comparació amb les altres tot tenint en compte aquesta major diferència pel cas del TS1. Per tant, la infravaloració de la barrera del TS1 pot conduir a sobreestimar la reactivitat pels canals (1-Na) i (2-Na). A la següent taula es mostren els valors de l'energia per a cada canal de reacció emprant el mètode B3LYP i la base 6-311G.

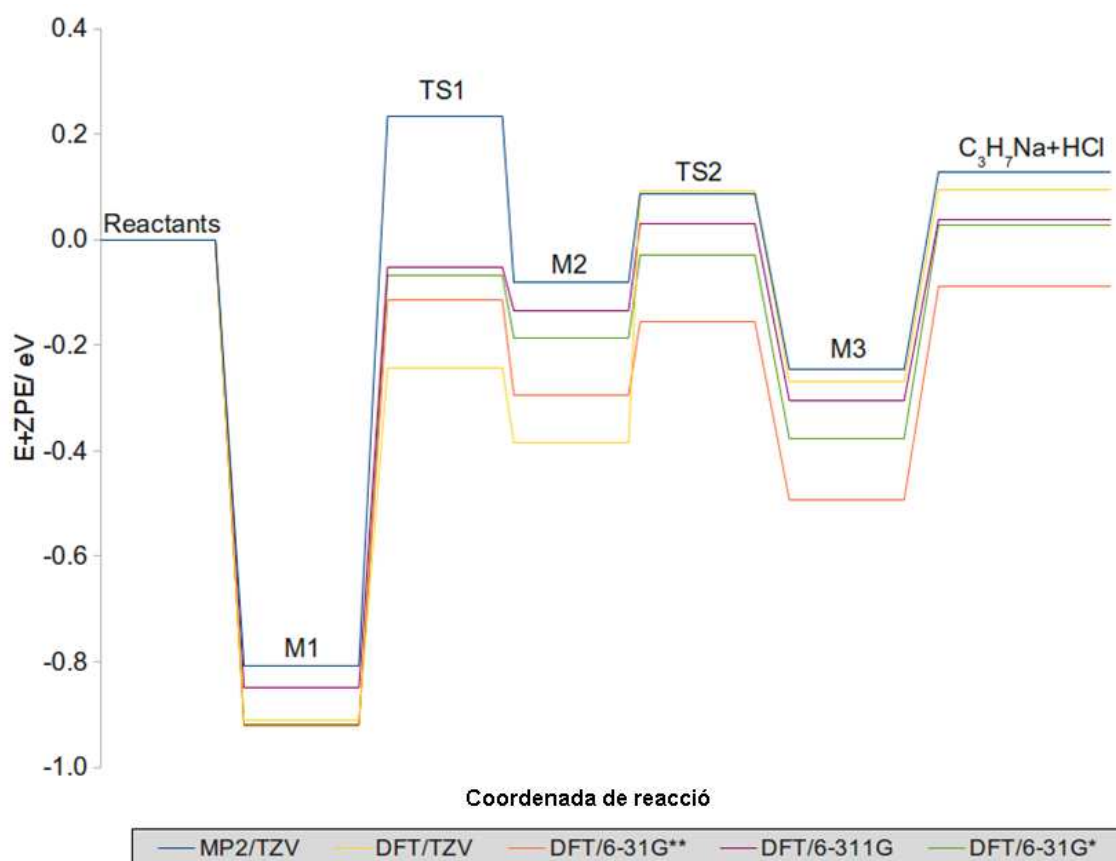


FIGURA 11 Representació esquemàtica de l'energia electrònica +ZPE de l'estat singlet fonamental en DFT-B3LYP i bases comparades amb la prèviament estudiada en MP2(*full-electron*)/TZV. Com es pot observar, el perfil amb millor ajust és el corresponent a la base 6-311G. Amb aquesta base el perfil és similar al MP2(*full-electron*)/TZV amb excepció de la primera barrera (TS1) on l'energia és subestimada. Aquest fet pot sobreestimar la reactivitat en la dinàmica.

Taula 3. Diferències energètiques per als tres canals de reacció respecte reactius pel sistema $[\text{Na} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ calculades a B3LYP amb base 6-311G. Les energies estan expressades en eV.

	Canal (1-Na)	Canal (2-Na)	Canal (3-Na)
Energia Electrònica	0.267	0.540	1.228
E + ZPE	0.065	0.318	1.073

Comparant aquests valors amb els obtinguts amb el nivell de teoria MP2 sota la base TZV (Taula 1) s'aprecia com pels canals deshidrohalogenatius (el (1-Na) i el (2-Na)) les diferències són tolerables (0.065 eV i 0.127 eV per (1-Na) i 0.318 eV i 0.295 eV per (2-Na)) mentre pel canal (3-Na) resulta 1.073 eV, valor considerablement inferior als 1.527 eV de l'MP2/TZV. Així, és possible obtenir una sobreestimació de la reactivitat pel canal (3-Na) a energies moderades degut a la diferència energètica.

4.1.3.2. Paràmetres d'entrada

Prèviament a realitzar les simulacions, cal optimitzar un conjunt de paràmetres d'entrada del programa de càlcul. En aquesta optimització o convergència de paràmetres d'entrada es tracta de minimitzar tant com sigui possible el temps de càlcul de CPU tot procurant la conservació de l'energia total i el moment angular del sistema al llarg de la trajectòria. En un càlcul de dinàmica “on the fly” utilitzant el programa Venus/NWChem intervenen diversos paràmetres en el fitxer d'entrada descrits a continuació. Inicialment, s'introdueix una distància inicial entre els dos fragments. Ha de ser suficient com per considerar la interacció entre ells menyspreable però no excessivament elevada podent ocasionar un augment substancial en el temps de càlcul. Aquest paràmetre s'ha convergit a un valor 12 Å de distància de partida. Partint d'aquesta configuració inicial es calcula la matriu Hessiana del sistema. Aquesta Hessiana (H) s'actualitza per a cada pas d'integració emprant un corrector de matrius Hessianes⁸³. Assolit un nombre determinat de passos la matriu Hessiana es recalcula completament mitjançant química quàntica. El nombre de passos en el qual H no es recalculat ha de ser el més elevat possible amb el propòsit de minimitzar el temps de càlcul de CPU. Tanmateix, cal actualitzar el valor de la Hessiana amb regularitat per assegurar la qualitat de la simulació i la conservació de l'energia total. Els diversos tests optimitzen el valor d'aquest paràmetre en 10, és a dir, la Hessiana del sistema es recalcula emprant química quàntica cada 10 passos d'integració. A continuació s'entra la temperatura desitjada per a la simulació de la trajectòria. Malgrat que la temperatura és un concepte macroscòpic, aquest paràmetre s'empra per simular l'energia rotacional i els estats vibracionals per cada fragment $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ mitjançant distribucions de Boltzmann⁹⁹. A fi de realitzar la simulació el més similar possible a l'estudi experimental, s'escull una temperatura propera a la del laboratori, 300 K. El següent paràmetre a introduir és la distància interatòmica a la que, un cop superada, es pot considerar la trajectòria finalitzada. El software Venus/NWChem inclou l'opció d'introduir dues distàncies i així caracteritzar diferents canals reactius. En aquest cas, convé utilitzar distàncies característiques dels canals de reacció desitjats d'estudiar. Les escollides són la distància entre el carboni central i el clor (el clor sempre dissocia per a tots els canals de reacció) i la distància entre el carboni central i el sodi (corresponent a la col·lisió no reactiva). Per ambdues distàncies es pren valor límit de 10 Å, a partir del qual es considera la interacció entre els fragments suficientment baixa com per considerar completa la trajectòria. Un cop finalitzada, aquesta es classifica en el canal adient analitzant les distàncies interatòmiques resultants. A continuació, el següent paràmetre a optimitzar és el temps de pas d'integració amb el qual les equacions del moviment són resoltes. És necessari escollir un increment de temps entre dos passos consecutius de la simulació suficientment petit per garantir la conservació de l'energia total però suficientment gran per a que el temps de CPU de la simulació no sigui excessiu. Així, el valor 0.1 fs resulta òptim per satisfer ambdós requisits. A més, la introducció d'un temps màxim de simulació per finalitzar la trajectòria en cas de no superar cap de les dues distàncies control (el sistema podria romandre al mínim M1) és requerit. Novament, és convenient un temps suficientment gran per assegurar

trajectòries completes però no excessivament per evitar un temps de CPU abusiu. Així, el temps escollit resulta de 4000 fs. Com s’ha explicat en el capítol de metodologia, per produir resultats comparables amb els valors experimentals convé calcular un gran nombre de trajectòries en l’interval energètic on la reactivitat experimental és més pronunciada. Així, revisant els valors de les seccions eficaces a la Figura 8, les deshidrohalogenacions s’observen majoritàriament a energies baixes. Tenint en compte aquest fet, les energies de col·lisió escollides resulten de 0.25, 0.50, 1.00 i 2.00 eV per a la realització de les simulacions. Finalment, el paràmetre d’impacte és l’últim valor a introduir. Aquesta magnitud es coneix com la distància perpendicular al vector velocitat entre els centres de masses dels dos fragments de col·lisió. L’optimització d’aquests valors es realitza mitjançant la simulació de diverses trajectòries a diferents paràmetres d’impacte (partint des d’un valor gran i disminuir-lo progressivament) a cada energia fins l’obtenció d’alguna trajectòria reactiva. Aquest valor es considera el paràmetre d’impacte màxim i han resultat uns valors de 9.0 Å, 7.0 Å, 5.0 Å i 3.0 Å per a les energies de 0.25 eV, 0.50 eV, 1.00 eV i 2.00 eV respectivament. El procediment pot subestimar el paràmetre d’impacte màxim degut que les trajectòries de prova simulades són de l’ordre de desenes i el temps mig d’execució per cada trajectòria oscil·la entre 1 i 2 dies provocant que una optimització més exhaustiva sigui inviable. La infravaloració del b_{max} provocaria també una subestimació en el càlcul de la secció eficaç reactiva i és necessari considerar aquesta possibilitat en el moment de realitzar-lo.

4.1.3.3. Resultats de la Dinàmica Directa

Optimitzats tots els paràmetres d’entrada, es pot iniciar el càlcul exhaustiu de trajectòries sota aquestes condicions. Així, s’han simulat un total de 7127 trajectòries de les quals, 2172 són a 0.25 eV, 2056 a 0.50 eV, 1677 a 1.00 eV i 1222 a 2.00 eV d’energia de col·lisió. Aquests resultats es mostren a la taula 4 degudament classificats en els respectius canals de reacció per a cada energia.

Taula 4 . Ocurrences per a cada canal reactiu en funció de l’energia de col·lisió. Les energies es mostren en eV

Reacció/Energia	Ocurrences				
	0.25	0.50	1.00	2.00	Total
No reactiva	1644	1805	1557	1125	6131
M0 Reacció (0-Na)	323	99	34	1	457
Canal (1-Na)	10	5	4	12	31
Canal (2-Na)	118	91	43	30	282
Canal (3-Na)	77	56	39	54	226
Total Reactives	528	251	120	97	996
Total Trajectòries	2172	2056	1677	1222	7127

Analitzant aquests resultats en valors relatius de reactivitat s’obté una ocurrencia del 6.41 % per l’intermedi M0, només un 0.43 % pel canal (1-Na), 3.96 % pel (2-Na) i

finalment un 3.17 % pel canal (3-Na) tenint en compte tot l'interval d'energies. A la Figura 12 es mostren aquest resultat en un gràfic circular.

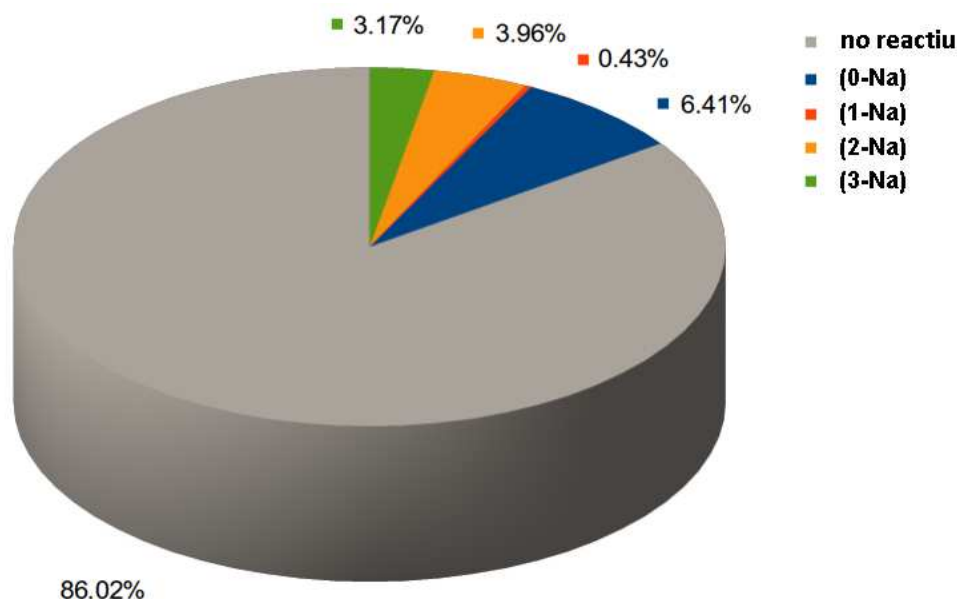


FIGURA 12 Representació circular de la probabilitat de reacció per a cada canal de sortida a tot l'interval d'energies simulat. El percentatge ha estat calculat fent servir els valors de la taula 4.

Tal com s'aprecia, la immensa majoria de trajectòries són del tipus no reactiu (86.02 %) mentre que la resta de canals mostren unes probabilitat de reacció moderades. Aquesta baixa reactivitat dificulta la convergència estadística dels resultats en el cas dels canals reactius. Així, amb el propòsit de comparar els resultats experimentals i els obtinguts per la simulació s'ha calculat la probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió, fent servir l'equació [3.54] i els valors de la Taula 4. Aquesta es mostra a la Figura 13. No obstant, no es mostren els valors de les seccions eficaces degut a la disminució dràstica dels paràmetres d'impacte màxim amb l'energia (veure secció 4.1.3.2.). La potència al quadrat de b_{max} en aquesta expressió provoca un comportament de decaïment exponencial en les corbes resultants evitant la possible comparació amb els valors experimentals excepte per a la formació de l'adducte M0 o mostrat a la Figura 14. Com s'ha comentat prèviament, els valors del paràmetre d'impacte d'entrada màxim podrien trobar-se subestimats (especialment a altes energies de col·lisió) degut al mètode d'optimització influïent directament en el càlcul de la secció eficaç reactiva.

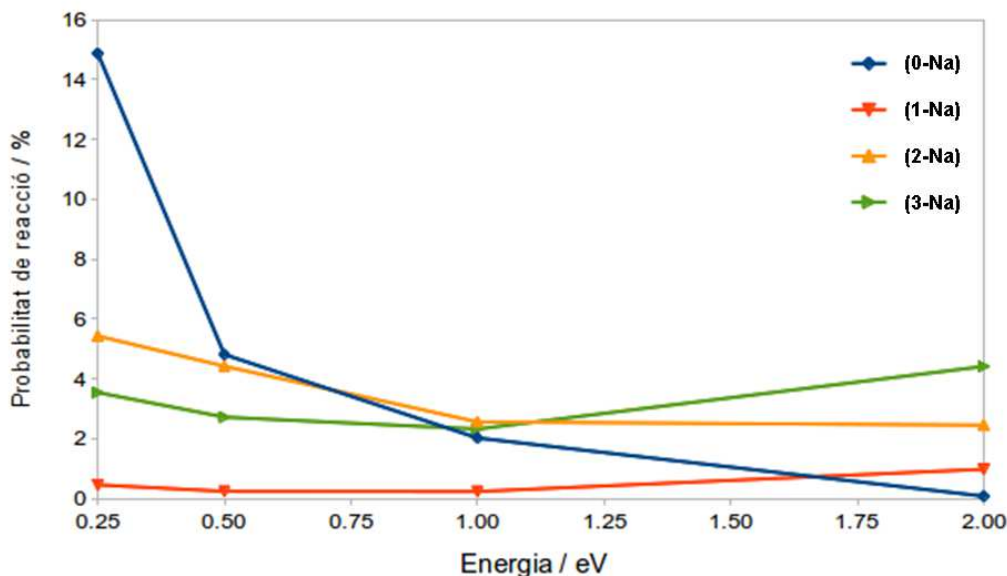


FIGURA 13 Probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió obtinguda per dinàmica directa del sistema $\text{Na}^+ + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

Així, observant la Figura 14, la dependència d'ambdues corbes mostra un comportament propi de reaccions sense barrera (o energia llindar) per a la formació de l'adducte M1 trobant-se afavorida a energies baixes i mostrant una disminució brusca a amb l'augment de l'energia de col·lisió. L'obtenció de l'adducte M1 resulta òptima a energies baixes degut a la tendència a establir-se al pou mentre que a energies altes és més probable la seva descomposició i evolució cap a productes o a reactius. En referència a la comparació entre resultats teòrics i experimentals, ambdues corbes mostra un decaïment similar malgrat existir un ordre de magnitud de diferència especialment a energies baixes. El curt temps de simulació de la dinàmica teòrica en comparació amb el temps de vida mig de l'experiment (molt més llarg i per tant més probable d'evolucionar a reactius o productes) explica aquesta discrepància. Respecte al canal (1-Na), s'aprecien uns valors de la probabilitat de reacció notablement més baixos que els de qualsevol altre canal. Aquest comportament havia estat observat de forma similar en quasi tot l'interval d'energia en l'estudi experimental (Figura 8(a)). Tanmateix, els càlculs teòrics no prediuen cap màxim sinó una lleugera tendència a l'augment de la probabilitat de reacció a mesura que s'incrementa l'energia de col·lisió. No obstant, el nombre de col·lisions reactives obtingudes en total per aquest canal és massa baix en total (31 de 7137, 0.43%) i l'error estadístic massa elevat com per establir una dependència rigorosa. Tot i així, i de forma qualitativa, els valors dels resultats experimentals i teòrics semblen estar en concordança en identificar el canal (1-Na) com el menys reactiu. Pel que respecta al canal (2-Na) amb una reactivitat superior al (1-Na) s'observa una màxima probabilitat a 0.25 eV i a mesura que l'energia augmenta aquesta decau molt lleugerament fins que, a 1.00 eV roman pràcticament constant. Tenint en compte que el requeriment energètic per aquest canal (2-Na) la determina l'energia dels productes, 0.318 eV (Taula 3) s'observa la possibilitat d'obtenir aquests productes a energies de col·lisió inferiors a aquest valor (0.25 eV) gràcies a la contribució de l'energia interna dels fragments provinent de la rotació i la vibració.

Finalment, el canal (3-Na) mostra els valors més alts de reactivitat als extrems de l'interval d'energies estudiat. Així, a 0.25 eV partint d'un valor proper a 4 % minva lleugerament fins a 1 eV, valor el qual la reactivitat augmenta fins 2.00 eV on s'ubica el valor màxim absolut trobat de l'interval. Degut a la important reactivitat mostrada a 0.25 eV i sabent que la barrera d'aquest canal determina l'energia dels productes a 1.073 eV (Taula 3) es requereix d'algun model per explicar aquest fenomen. Així, tenint en compte que les trajectòries s'han simulat dins del marc de la mecànica clàssica, pot succeir que els productes resultants continguin una energia vibracional inferior ZPE. Aquest fenomen s'il·lustra a la Figura 15, on es mostra esquemàticament el resultat de dues trajectòries reactives que, partint ambdues del nivell $v=0$ de reactius, s'arriba a productes amb energies internes per sobre (correcte) i per sota (incorrecte) de l'energia del nivell $v=0$ de productes.

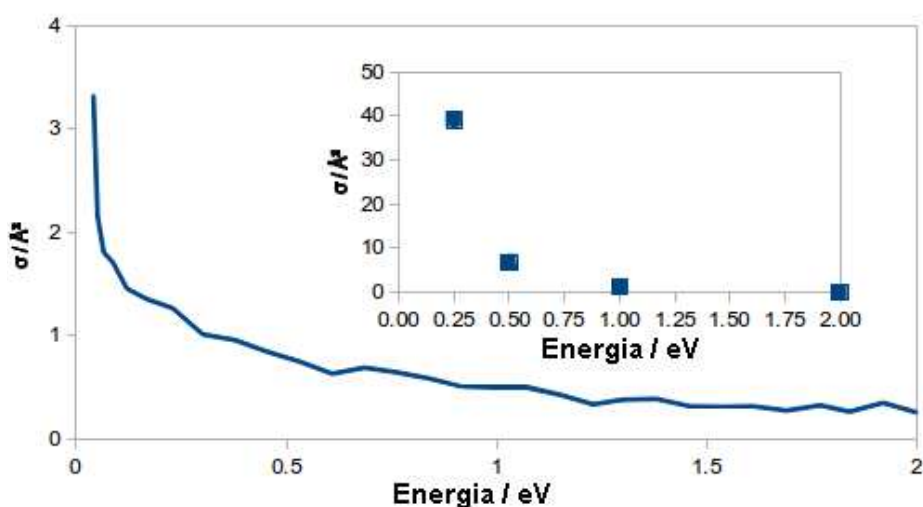


FIGURA 14 Secció eficaç reactiva de l'adducte M0 en funció de l'energia (requadre petit) comparat amb el resultat experimental en el mateix interval d'energia (requadre gran)

Degut que en la mecànica clàssica no hi ha restriccions pel que representa a la discretització de l'energia ni els corresponents nivells quàntics, hi ha possibilitat d'obtenció de productes amb una energia interna inferior a la del seu estat vibracional fonamental, o ZPE. Aquest fet és més habitual en processos endotèrmics, com és el cas present. Una trajectòria d'aquest tipus, tot i ser possible en termes de dinàmica molecular, és quànticament prohibida. Així, les trajectòries que mostren aquest comportament haurien de ser sostretes del total sempre que es desitgi aproximar aquest model clàssic a un quàntic. No obstant, tenint en compte que la trajectòria en cap moment és quàntica es pot considerar erroni eliminar-les. Segons el model clàssic emprat, estrictament cap d'elles seria permesa quànticament (podria obtenir una energia intermèdia entre dos nivells vibracionals i també seria prohibida) i l'eliminació de les trajectòries que no respecten el ZPE és, com a mínim, discutible. Considerant que l'elecció d'un o l'altre model és debatible¹⁰⁰⁻¹⁰³ (ambdues mostren pros i contres), en aquesta tesi s'ha estimat presentar totes dues possibilitats analitzant-les per separat, essent comparades entre elles i amb els resultats experimentals. La probabilitat

d'obtenció d'una trajectòria clàssica que no respecti la ZPE dels productes és més alta amb energies de col·lisió baixes i, per tant, l'augment de la reactivitat a energies baixes dels productes de la reacció (3-Na) pot ser explicada mitjançant aquest model. En la pròxima secció, on s'estudia com es reparteix l'energia interna dels productes per a cada fragment, s'analitzarà l'ocurrència o no d'aquest fet i la correcció de les dades estadístiques si s'escau. A més, és necessari calcular l'error estadístic comés mitjançant l'equació [3.56] per cada canal reactiu representat a la Figura 16.

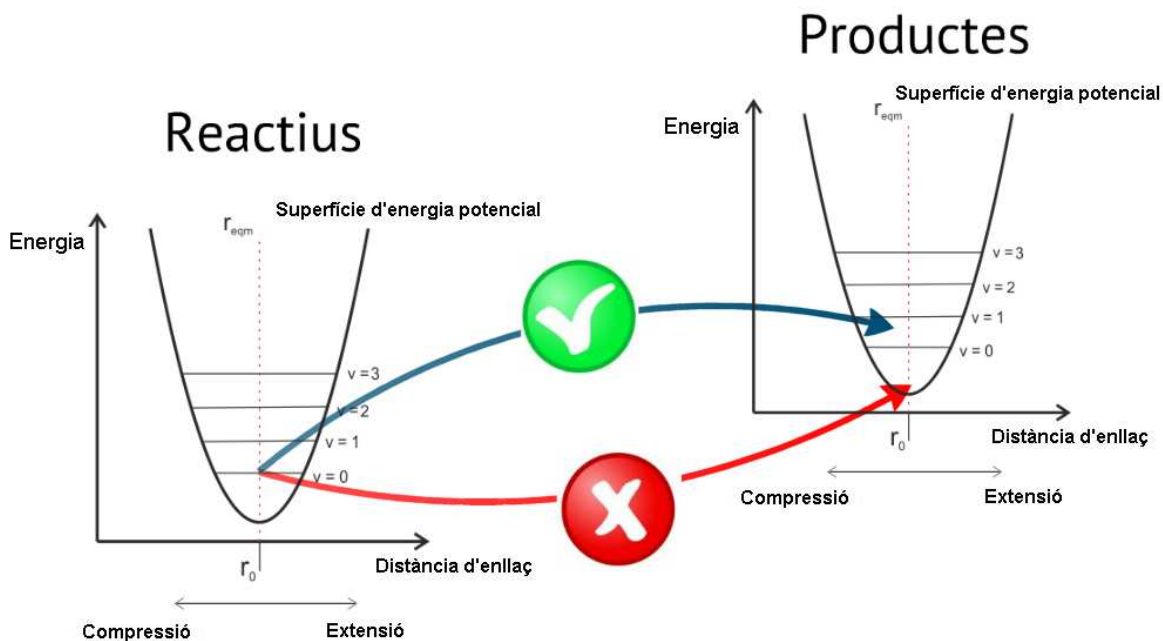


FIGURA 15 Representació esquemàtica de dos col·lisions reactives clàssiques. Ambdues trajectòries parteixen del nivell vibracional fonamental, però la trajectòria seguida per la fletxa blava arriba a productes a una energia superior al nivell fonamental de vibració (permesa quànticament) mentre que la representada per la fletxa vermella arriba a una energia inferior (no permesa quànticament).

Per a les quatre energies de col·lisió s'observa tendència a un valor asimptòtic horitzontal a mesura que augmenta el nombre de trajectòries calculades. Fent una anàlisi més exhaustiva en cadascun dels 4 canals s'aprecia un l'error relatiu final al voltant del 20 % pels canals M1, (2-Na), i (3-Na) mentre que la poca reactivitat obtinguda pel canal (1-Na) induïx només el cas d'una energia de col·lisió de 0.25 eV (Figura 16 a)) amb un error inferior a aquest 20 %. En relació a la Figura 16 d), no es mostra la dependència de l'error per l'adducte M1 degut l'única obtenció d'una trajectòria per aquest canal.

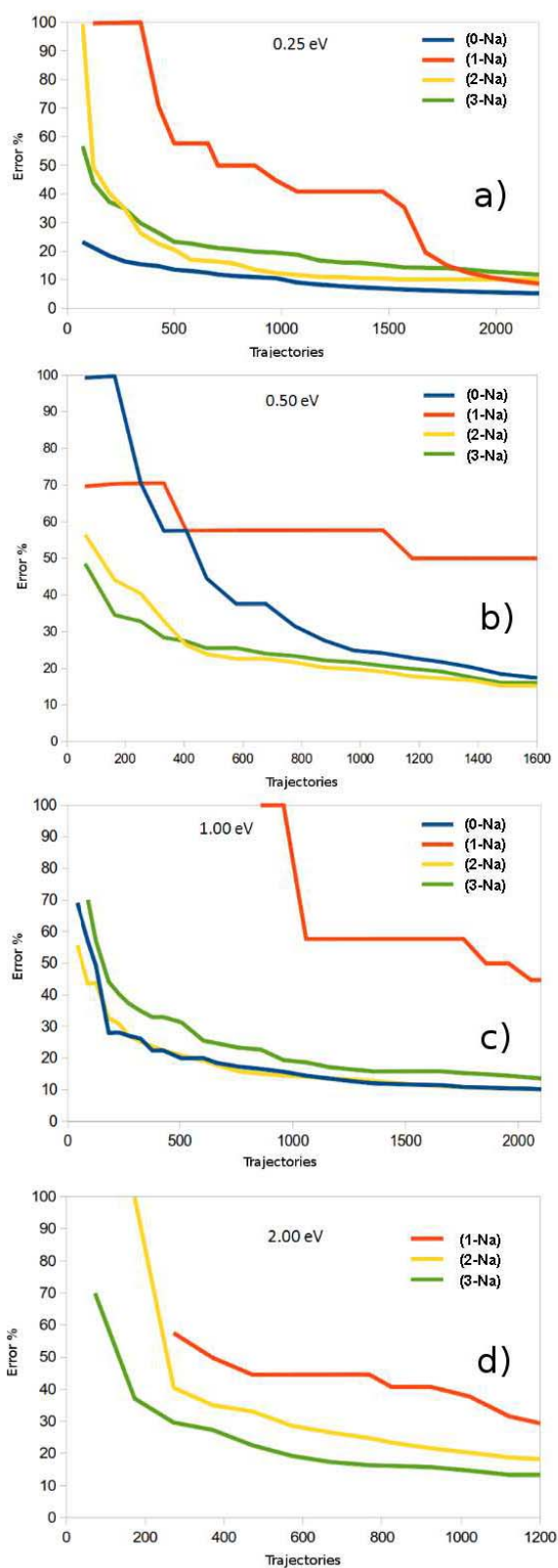


FIGURA16 Error (Desviació estàndard relativa) en funció del nombre de trajectòries simulades corresponents a 0.25, 0.50, 1.00 i 2.00 eV.

4.1.3.4. Anàlisi del camí de reacció

Amb l'objectiu d'entendre amb més exhaustivitat el mecanisme global del procés, s'han visualitzat animacions d'algunes trajectòries significatives per tal d'observar si el procés evoluciona a través del camí de mínima energia o, pel contrari, pren un altre camí alternatiu. Respecte al procediment per assolir l'adducte M1, el camí de reacció és simple; només es requereix una aproximació de l'ió de sodi a l'àtom de clor i enllaci per la interacció coulòmbica entre ambdós. (Figura 17).

Totes les trajectòries identificades com a formació de l'adducte M1 segueixen un camí de reacció similar. En referència al camí de reacció del canal (1-Na), es mostra una representació esquemàtica a la Figura 18. Tal com s'observa, les conformacions adoptades pels fragments són molt similars a les estructures dels punts estacionaris caracteritzades en el perfil mostrat a la Figura 9. Seguint amb l'anàlisi dels mecanismes, en relació al (2-Na) i a diferència del canal anterior, la majoria dels camins de reacció observats no segueixen l'IRC previst al perfil energètic calculat. En aquest cas, en el moment que el sistema assoleix una geometria similar a l'intermedi M2, la triatòmica HCINa^+ dissocia de la resta de fragment C_3H_6 evolucionant directament cap a productes, tal com il·lustra la Figura 19. Així, el sistema es dirigeix a productes seguint la línia de punts de la Figura 9 que connecta el mínim M2 amb els fragments del canal (2-Na). Tenint en compte que (2-Na) mostra, en general, una major reactivitat que el (1-Na) (a baixes energies és superior aquest últim), el comportament observat suggereix un estret coll d'ampolla de la SEP pel camí que connecta l'estat de transició TS2 i el mínim M3. Aquest fet explicaria la diferència de reactivitat entre ambdues deshidrohalogenacions malgrat que energèticament (1-Na) és més favorable que (2-Na). Finalment, el mecanisme observat pel canal dissociatiu (3-Na) és simple en comparació amb els dos darrers explicats.

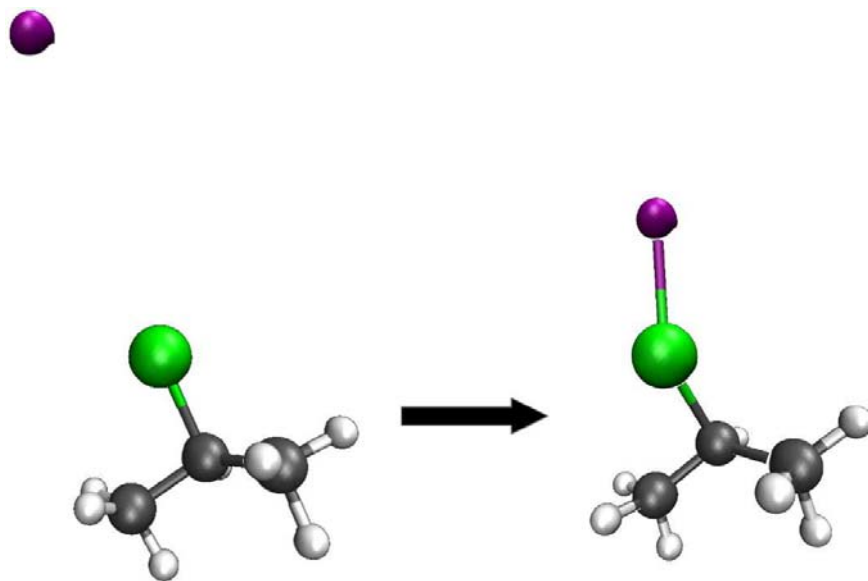


FIGURA 17 Il·lustració del camí per qual el sodi queda atrapat sobre el $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ mitjançant forces coulòmbiques per formar el mínim M1.

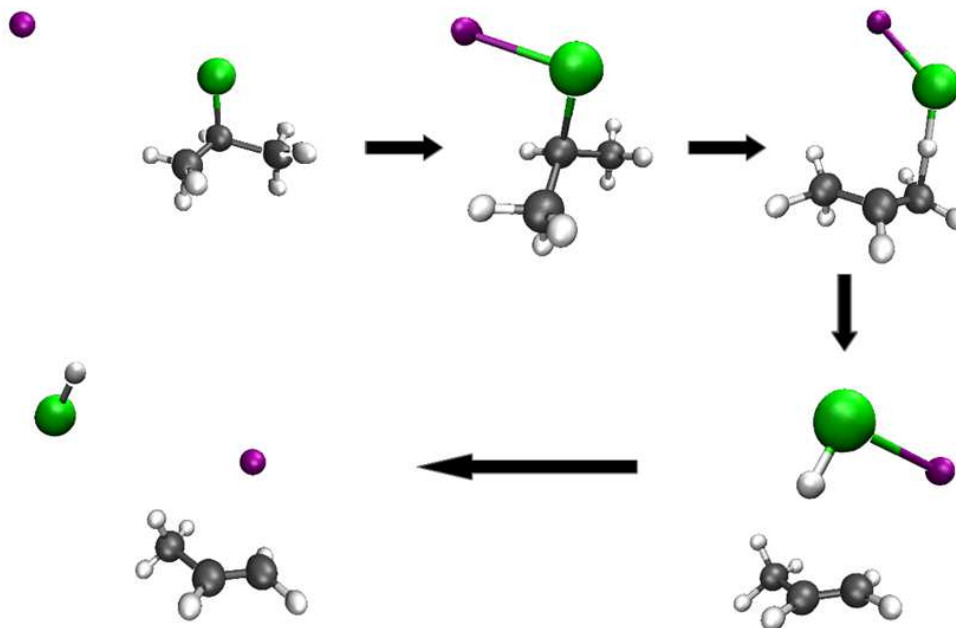


FIGURA 18 Il·lustració del mecanisme observat pel pas de reactius a productes en el canal (1-Na). El camí de reacció seguir és molt similar al camí previst en la caracterització del perfil energètic.

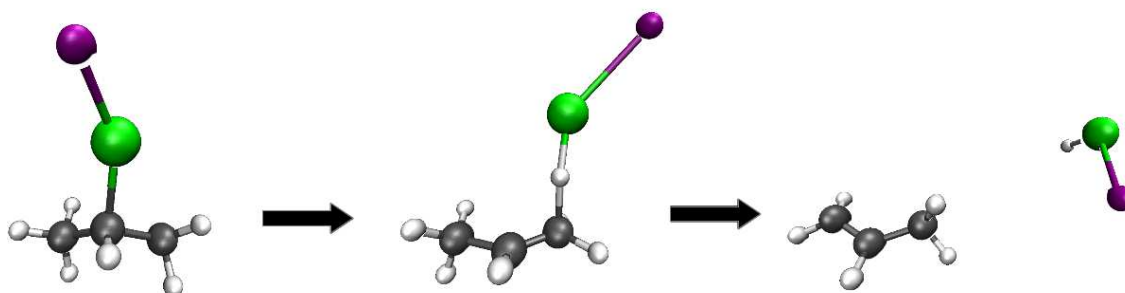


FIGURA 19 Mecanisme teòric observat pel canal (2-Na). No segueix el camí de mínima energia o IRC. El productes s'obtenen directament des de la dissociació de l'intermedi M2.

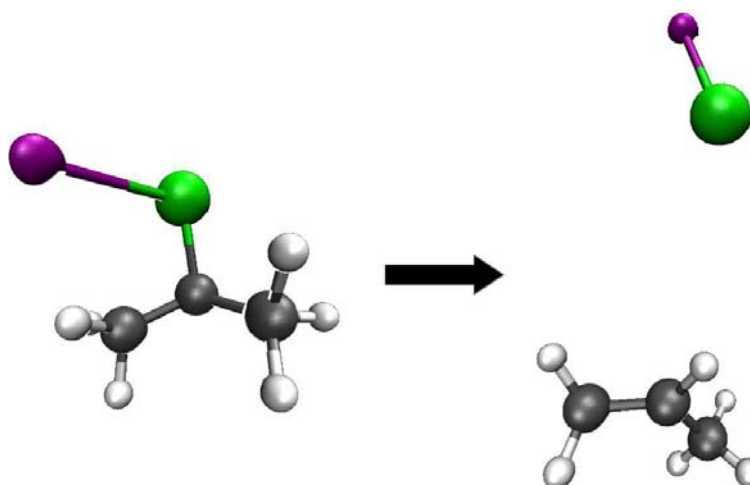


FIGURA 20 Mecanisme dinàmic pel canal dissociatiu (3-Na). Partint des de l'adducte M1 l'enllaç Cl-C s'allarga fins dissociar el sistema en els dos fragments corresponents a aquest canal de reacció.

4.1.3.5. Distribució Energètica

Per tal d'aprofundir més en la comprensió d'aquest sistema, s'han calculat les distribucions d'energia rotacional i vibracional dels fragments per a les trajectòries reactives per aquells canals amb un nombre suficient d'aquestes com per realitzar una estadística fiable. En aquest cas es tracta dels canals (2-Na) i (3-Na). Conèixer l'estat energètic en el qual s'assoleix la formació dels fragments després de la reacció permet entendre més profundament el mecanisme de reacció. L'objectiu és confeccionar una estadística amb el propòsit d'observar una tendència en el comportament dels estats vibracionals i rotacionals en la formació de productes. Així, seguint l'esquema descrit a la secció 3.7, la programació d'un software en codi Fortran ha permès calcular les energies rotacionals i vibracionals dels fragments C_3H_6 , HCINa^+ , C_3H_7^+ i NaCl . A la Figura 21 es mostren les distribucions d'energia rotacional en forma d'histogrames per a cada un dels fragments i les quatre energies de col·lisió explorades. Primerament, en relació a l'energia rotacional, aquesta pren valors entre 0 i 30 kcal/mol. Com es pot observar, el comportament per a les quatre molècules és bastant similar. Els fragments tendeixen a formar-se amb una energia rotacional baixa disminuint la població de fragments a mesura que l'energia rotacional augmenta. No obstant, en augmentar l'energia de col·lisió s'observa com es poblen els estats amb energies rotacionals més altes. Aquest és un comportament raonable degut a la transferència de l'energia translacional de l'impacte a la rotació dels fragments.

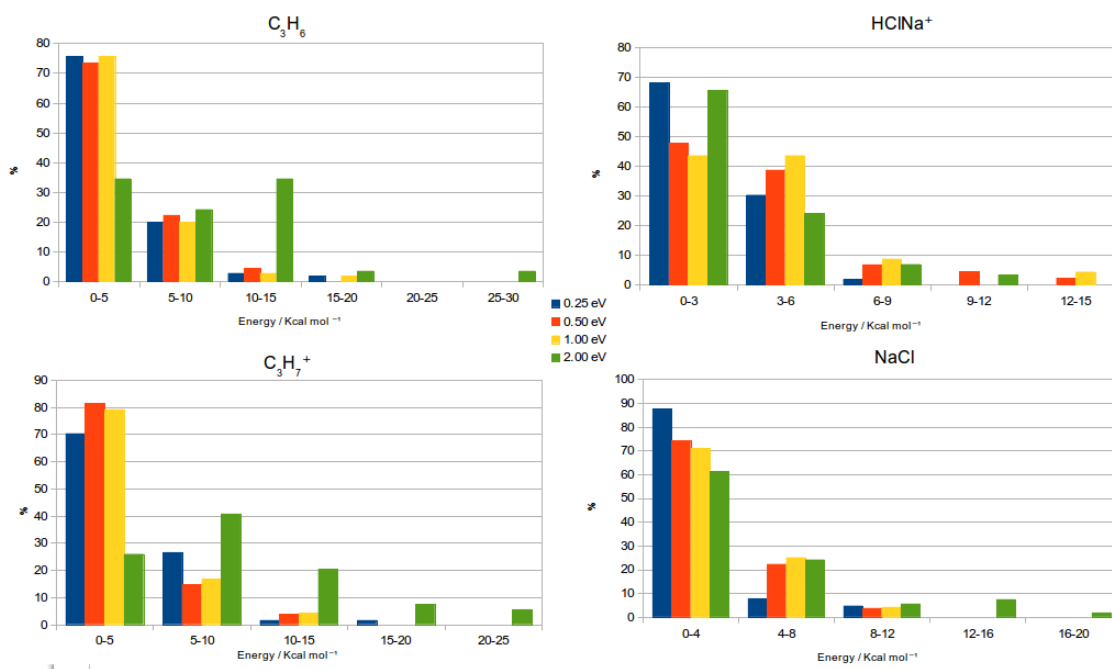


FIGURA 21 Distribució de l'energia de rotació (en percentatge) per a cada fragment a les diferents energies de col·lisió.

Respecte a la distribució d'energia vibracional, a la Figura 22 es mostra el tant per cent de l'energia interna allotjada com a vibració. En aquest cas, el comportament obtingut és notablement diferent en comparació amb la distribució de l'energia rotacional. Així, pels fragments petits (HCINa^+ i NaCl) es detecta una major població

per energies vibracional baixes i una tendència a disminuir amb l'augment de l'energia vibracional. Novament, per energies de col·lisió altes, augmenta la població de les energies de vibració més elevades respecte les d'energies de col·lisió moderades. En contraposició, en el cas de les molècules poliatòmiques (C_3H_6 i C_3H_7^+) s'aprecia una tendència a obtenir fragments excitats vibracionalment on la dependència amb el valor de l'energia de col·lisió resulta més sensible en comparació amb els altres dos fragments (HCINa^+ i NaCl). No obstant, per interpretar correctament la distribució energètica dels fragments C_3H_6 i C_3H_7^+ cal tenir en compte les respectives energies del punt de 49.75 i 55.93 kcal/mol. Així, els fragments obtinguts amb energies vibracionals inferiors a aquests valors són quànticament prohibits donat que violen l'energia de punt zero (veure Figura 9). Per tant, amb l'objectiu de refer l'estadística aplicant aquest model, les trajectòries etiquetades sota aquests valors poder ser descartades amb l'objectiu d'aproximar els resultats clàssics a quàntics. Aquest fenomen, no succeeix pel fragment NaCl però sí pel HCINa^+ on les seves energies ZPE són respectivament 0.48 i 4.41 eV. Així, també és necessari sostroure les trajectòries energèticament inferiors a la ZPE per a la triatòmica HCINa^+ .

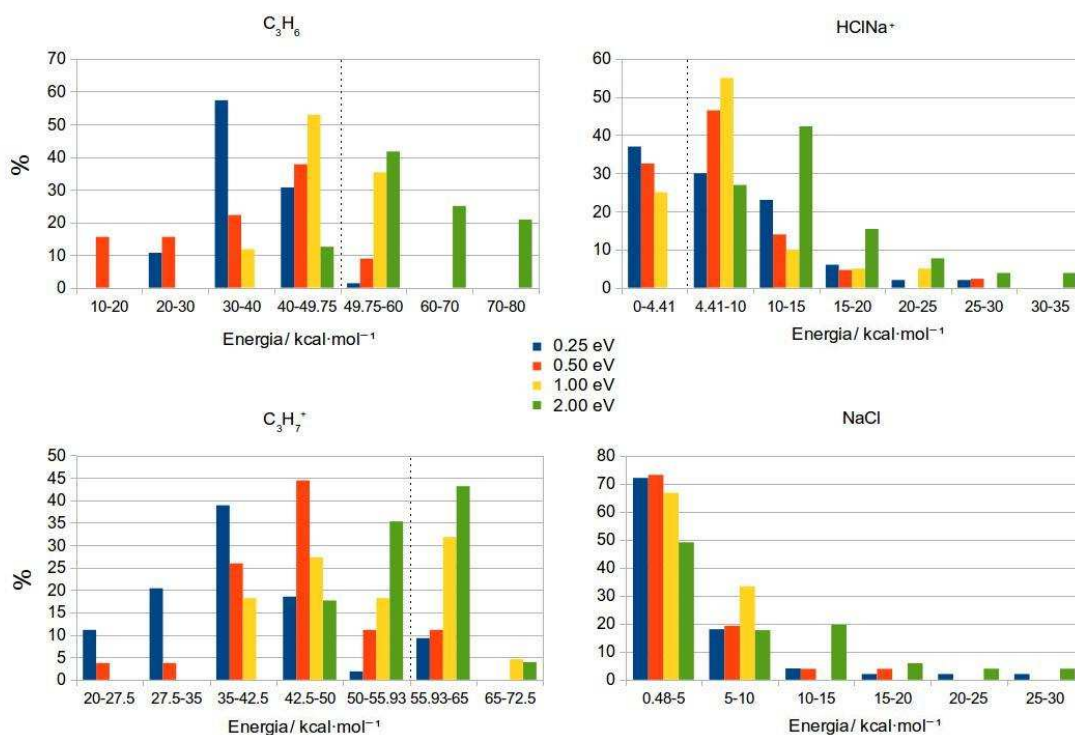


FIGURA 22 Distribució de població en funció de l'energia vibracional obtinguda per a cada fragment a les diferents energies de col·lisió. La població ubicada a l'esquerra de la línia vertical de punts correspon a trajectòries amb energia vibracional inferior al seu ZPE

Així, suposant oportú eliminar les trajectòries, es rectifica la reactivitat mostrada a la Figura 20 davant de la possibilitat de trobar-se sobreestimada en incloure trajectòries quànticament prohibides. Aquesta correcció resulta més evident a energies de col·lisió baixes on aquesta violació del ZPE pren més importància i, precisament, on

hi ha més disparitat entre els resultats teòrics i experimentals. Suposant l'eliminació d'aquestes trajectòries, els valors de la Taula 4 es corregeixen i es mostren a la Taula 5. La dependència de la probabilitat de reacció teòrica en funció de l'energia de col·lisió un cop restades les trajectòries prohibides quànticament es mostra a la Figura 23.

Taula 5. Ocurrences per a cada canal reactiu en funció de l'energia de col·lisió amb les trajectòries quànticament prohibides sostretes. Les energies es mostren en eV

Reacció/Energia	0.25	0.50	1.00	2.00	Total
No reactiva	1644	1805	1557	1125	5006
Reacció (0-Na)	323	99	34	1	457
Canal (1-Na)	10	5	4	12	31
Canal (2-Na)	44	50	32	21	147
Canal (3-Na)	29	48	25	54	156
Total Reactives	406	202	95	88	791
Total Trajectòries	2050	2007	1652	1213	6922

S'aprecia en la comparació amb la Figura 13 una disminució notable de la reactivitat dels canals (2-Na) i (3-Na) (als quals se li ha aplicat la correcció) a les energies de col·lisió més baixes. Amb aquesta modificació, els resultats obtinguts per aquests canals a l'estudi experimental i teòric esdevenen més similars des del punt de vista del comportament i dels valors numèrics.

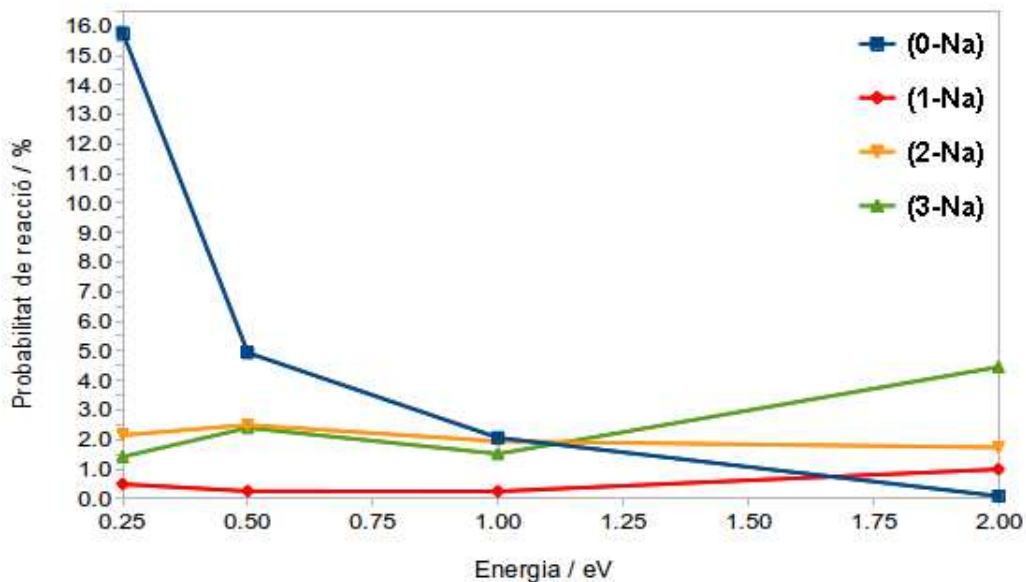


FIGURA 23 Probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió obtinguda teòricament i corregida eliminant les trajectòries que no respecten la ZPE.

4.1.3.6. Angles de dispersió

Un altre via d'obtenir més coneixements del mecanisme de reacció és considerar l'angle entre el vector velocitat final i el vector velocitat inicial dels fragments. Amb l'anàlisi d'aquest paràmetre es pot establir la tendència en el mecanisme com a reacció *backward* o *forward* depenent de la distribució dels angles de dispersió obtinguts. Igualment a la secció anterior, l'anàlisi ha estat confeccionat pels canals (2-Na) i (3-Na) degut a la seva major reactivitat, possibilitant així fer una estadística adient. El resultat es mostra a la Figura 24. Aquesta mostra la funció de distribució de l'angle de dispersió per a intervals de 10 graus i les corresponents energies de col·lisió. No s'observa el predomini de cap angle concret en cap dels dos canals per a totes les energies de col·lisió simulades. Degut que en la primera etapa del mecanisme el sistema s'ubica en el mínim d'energia potencial M1 on hi roman durant un considerable període de temps, el sistema perd la influència de la direcció del vector velocitat inicial sobre el final obtenint així una distribució homogènia per a tot l'interval d'angles.

4.1.3.7. Paràmetre d'impacte final

Finalment, per acabar la secció de l'anàlisi dels resultats produïts per les trajectòries de dinàmica directa, s'ha mesurat el paràmetre d'impacte final (distància perpendicular entre el vector velocitat relatiu d'un fragment i el centre de masses de l'altre fragment al final de la trajectòria) novament pels canals (2-Na) i (3-Na). Els resultats es mostren a la Figura 25. Tal com s'observa, els resultats més freqüents es troben al voltant de 4 i 5 Å pel cas de la reacció (2-Na) mentre que pel cas de la (3-Na) l'interval és lleugerament superior, entre 4 i 6 Å. Comprovant la distància d'equilibri entre l'àtom de sodi i el de carboni central (on es troba aproximadament el centre de masses del $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$) a l'estructura corresponent al mínim M1, aquesta té un valor al voltant de 4-5 Å. Així, aquest valor suggereix, per similitud amb els paràmetres d'impacte finals més freqüents, un considerable període de temps del sistema al pou M1 abans d'evolucionar cap a productes. Aquesta interpretació es troba en concordança amb la formulada a la secció 4.1.3.6. pel que fa als angles de dispersió.

4.1.4. Anàlisi RRKM

Amb la finalitat de complementar els resultats de reactivitat obtinguts a l'estudi dinàmic tant per la via experimental com per la teòrica, s'ha realitzat un estudi RRKM en el qual s'han calculat les constants de velocitat en funció de l'energia total del sistema dins de l'interval comprès entre 0.25 i 4.00 eV. Per al procés complet és necessari calcular fins a 8 constants de velocitat: M1 a reactius, M1 a (3-Na), M1 a M2, M2 a M1, M2 a M3, M3 a M2, M3 a (1-Na) i M3 a (2-Na). Totes presenten factor de simetria $\sigma=1$ (veure equació [3.65]), excepte la constant M1 a M2 on $\sigma = 6$ degut a la possibilitat pel clor d'enllaçar-se amb qualsevol dels 6 hidrògens dels 2 carbonis terminals.

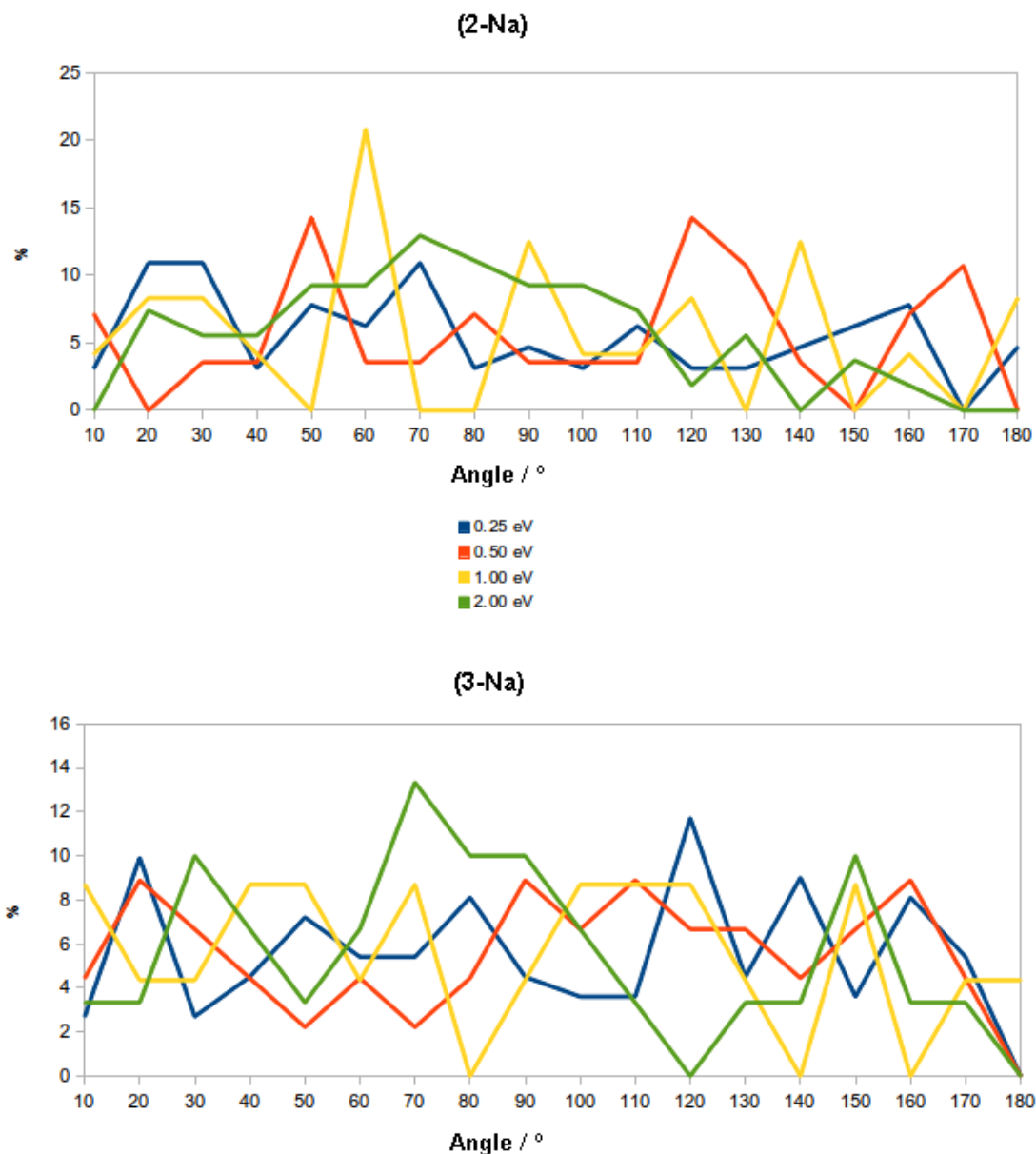


FIGURA 24 Percentatge de població en funció de l'angle de dispersió per a les reaccions (2-Na) i (3-Na) . Els valors s'obtenen calculant l'angle del vector velocitat inicial respecte al final entre els 2 fragments.

Els valors de les constants cinètiques en funció de l'energia interna es mostren a la figura 26 a). Per tal d'obtenir uns resultats comparables als estudis realitzats fins ara (experimentals i teòrics), s'empra el mètode Kinetic Monte Carlo¹⁰⁴. Aquest procediment simula l'evolució temporal de processos que tenen lloc cada certa freqüència. Així, per a cada energia (entre 0.25 i 4.00 eV) s'inicia la simulació col·locant 10000 molècules a l'intermedi M1. Mitjançant nombres aleatoris (mètode Monte Carlo) es produeixen transicions entre els mínims localitzats a la SEP fent servir les constants de velocitat tal com s'ha descrit a la secció 3.9 fins l'evolució de cadascuna de les 10000 molècules a un dels diferents canals de reacció. Aquest

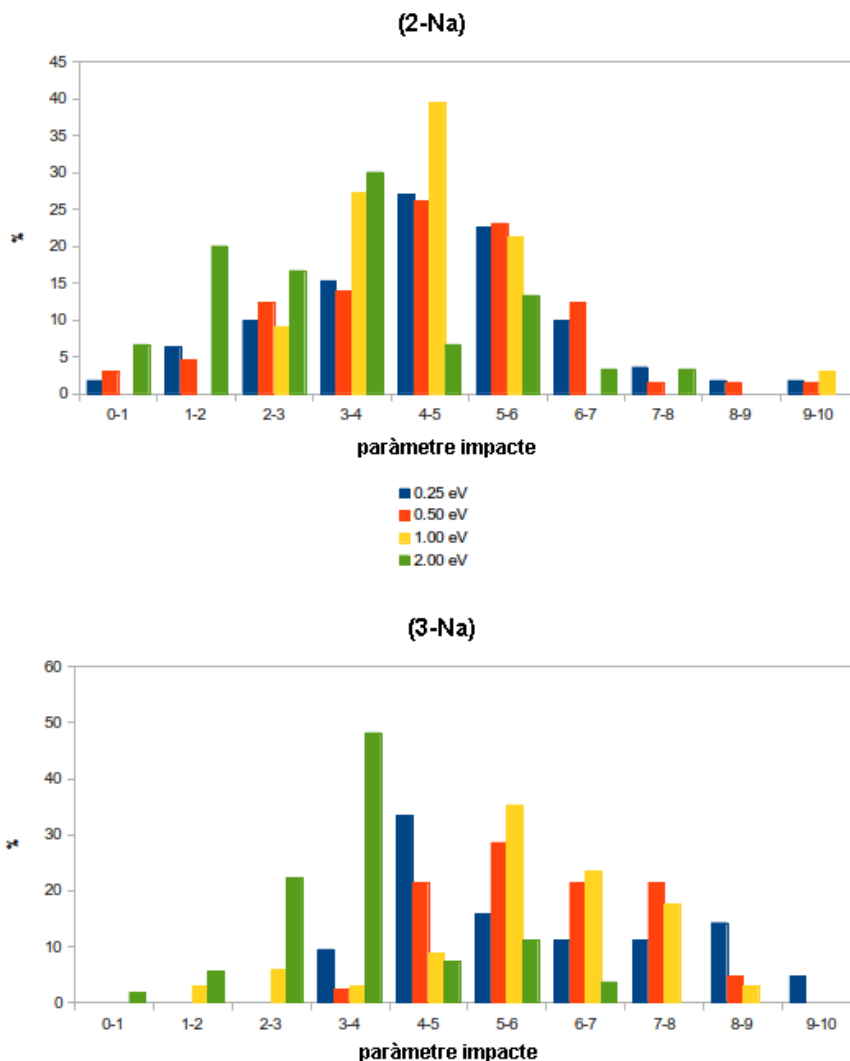


FIGURA 25. Funció de distribució del paràmetre d'impacte final per a les reaccions (2-Na) i (3-Na) per a cada energia de col·lisió.

procediment està enfocat a predir l'evolució dels adductes de col·lisió detectats experimentalment. El percentatge de població en funció de l'energia total del sistema es mostra a la Figura 26 b). Tal com s'observa, les ocurrencies no reactives disminueixen a mesura que l'energia augmenta a favor dels canals reactius. Pel que respecta a la reactivitat, s'aprecia uns valors del canal (1-Na) pràcticament constants al voltant del 15 % d'ocurrencies mentre que el canal (2-Na) incrementa la seva reactivitat fins a un màxim situat a 2 eV amb un valor de 65% aproximadament mantenint-se pràcticament constant a mesura que l'energia augmenta. Finalment, en el que respecta al canal (3-Na) no es manifesta reactivitat fins als 2 eV on la seva productivitat comença a ser obtinguda. Aquests resultats estan en concordança amb la endotermicitat del procés mostrada al perfil energètic de la reacció i coincideix amb l'ordre d'aparició dels productes com a funció de l'energia. A més, s'observa una reactivitat del canal (2-Na) 3-4 vegades superior al canal (1-Na) a partir d'1 eV, fet que certifica els resultats de l'estudi dinàmic on la raó de reactivitat entre aquests dos canals és similar.

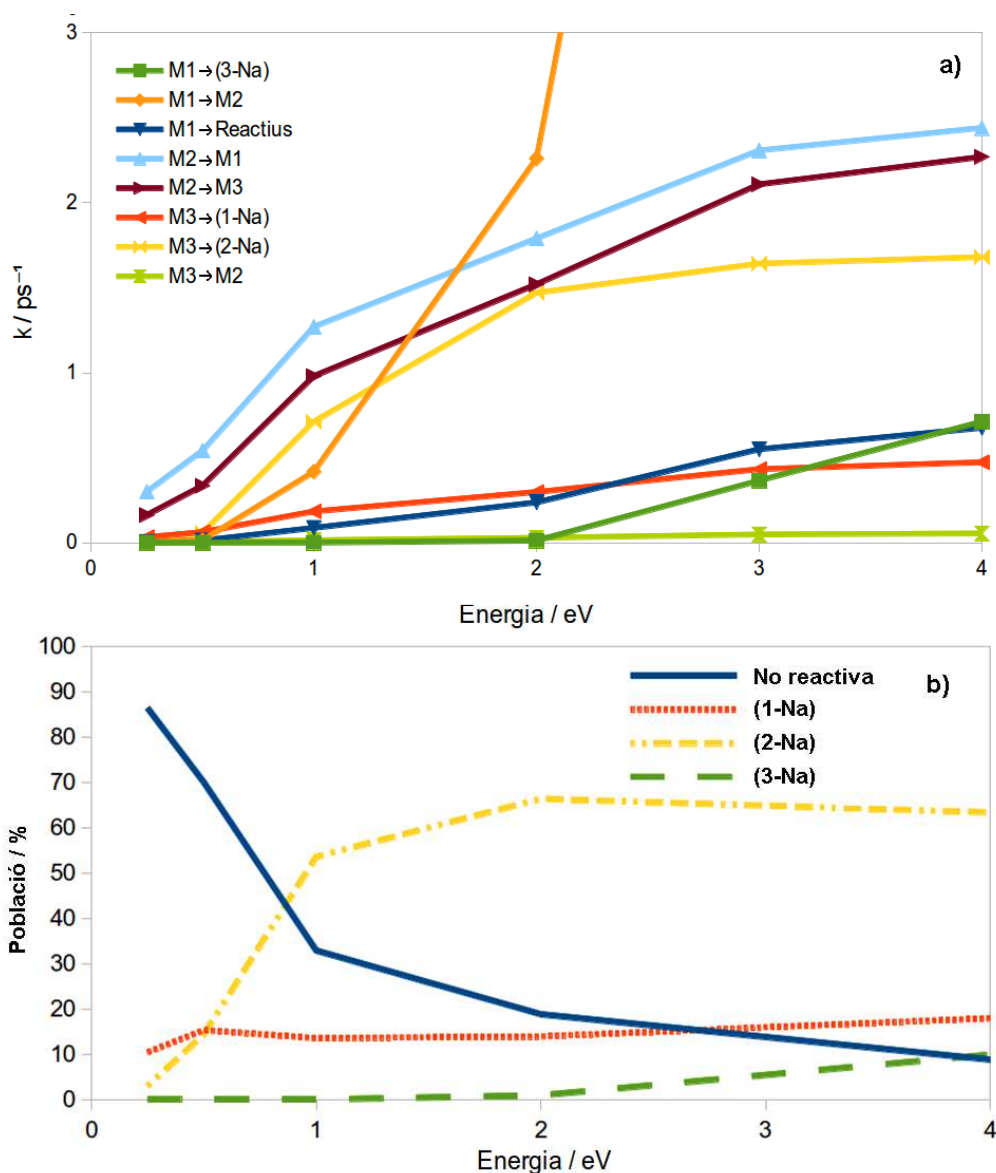


FIGURA 26 a) Dependència de les constants de velocitat obtingudes mitjançant RRKM en funció de l'energia interna. b) Percentatge de població en funció de l'energia interna del sistema per la simulació KMC amb les constants obtingudes via RRKM. Des de la geometria M1 el sistema evoluciona a través dels diversos camins de reacció fins l'obtenció de l'estat estacionari.

Aquí finalitza l'estudi teòric del sistema $[\text{Na} + \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$. A la següent secció es discutirà les conclusions d'aquests resultats i la comparació amb els resultats experimentals obtinguts.

4.1.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions

S'ha vist el primer sistema de reacció de deshidrohalogenació induïda per ió alcalí dels tres que ocupen aquesta tesi, concretament el cas del sodi. Experimentalment,

s'ha observat com les reaccions presentades (0-Na, 1-Na, 2-Na, 3-Na i 4) han estat detectades. Així, revisant la Figura 8 s'aprecia com el canal (0-Na), corresponent a l'adducte $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ClNa}]^+$, presenta un comportament típic de reaccions sense barrera segons el model de Langevin-Giosmouis-Stevenson (LGS)³ amb decaïment amb l'energia ajustable a una funció logarítmica. En relació a les deshidrohalogenacions (1-Na) i (2-Na) s'observa un lleu llindar energètic tendint a 0 eV coherent amb la baixa barrera caracteritzada pels càlcul *ab initio* (Figura 9): 0.23 eV marcat pel TS1 en el cas del canal (1-Na) i 0.29 eV pels propis productes del canal (2-Na). No obstant, el canal (1-Na) presenta un màxim de reactivitat aproximadament a 0.4 eV on la secció eficaç assoleix un valor de 0.16 \AA^2 mentre que en el canal (2-Na) arriba fins casi 0.6 \AA^2 a uns 2 eV. Aquesta diferència pot venir donada per una qüestió entròpica. El canal (1-Na) pot dissociar per una via més directa des de l'M2 a través d'un mecanisme més simple des d'un punt de vista probabilístic en comparació amb el del canal (1-Na) tal com s'aprecia en les simulacions de la dinàmica “on the fly” il·lustrades a les Figures 12 i 13. Aquest canal ha de situar l'àtom de sodi des de l'exterior de la molècula al M2 fins al doble enllaç en un camí poc probable des del punt de vista de l'aleatorietat explicant així la diferència de reactivitat entre aquests dos canals. Pel que fa a la dissociació (3-Na), aquesta presenta un llindar inferior als 2 eV, valor en concordança amb el la endotermicitat marcada pels productes, caracteritzada a la Figura 9 i situada a 1.53 eV per sobre de reactius. Aquest canal resulta el més reactiu en presentar una secció eficaç més enllà de 6 \AA^2 . Novament s'explica aquest comportament des del punt de vista entròpic degut que el mecanisme presentat pel canal (3-Na) resulta tan simple com una dissociació típica a partir de la formació de l'adducte de la geometria l'M1. Finalment, respecte a la dissociació del fragment C_3H_7^+ en CH_4 i C_2H_3^+ , també aquesta mostra una important reactivitat arribant fins als 4 \AA^2 al voltant de 8 eV d'energia de col·lisió. Cal remarcar que la detecció d'aquest canal s'inicia a una energia de col·lisió aproximadament coincident amb el màxim de reactivitat del canal del fragment C_3H_7^+ , és a dir, al voltant dels 4 eV. Tenint en compte que l'energia de la reacció del canal (3-Na) és 1.67 eV i la de la descomposició (4) és 2.31 eV, el procés complet esdevé 3.98 eV; pràcticament els 4 eV on s'inicia la seva detecció.

Des del punt de vista teòric, s'ha estudiat el procés explorant la seva superfície d'energia potencial, realitzant la dinàmica “on the fly” classificant les trajectòries obtingudes i realitzant estadística i mesurant diverses propietats dels fragments produïts (energia rotacional, vibracional, angle de dispersió,..) i finalment amb un estudi RRKM i un posterior KMC. La caracterització del perfil de reacció mostra una superfície d'energia potencial notablement plana on, ignorant el pou corresponent al M1, s'oscil·la entre energies compreses entre 0.23 eV del TS1 (barrera energètica) i -0.25 eV del mínim M3. Aquesta característica provoca una dependència essencialment determinada per la topologia de la superfície en la reactivitat del procés. Mitjançant el mètode IRC s'han determinat els camins de mínima energia. S'han observat als camins per les dues deshidrohalogenacions (1-Na) i (2-Na) des de l'M2 al M3 (Figura 9) un llarg i explícit desplaçament realitzat per part del Na^+ des de l'exterior de l'adducte ubicant-se entre els fragments C_3H_6 i HCl . Aquest fet indueix a pensar en un estret coll d'ampolla per el seu

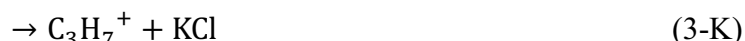
camí intrínsec. No obstant, la disposició geomètrica suggereix un possible assoliment dels productes de la (2-Na) mitjançant una dissociació típica de l'M2 en els seus corresponents fragments sense utilitzar l'IRC del TS2 i l'M3. Aquesta hipòtesi formulada al caracteritzar el camí de reacció ha estat confirmada al observar el mecanisme seguit per la majoria de col·lisions reactives del canal (2-Na) mostrat a la Figura 19. Des del punt de vista qualitatiu, el canal més reactiu ha resultat el canal de formació de l'adducte M1 (6.41% de probabilitat de reacció), després el canal (2-Na) (3.96 %), a continuació el canal (3-Na) (3.17%) i finalment el canal (1-Na) (0.43 %) mostrat a la Figura 12. En comparació amb els resultats experimentals, l'ordre de reactivitat és de major a menor: (3-Na), (0-Na), (2-Na) i (1-Na). Experiment i teoria coincideixen en predir el canal (1-Na) com el menys reactiu mentre la resta de canals intercanvien posicions. És remarcable el fet que el canal (0-Na) esdevingui el més reactiu per la via teòrica mentre que experimentalment resulti el segon i el (3-Na), el més detectat experimentalment, es situï al tercer lloc per la via teòrica. Aquesta diferència de comportament es pot explicar tenint en compte el temps de vida de l'adducte a l'experiment i a la teoria. A l'experiment, tenint en compte les energies de col·lisió a les que circulen els ions i la llargada de l'aparell, s'estima un temps de vol entre la cambra de reacció i el detector de l'ordre de 10^{-6} a 10^{-5} s mentre que a la dinàmica teòrica el temps màxim de simulació es situa als $4 \cdot 10^{-12}$ s. Degut que el temps en la simulació resulta molt inferior, cal pensar en una obtenció de l'adducte del canal (0-Na) sobreestimada respecte l'experiment i, en conseqüència, la reactivitat del canal (3-Na) i les deshidrohalogenacions es trobin subestimades pel mateix motiu.

Finalment, l'anàlisi RRKM amb el posterior KMC ha proporcionat informació sobre aquest procés simulant unes condicions per a ser tractada com una reacció d'equilibri químic. Així, simulant a diferents energies internes per al sistema s'obté el percentatge de producte per cada canal (Figura 26). Qualitativament s'observa el canal el (2-Na) com el més reactiu seguit de l'(1-Na) i del (3-Na). Aquest ordre de reactivitat relativa entre (1-Na) i (2-Na) és similar en comparació amb l'experiment (Figura 8), no obstant, la reactivitat pel canal (3-Na) es troba notablement inferior de la qual ha estat obtinguda mitjançant l'aparell RF-GIB. L'explicació d'aquesta diferència respecte els resultats experimentals recau en el fet que el KMC és una simulació en estàtic en la qual les constants de velocitat i les poblacions per a cada etapa controlen les transicions entre estats. Així, en aquest darrer mètode no hi ha una col·lisió explícita i localitzada en una zona concreta de la molècula com en el experiment o la dinàmica que faciliti el trencament dels enllaços requerits per a la formació dels productes del canal (3-Na). En conseqüència, és comprensible que les reaccions més afavorides energèticament mostrin més reactivitat. Aquest model és vàlid per comparar amb l'experiment o la teoria quan l'adducte de col·lisió M1 es troba format durant un període raonable de temps i rotacional i vibracionalment relativament relaxat (energia vibracional repartida homogèniament entre els seus modes normals). No obstant, aquest estudi també mostra una tendència de la reactivitat del canal (3-Na) a augmentar a mesura que s'incrementa l'energia del sistema. A més, proporciona una estimació de l'evolució cap als diferents

productes o reactius dels adductes del canal (0-Na) detectats tant a l'experiment com a la dinàmica un cop hagi passat un temps suficient com per sortir del pou de potencial.

4.2. Sistema $K^+ + C_3H_7Cl$

Seguint amb la sèrie d'alcalins estudiats es presenta la segona reacció que ocupa la present tesi. Anàlogament al sistema del sodi i la informació presentada als fonaments teòrics, per aquest segon procés cal esperar les següents reaccions,



processos els quals no apareixen a la llista de les estudiades per Allison i Ridge¹⁷ (van estudiar deshidrohalogenacions amb Li^+ i Na^+). A més d'aquests canals, similarment als altres ions alcalins, el fragment $C_3H_7^+$ pot descompondre sempre que la col·lisió amb l'ió potassi proporcioní suficient energia per excitar vibracionalment un dels dos enllaços carboni-carboni obtenint la reacció (4). A diferència del anterior cas del sodi, s'ha detectat una dèbil presència del fragment $C_3H_5^+$ corresponent a la reacció (5), insuficient com per a ser quantificada amb rigor, però suficient per indicar la seva formació. Novament, aquest sistema evoluciona per a les energies de col·lisió estudiades de forma adiabàtica en el seu estat electrònic singlet fonamental.

Així, les pròximes seccions seguiran la mateixa estructura que el cas de l'ió de sodi mostrant els resultats experimentals en primer lloc, la caracterització de la SEP per càlculs *ab initio*, el tractament estadístic de la dinàmica directa i les simulacions KMC mitjançant les constants de velocitat calculades fent servir l'RRKM.

4.2.1. Resultats experimentals

Les mesures de la secció eficaç reactiva per les col·lisions del sistema $K^+ + C_3H_7Cl$ han estat realitzades per a una energia del centre de masses entre 0.1 i 0.14 eV^{105,106}. Primerament i a diferència dels experiments realitzats amb els altres dos ions alcalins objecte d'aquesta tesi, cal comentar que els productes corresponents a les reaccions (1-K) i (2-K) malgrat que són detectables, són difícilment quantificables. La baixa reactivitat d'aquests canals no ha permès representar quantitativament la dependència de la seva secció eficaç amb l'energia de col·lisió. La Figura 27 a) mostra la secció eficaç reactiva per l'adducte de col·lisió $C_3H_7ClK^+$ en funció de l'energia del centre de masses de la col·lisió. El comportament observat per a aquest canal és el típic per a reaccions sense barrera. Així, l'adducte de formació no presenta energia llindar i la seva secció eficaç reactiva decreix a mesura que l'energia de col·lisió s'incrementa.

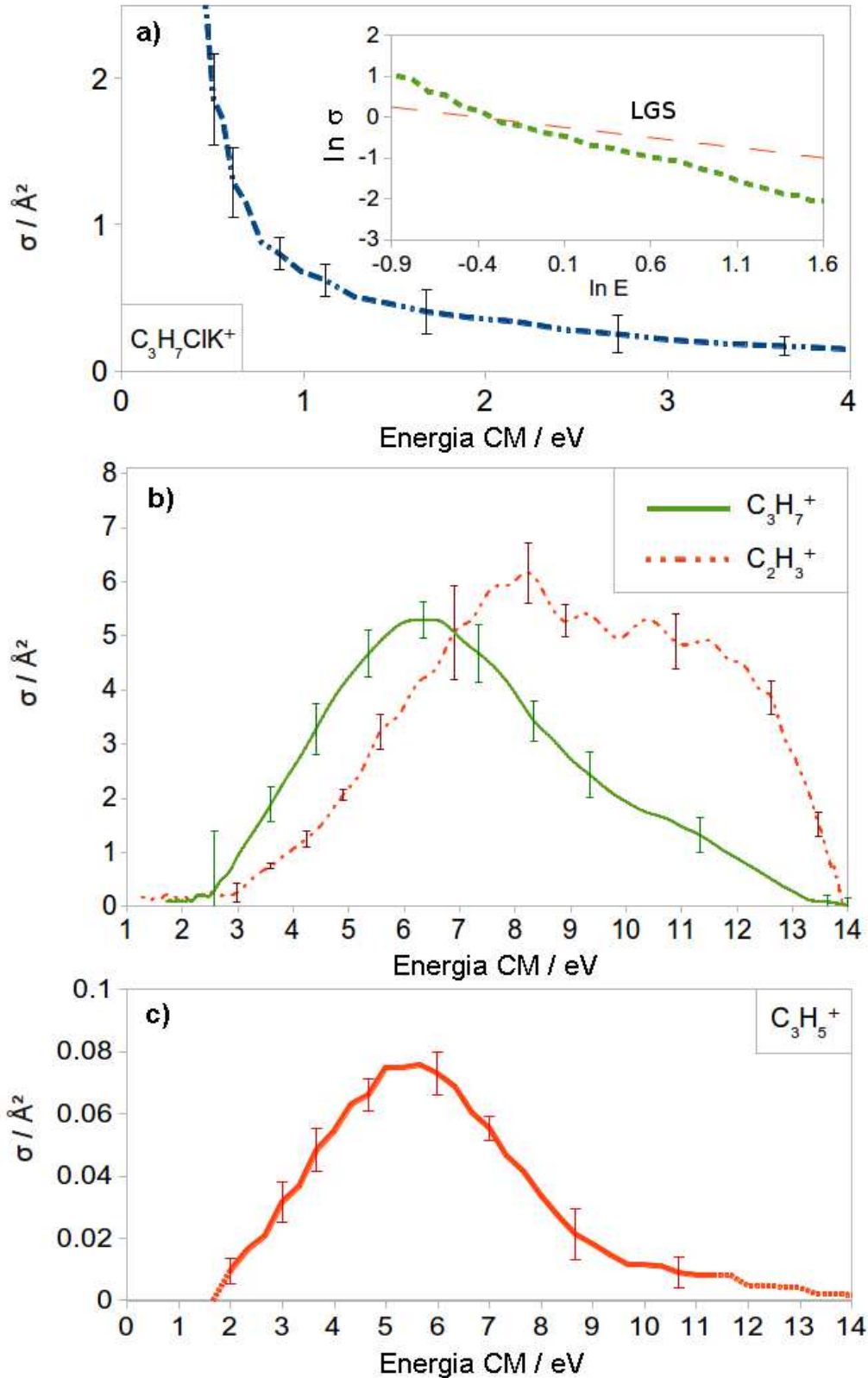


FIGURA 27 Secció eficaç reactiva en funció de l'energia del centre de masses de procés de col·lisió $K^+ + C_3H_7Cl$ pels diferents canals reactius: a) formació de l'adducte de col·lisió ió-molècula; b) formació dels fragments per les reaccions (3-K) i (4); c) formació de la reacció (5). Inserida en a) es mostra la funció logarítmica per les dades experimental i un model típic del model de captura LGS.

Per a les reaccions (3-K) i (4) les dependències de la secció eficaç reactiva en funció de l'energia de col·lisió referida al centre de masses es mostren a la Figura 27 b). La producció d'ions $C_3H_7^+$ s'ha estudiat en un interval d'energia comprès entre 1.5 i 13.5 eV, on la secció eficaç reactiva mostra un màxim al voltant de 6.0 eV amb un valor de 5.3 \AA^2 i la seva energia lliandar estimada resulta 2.3 eV, aproximadament. Per altra banda, el fragment $C_2H_3^+$, producte de la dissociació del $C_3H_7^+$, comença a ser detectat al voltant de 3.0 eV i es manifesta fins als 13.5 eV amb el màxim localitzat al voltant de 8.3 eV amb una secció eficaç reactiva de 6.2 \AA^2 . Pel que fa al producte provinent de la reacció (5), el $C_3H_5^+$ obtingut de la descomposició del $C_3H_7^+$, la seva secció eficaç reactiva visible a la Figura 27 c) mostra un màxim aproximadament a 0.08 \AA^2 al voltant de 5.5 eV. La senyal obtinguda per aquest fragment és molt dèbil, uns dos ordres de magnitud inferior a les senyals de les reaccions (3-K) i (4), i dificulta l'obtenció del seu lliandar d'energia amb precisió, però extrapolant la senyal s'estima una energia lliandar d'1.6 eV, fet en desacord amb els lliandars dels fragments $C_3H_7^+$ i $C_2H_3^+$ de 2.3 eV i 3.0 eV respectivament. En absència de càlculs d'estructura electrònica de la SEP del $C_3H_7^+$, concretament la part en la qual dissocia en $C_3H_5^+ + H_2$, no és possible interpretar la gran diferència entre els canals (4) i (5). L'explicació d'aquest comportament podria venir donada per la topologia de la SEP al llarg de la coordenada de reacció o també ser associada a una transferència ineficient d'energia dels modes normals de vibració del $C_3H_7^+$ que porten al canal (5). Les constants de velocitat a 300 K han estat $2.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ per a les reaccions (3-K) i (4) respectivament.

4.2.2. Caracterització *ab initio* del sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$

D'igual procediment que en el cas del sodi i amb la finalitat d'aprofundir i explicar el comportament observat experimentalment s'ha estudiat la superfície d'energia potencial del singlet fonamental del sistema de col·lisió $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$. Novament el software GAMESS 2008⁹⁴ de química quàntica és el programa utilitzat per realitzar la caracterització de la SEP. Anàlogament s'espera mecanisme i una topologia de la superfície d'energia potencial similar al de la col·lisió del sistema $[Na - iso - C_3H_7Cl]^+$. Així, tenint el sistema del sodi com a referència, es caracteritza el camí de mínima energia pel mètode de la coordenada de reacció¹⁰⁷ trobant els corresponents punts estacionaris i comprovant la seva connectivitat mitjançant el mètode del camí intrínsec de reacció (IRC)¹⁰⁸. El perfil energètic ha estat calculat fent servir el mètode pertorbatiu de segon ordre de Möller-Plesset (MP2)¹⁰⁷ aplicant la correlació a la totalitat dels electrons com ha estat descrit pel sistema del sodi.

Els càlculs *ab initio* per als reactius, productes, intermedis i estats de transició de tots els canals involucrats han estat realitzats en els seus respectius estats fonamentals electrònics. Després de la caracterització de les geometries de tots els punts estacionaris, es realitza un anàlisi de la matriu hessiana seguint el model utilitzat en el cas del sodi per assegurar la seva identificació com a mínims, o bé, estats de transició obtenint a més

les energies del punt zero (ZPEs). El codi GAMESS on aquesta opció és implementada, s'encarrega de dur a terme el citat anàlisi. Les diferències energètiques electròniques per a cada canal de reacció així com les seves entalpies a 0 K ($\Delta_r H_0$) es mostren a la taula 6 per diferents conjunts de funcions de base.

Taula 6. Energies ($\Delta_r E$) i entalpies de reacció ($\Delta_r H_0$) en eV per a cada canal al seu corresponent nivell de teoria.

	TZV full $\Delta_r E$ ($\Delta_r H_0$)	6-31G $\Delta_r E$ ($\Delta_r H_0$)	6-31G full $\Delta_r E$ ($\Delta_r H_0$)
Reacció (1-K)	0.635 (0.395)	0.632 (0.389)	0.639 (0.395)
Reacció (2-K)	0.689 (0.434)	0.744 (0.498)	0.748 (0.503)
Reacció (3-K)	2.701 (2.551)	2.523 (2.369)	2.353 (2.189)

En aquest cas s'ha escollit dos tipus de bases diferents; la base TZV estàndard (utilitzada pel cas del sodi) i la base 6-31G de Pople considerant o no tots els electrons de *core* en la correlació electrònica. La base 6-31G, menys extensa que la TZV, s'ha escollit amb motiu de disminuir el temps de càlcul de les trajectòries en la dinàmica. Tal com s'observa, tots els canals de reacció són clarament endoèrgics i endotèrmics. A més, pel que respecta al canvi de base no s'aprecien diferències significatives ni que la correlació dels electrons interns o de *core* tinguin un pes important en el càlcul de l'energia. No obstant, degut que els càlculs realitzats amb la base TZV no són costosos computacionalment i és una base més extensa que la 6-31G es decideix d'escollir la primera sota el nivell de teoria MP2 amb els electrons de valència i de *core*. Així, a la Figura 28 es mostra el perfil corresponent al camí de mínima energia on es representa els mínims i estats de transició rellevants així com els seus valors de ΔH_0 .

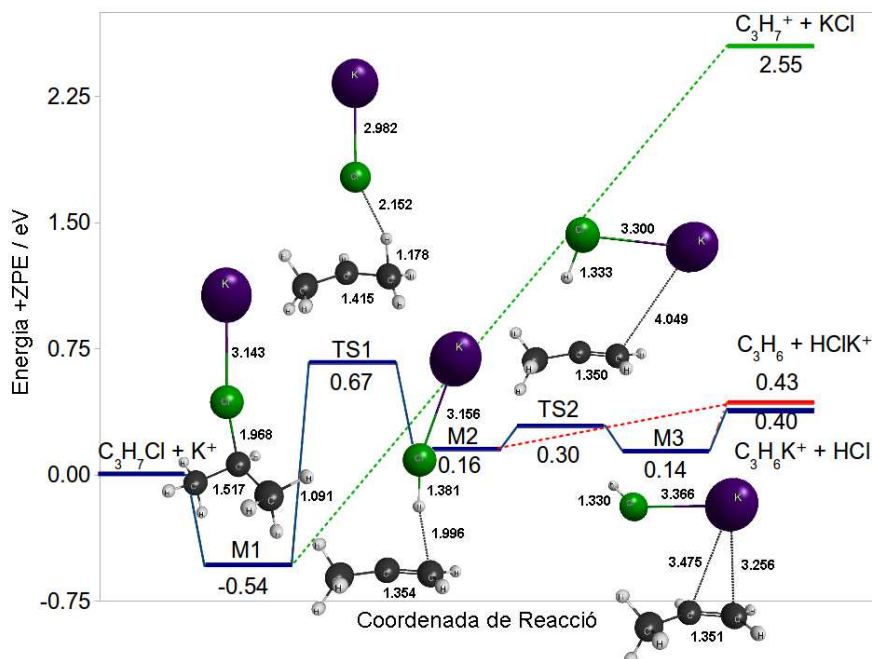


FIGURA 28 Perfil energètic esquemàtic de l'evolució de la reacció corresponent a la col·lisió $K^+ + i-C_3H_7Cl$. Els camins puntejats mostren camins de reacció alternatius. Les distàncies més rellevants es mostren en Àngstroms.

A continuació es mostren les energies electròniques i els ZPEs calculades per als punts estacionaris implicats a la taula 6.

Taula 7 Energies electròniques i ZPE per a reactius, productes i punts estacionaris. Energies en eV

	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	(1-K)	(2-K)	(3-K)
Energia	0	0.551	0.820	0.338	0.509	0.356	0.635	0.689	2.701
ZPE	2.59	2.6	2.44	2.41	2.38	2.38	2.19	2.16	2.43

I la Figura 29 mostra les geometries dels reactius i dels productes asimptòtics dels canals (1-K), (2-K), (3-K).

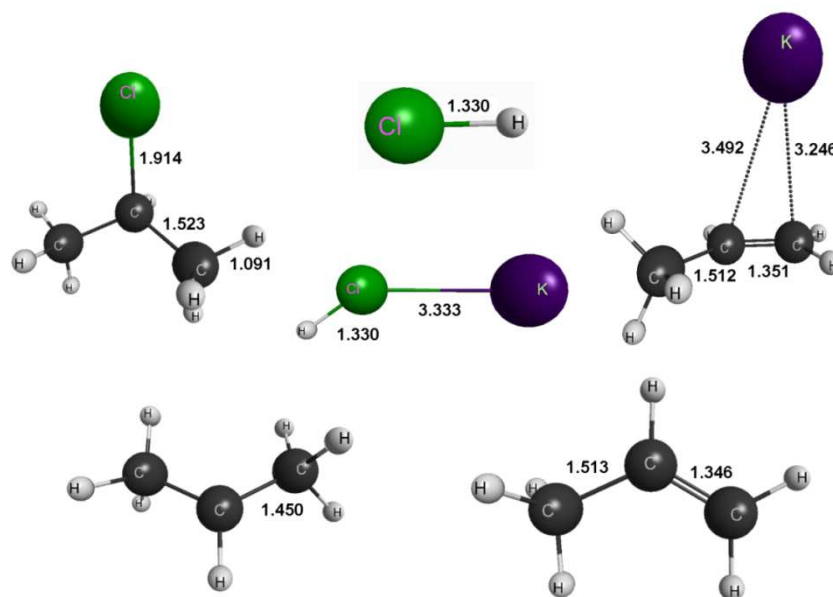


FIGURA 29 Geometria de les estructures pels reactius i productes dels diferents canals de la col·lisió $K^+ + i-C_3H_7Cl$. Les distàncies s'indiquen en Àngstroms.

L'estratègia per trobar aquests punts estacionaris ha estat similar a la seguida pel cas del sodi. Així en un primer pas, l'aproximació de l'ió K^+ cap a l'àtom de Cl des d'una llarga distància porta el sistema fins a un primer mínim M1 sense trobar cap barrera. Aquest primer intermedi, o adducte de col·lisió s'associa al senyal de la Figura 27 a) on el K^+ es coordina amb el Cl a una distància d'equilibri de 3.143 Å tal com es pot observar a la Figura 28. A continuació l'enllaç entre el Cl i el C s'allarga de 1.914 Å a 1.968 Å en passar de reactius al M1. Aquest pou d'energia potencial associat a l'adducte de col·lisió es troba 0.54 eV inferior a l'energia de reactius. En formar-se aquest mínim, la càrrega de Mulliken de l'àtom de clor es veu afectada en canviar de -0.083 a -0.308 en el pas de reactiu a M1, mentre que la càrrega del K només disminueix a +0.933 en comparació amb l'ió aïllat. De la mateixa manera que en el cas del sodi, per assolir els productes de la reacció dissociativa (3-K) des del M1, s'incrementa progressivament la distància entre el carboni central i l'àtom de clor seguint el model de

reacció de dissociació típic obtenint KCl i $C_3H_7^+$ sense determinar cap barrera intermèdia. D'altra banda, seguint amb les reaccions de deshidrohalogenació, partint des del M1, cal esperar un primer estat estacionari (TS1) similar al caracteritzat a la reacció $Na^+ + i-C_3H_7Cl$ prèviament explicada. En conseqüència, s'utilitza el mateix procediment emprat en el cas del Na^+ . Des de l'adducte M1, es redueix la distància progressivament clor-hidrogen (terminal) fins determinar una barrera energètica. A continuació, prenent un punt pròxim a la barrera, la seva geometria s'optimitza mitjançant una anàlisi de matriu Hessiana caracteritzant així el punt de sella de primer ordre (TS1) amb la geometria indicada a la Figura 28. L'entalpia a 0 K d'aquest TS es troba 0.67 eV per sobre de l'entalpia de reactius i presenta una freqüència de vibració imaginària de $379i\text{ cm}^{-1}$. A la figura s'aprecia el moviment del fragment KCl fins al H del C terminal per formar el fragment $HClK^+$.

En la següent etapa per assolir els productes del deshidrohalogenació, partint des de la geometria del TS1 i apropant l'àtom de clor cap a l'hidrogen més pròxim, el qual inicia la formació de l'enllaç, s'allarga progressivament la distància d'aquest hidrogen amb el carboni fins assolir un nou mínim. Després l'optimització i posterior anàlisi hessià es caracteritza aquest mínim local com a M2 amb una entalpia de 0.16 eV per sobre de reactius. Observant amb deteniment l'M2 mostrat a la Figura 29 s'aprecia com l'enllaç H-Cl pràcticament està format com indica la reducció de la distància des de 2.152 Å en el TS1 fins a 1.381 Å a l'M2 mentre que la llargada H-C s'ha incrementat des de 1.178 Å fins 1.996 Å en el pas del TS1 al M2. Simultàniament, la distància K-Cl es veu incrementada de 2.982 Å fins 3.156 Å, apropant així la seva distància a la d'equilibri del fragment $HClK^+$ (producte de la reacció (2-K)) mostrada a la Figura 29. Per acabar d'assegurar la validesa d'aquest mínim i la seva pertinença al perfil de reacció, es realitza un càlcul IRC en el qual es confirma la connexió dels mínims M1 i M2 a través de l'estat de transició TS1. Seguint amb l'evolució de la reacció, i d'igual procediment que el cas del sodi, és possible assolir els productes de la reacció (2-K) des de l'M2 simplement incrementant la distància de la triatòmica $HClK$ respecte el C_3H_6 seguint el model d'una dissociació típica degut a l'absència de barrera. No obstant, aquest camí de reacció no pertany al camí de mínima energia. Continuant amb la descripció del perfil, des de l'M2 el sistema assoleix el mínim M3 tal com s'aprecia a la Figura 28. Seguint els passos del cas de la col·lisió del sodi com a model, des de la geometria M2 i reduint la distància entre el K^+ i el C (terminal) es determina una lleugera barrera de potencial abans de l'M3. Amb el mateix procediment que l'emprat per caracteritzar l'estat de transició TS1, es determina la geometria d'un segon punt de sella (TS2) tal com mostra la Figura 28. Aquest nou estat de transició és situa 0.30 eV per sobre de l'entalpia de reactius i presenta una freqüència de vibració imaginària de $55i\text{ cm}^{-1}$. Aquesta geometria descriu l'aproximació del K cap al C (terminal) mentre el fragment HCl s'orienta a l'exterior de la molècula preparant la dissociació de l'adducte i l'obtenció del canal (1-K).

Per acabar amb aquesta secció, el mínim M3 es caracteritza partint des de la geometria del TS2 reduint progressivament la distància entre el potassi i el carboni fins

assolir el mínim energètic. Novament, l'anàlisi per matriu Hessiana confirma la caracterització del mínim en analitzar la geometria optimitzada i presentant una entalpia de 0.14 eV superior a la dels reactius com s'indica a la Figura 28. Observant amb deteniment la geometria del mínim M3, s'aprecien pràcticament els fragments HCl i C_3H_6 formats amb el K actuant d'unió entre ells comparant les distàncies d'enllaç entre l'M3 de la Figura 28 i els citats fragments de la Figura 29. Així, en funció de la coordinació del potassi amb el C_3H_6 o bé l'HCl, s'obtenen els productes de la reacció (1-K) o (2-K) respectivament. La càrrega de Mulliken del K resulta de +0.983, fet que indica una transferència de càrrega als altres dos fragments pràcticament inexistent confirmant la quasi formació d'ambdós. D'igual mode que en la comprovació del TS1, es confirma la validesa del TS2 mitjançant un test IRC el qual connecta els mínims M2 i M3 sobre el camí de mínima energia sobre la SEP adiabàtica. Analitzant el perfil energètic caracteritzat sense incloure els ZPEs; és a dir, només considerant la contribució de les energies electròniques; s'obté un perfil molt similar al mostrat a la Figura 28 malgrat que aquesta omisió provoca a les reaccions (1-K), (2-K) i (3-K) més endotermicitat tal com es pot apreciar als resultats de la taula 7.

4.2.3. Dinàmica Directa

Aquesta secció s'ocupa de presentar els resultats obtinguts a les simulacions de les trajectòries per dinàmica directa del sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$. Abans de mostrar els resultats obtinguts s'indicaran el nivell de teoria i base escollida i els paràmetres dinàmics optimitzats per tal de simular les col·lisions adequadament.

4.2.3.1. Elecció del nivell de teoria i la base

Abans de dur a terme el càlcul exhaustiu de trajectòries és convenient escollir un nivell de teoria i bases fidel a la SEP caracteritzada prèviament per tal d'assegurar la validesa dels resultats, però a la vegada viables de realitzar en termes de temps de càlcul de CPU. Així, inicialment es contempla la possibilitat de seguir el procediment emprat pel cas del sodi en el qual es feia servir el DFT-B3LYP. No obstant, pel sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$ els DFT testats mostren diferències energètiques entre els mínims i estats estacionaris en discrepància respecte la SEP caracteritzada a nivell MP2 sota la base TZV com en el cas del sodi. Malauradament pel sistema del potassi les diferències energètiques entre DFT i MP2 són massa grans com realitzar la dinàmica en DFT. Afortunadament, observant els valors mostrats a la Taula 6 s'aprecia com la base 6-31G proporciona uns resultats molt similars a la TZV sota el nivell de teoria MP2. Així la 6-31G pot resultar adient per realitzar la dinàmica al ser menys costosa computacionalment que la TZV. D'altra banda revisant la reactivitat mostrada experimentalment (Figura 27) convé simular les trajectòries a energies de col·lisió superiors a les del cas del sodi. Aquestes energies de col·lisió elevades induiran que la trajectòria transcorri en un període de temps inferior degut a la major velocitat relativa entre els fragments involucrats a la col·lisió. Per aquest motiu es decideix emprar el

nivell MP2 (amb correlació només als electrons de valència) sota la base 6-31G a una energia de col·lisió de 5 eV. El temps de CPU requerit per completar la simulació d'una trajectòria resulta similar al necessari pel cas del sodi amb nivell de teoria DFT (al voltant d'un dia per una trajectòria reactiva). En conseqüència s'opta per prendre finalment el nivell MP2 amb la base 6-31G per simular les trajectòries d'aquest sistema. Amb les característiques descrites el temps requerit de càlcul per a cada trajectòria resulta similar al cas del sodi.

4.2.4.2. Paràmetres d'entrada

A continuació cal optimitzar els paràmetres d'entrada per a la dinàmica directa sobre el sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$ amb la finalitat de minimitzar el temps de càlcul de CPU però mantenint constant l'energia total i el moment angular total del sistema. S'opta per escollir com a energies de col·lisió 5.0, 7.5 i 10.0 eV a fi de comparar els resultats amb els valors obtinguts experimentalment. Així, degut a l'augment de l'energia de col·lisió respecte el cas del catió sodi, es pren una distància inicial entre els fragments de 20 Å per les tres energies escollides assegurant una interacció inicial menyspreable. L'elevada energia de col·lisió minimitzarà notablement el temps de CPU malgrat l'increment la distància inicial. En relació al paràmetre de freqüència d'actualització de la Hessiana prèviament explicat s'optimitza en un valor de 8. En el que respecta a la temperatura de simulació de la dinàmica, novament es pren 300 K com a temperatura de treball propera a la del laboratori per a fer la simulació el més fidel possible. Pel que fa a la distància interatòmica on es considera finalitzada la reacció, anàlogament al cas del sodi, s'escull les distàncies C(central)-Cl i C(central)-K i es fixa a una llargada màxima de 20 Å indicadora de la finalització de la trajectòria. Es pren una distància superior al cas del sodi per l'increment de l'energia de col·lisió degut a la formació dels fragments amb velocitats relatives superiors necessitant d'una major distància per a apreciar la formació d'una geometria estable de productes. El següent paràmetre a optimitzar és el pas d'integració. Es recorda que aquest pas de temps per tal de ser òptim necessita ser el més gran possible, però aconseguint mantenir constants l'energia total i el moment angular total del sistema. Així, els temps de pas d'integració escollit és 0.1 fs per l'energia de col·lisió de 5.0 eV i 0.05 fs per les energies de 7.5 i 10.0 eV. Per aquestes dues darreres energies es disminueix aquest paràmetre, degut a les dificultats mostrades pel sistema de mantenir l'energia total constant. Aquest fet es justifica per la diferència de l'energia de col·lisió emprada. Per energies de col·lisió elevades es provoca una evolució més veloç del sistema havent d'emprar un pas d'integració més curt. Pel que fa al temps màxim de simulació, en el qual la trajectòria finalitzarà independentment de la superació o no de les distàncies interatòmiques màximes introduïdes, resulta de 4000 fs pel cas de l'energia de col·lisió a 5.0 eV i 2000 fs per el cas de les energies a 7.5 i 10.0 eV. Finalment l'últim paràmetre necessari d'optimitzar és el paràmetre d'impacte màxim. Els valors optimitzats són 3.0 Å, 2.0 Å i 1.5 Å per a les energies de col·lisió de 5.0, 7.5, i 10.0 eV respectivament. Amb l'elecció d'aquests paràmetres, i al igual que en els cas anterior de sodi, es calculen un nombre de trajectòries suficient per confeccionar una estadística que proporcioni la reactivitat i la

secció eficaç com a funció de l'energia de col·lisió per finalment comparar aquests valors amb els obtinguts per via experimental. D'altra banda, la dinàmica també permet observar els camins seguits pel sistema i relacionar-los amb la superfície d'energia potencial caracteritzada a la secció anterior.

4.2.4.3. Resultats de la Dinàmica Directa

Amb l'optimització d'aquests paràmetres es dona pas a la simulació de trajectòries en les condicions descrites. En aquest cas s'han calculat 2766 trajectòries, on 962 han estat simulades a una energia de col·lisió de 5.00 eV, 944 a 750 eV i 860 a 10.00 eV. Els resultats globals descrits es mostren a la taula 8.

Analitzant aquests resultats en termes relatius (en tant per cent) s'obtenen les reactivitats globals mostrades a la Figura 30 en forma de gràfic circular.

Taula 8 Ocurrences per a cada canal reactiu en funció de l'energia de col·lisió pel sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$. Les energies de col·lisió es mostren en eV.

Energia de col·lisió	5.00	7.50	10.00	Total
No reactiva	938	860	690	2488
Reacció (1-K)	8	18	46	72
Reacció (2-K)	10	35	81	126
Reacció (3-K)	6	31	43	80
Total Reactives	24	84	170	278
Trajectòries Totals	962	944	860	2766

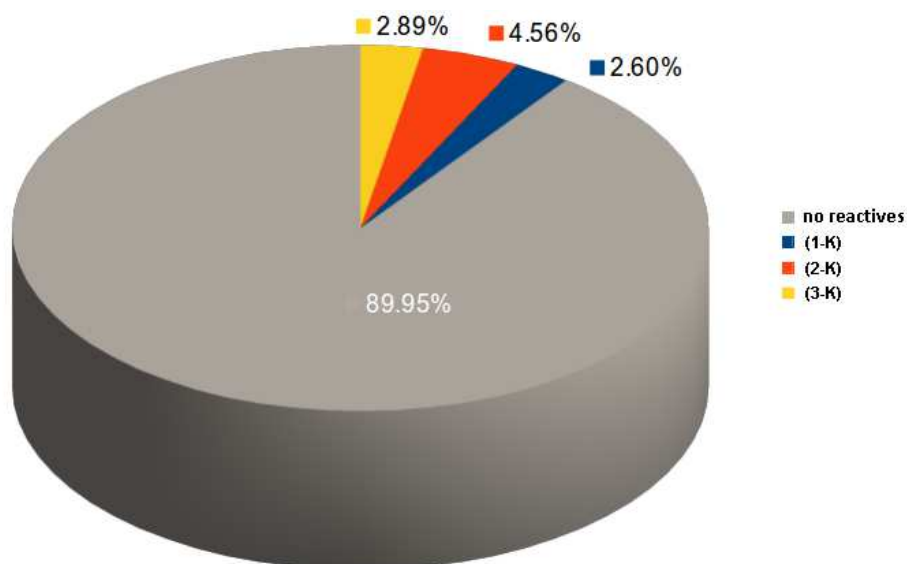


FIGURA 30 Representació circular de la probabilitat de reacció per a cada canal de sortida a tot l'interval d'energies simulat pel sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$. El percentatge ha estat calculat fent servir els valors de la taula 8.

Novament, com s'observava pel cas del sodi, la immensa majoria de col·lisions resulten no reactives (90.31 %) i la resta de canals reactius mostren probabilitats inferiors al 5% (2.50 %, 4.39 % i 2.79 % per a les reaccions (1-K), (2-K) i (3-K) respectivament). En

comparació amb el sistema del sodi, s'observen uns valors de reactivitat lleugerament inferiors, fet en concordança amb la reactivitat experimental observada a la secció 4.2.1. En aquest cas, a diferència del cas del sodi (on es mostraven probabilitats de reacció), es representen els valors de la secció eficaç reactiva per a cada canal en funció de l'energia utilitzant l'equació [3.52]. Per a aquest cas, els valors del paràmetre d'impacte només oscil·len entre 3 i 1.5 Å provocant que la secció eficaç no depengui essencialment de la variació d'aquesta magnitud obtenint-se uns resultats, a priori, més dependents de la probabilitat de reacció. Aquests resultats es mostren a la Figura 31.

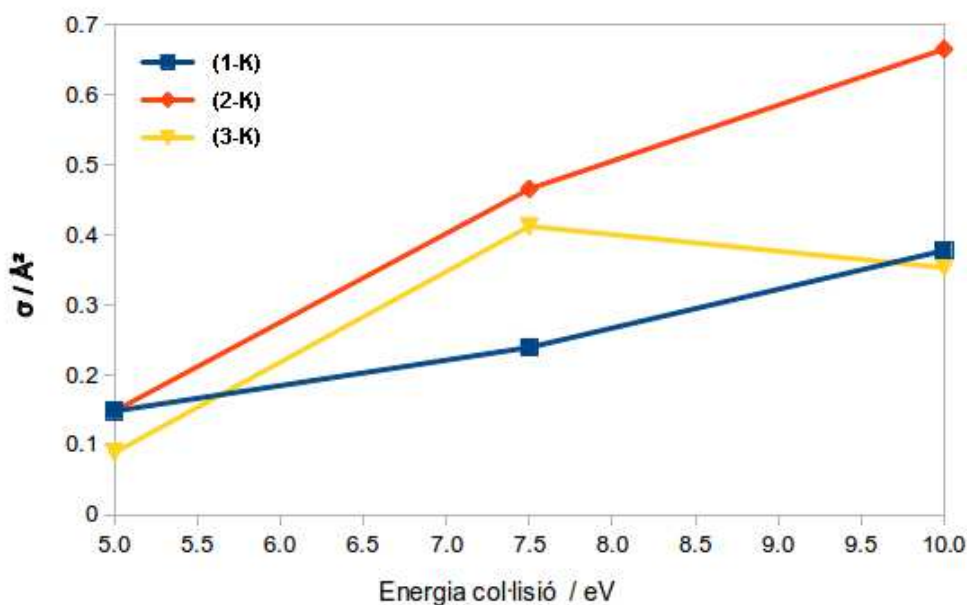


FIGURA 31 Secció eficaç reactiva en funció de l'energia de col·lisió obtinguda teòricament mitjançant dinàmica directa del sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$

Observant aquesta darrera figura, la detecció dels productes de les reaccions (1-K) i (2-K) amb uns valors de la secció eficaç propers als de la reacció (3-K) resulta estranya considerant que experimentalment (1-K) i (2-K) no s'han quantificat. L'observació de les animacions de les col·lisions revela que a aquestes energies l'ió de potassi no queda capturat ni pel fragment C_3H_6 ni per l'HCl. Així, la reacció produïda resulta:



S'observa l'ió de potassi actuant com a catalitzador induint el trencament de la molècula inicial de C_3H_7Cl en els dos fragments indicats quedant el K^+ inalterat i mantenint la seva càrrega. Aquest comportament no havia estat previst en l'esquema de classificació de les trajectòries reactives. El programa etiquetava de manera automàtica com a ocurrences del canal (1-K) aquelles en les que l'ió de potassi, malgrat no trobar-se enllaçat, presentava una distància menor al fragment C_3H_6 que al HCl en el moment de la finalització de la simulació. Per contra, s'etiquetava com a ocurrencia de la (2-K) per una major proximitat de l'ió de potassi al fragment HCl que al C_3H_6 . No obstant i degut a la naturalesa d'aquest procés, el més adient resulta sumar les contribucions

d'ambdues reaccions, etiquetar-les com a reacció (1.5-K) i tornar a confeccionar l'anterior representació a la Figura 32.

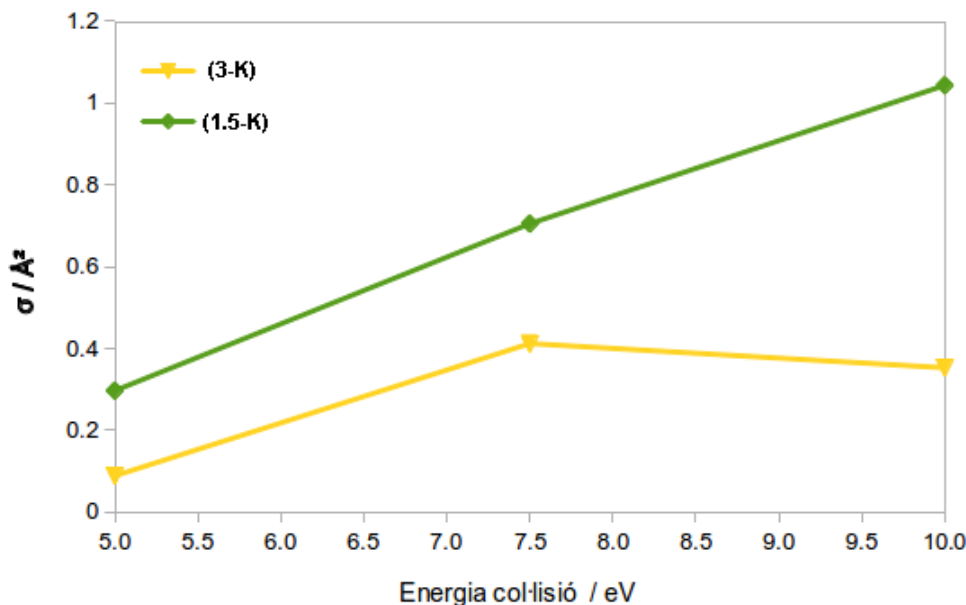


FIGURA 32 Secció eficaç reactiva en funció de l'energia de col·lisió obtinguda teòricament mitjançant dinàmica directa del sistema $[K - iso - C_3H_7Cl]^+$ per a la reacció (3-K) i la (1.5-K) (suma de la (1-K) i la (2-K)).

A la Figura 32 s'observa una tendència creixent de la secció eficaç de la reacció (1.5-K) a mesura que augmenta l'energia de col·lisió, comportament coherent considerar que es tracta d'una fragmentació en la qual no es formen nous enllaços. Malauradament la reacció (1.5-K) no es pot detectar emprant el dispositiu experimental degut que l'ió resultat del procés resulta el mateix que l'incident, el K^+ , essent impossible la seva diferenciació d'una col·lisió no reactiva. D'altra banda, la reacció (3-K) mostra un màxim de reactivitat a 7.5 eV amb un valor d'aproximadament 0.4 \AA^2 mentre que experimentalment el màxim es situa entre 6 i 7 eV (Figura 27). S'obté així un comportament comparable amb el resultat teòric malgrat haver-hi un ordre de magnitud de diferència entre la mesura experimental (5 \AA^2) i el càlcul teòric (0.4 \AA^2). D'altra banda no s'ha observat la formació dels productes corresponents a la reacció (4). Degut que la reacció (4) és una descomposició posterior del fragment $C_3H_7^+$, aquesta espècie necessita més temps de simulació per assolir la dissociació en $C_2H_3^+$ i CH_4 . Amb els paràmetres entrats al programa Venus/NWChem resulta improbable observar aquest procés.

Per tal de valorar la precisió d'aquests resultats, d'igual manera com s'ha realitzat en el cas del sodi, a la Figura 33 es representa l'evolució de la desviació estàndard relativa (equació [3.56]), expressada en percentatge, en funció del nombre de trajectòries simulades

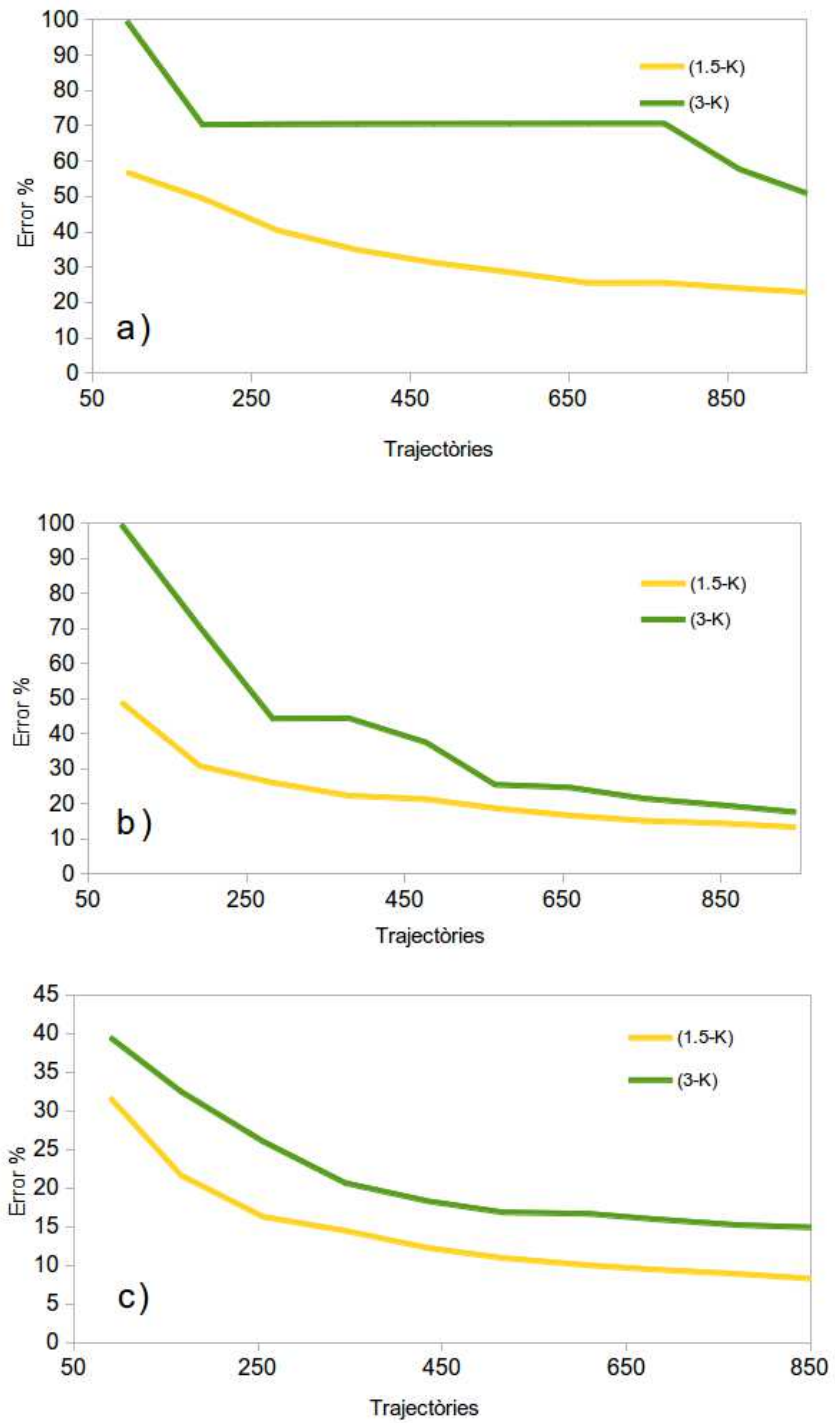


FIGURA 33 Desviació estàndard relativa en funció del nombre de trajectòries simulades corresponents a tres valors d'energia de col·lisió: 5.0(a), 7.5(b) i 10.0(c) eV.

En termes generals s'aprecia la disminució de l'error a mesura que el nombre de trajectòries simulades és incrementat. No obstant, en el cas de l'energia de 5.0 eV (Figura 33(a)) la reactivitat resulta molt baixa (només hi ha 22 trajectòries reactives (Taula 8) i els errors es mantenen elevats malgrat augmentar el nombre de trajectòries al voltant del 45% pel canal (3-K) i del 25 % pel (1.5-K). D'altra banda, pel que respecta a les energies de 7.5 (Figura 33 b)) i 10.0 eV (Figura 33 c)) la reactivitat obtinguda és clarament superior (84 i 170 trajectòries reactives respectivament, (taula 8)). S'obtenen desviacions estàndard relatives inferiors al 30 % per 7.5 eV i al 20 % a 10 eV per als canals reactius amb una evident tendència a un comportament asimptòtic per ambdós casos. Així, els valors obtinguts per les energies de 7.5 i 10.0 eV es poden considerar fiables mentre que els corresponents a 5.0 eV resulten qüestionables.

4.2.4.4. Anàlisi del camí de reacció.

Amb el mateix procediment emprat realitzat pel cas del sistema del sodi, s'han visualitzat diverses animacions de les trajectòries computades amb l'objectiu d'observar el mecanisme de reacció. Es pretén observar la possibilitat de que el sistema evolucioni pel camí de mínima energia previst pels punts estacionaris dels càlculs *ab initio* de la SEP, o pel contrari, segueixi algun altre camí no intrínsec. Així, observant diverses animacions de les trajectòries etiquetades com a reacció (1-K) s'identifica un mecanisme tipus mostrat a la Figura 34 corresponent a una col·lisió a 5 eV.

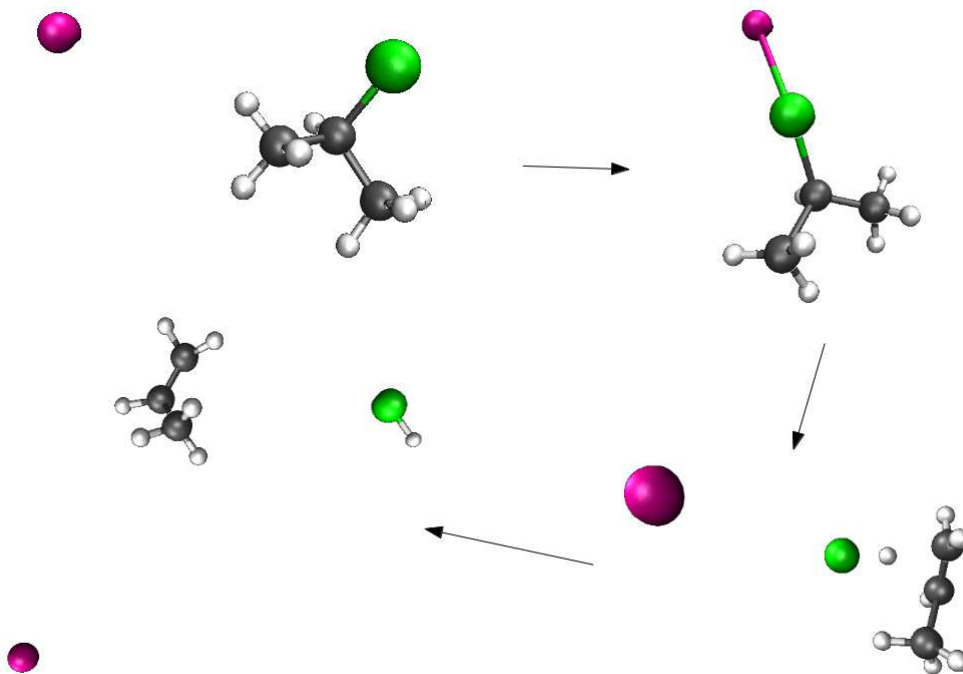


FIGURA 34 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (1-K).

Tal com s'observa, en un primer pas el K^+ s'aproxima al fragment C_3H_7Cl per evolucionar a una estructura propera al primer intermedi M1 seguint un comportament similar al mostrat pel sistema del sodi. No obstant, i degut que per aquest sistema les energies de col·lisió són 5 eV o superiors, el K^+ té massa energia cinètica com per quedar capturat per l'àtom de Cl. Amb la col·lisió excita vibracionalment la molècula de C_3H_7Cl , induint la seva reacció a $C_3H_6 + HCl$ i quedant el K^+ allunyat d'aquests dos fragments. Com s'ha indicat prèviament, el programa assigna com a tal degut que l'àtom de potassi es troba més proper al fragment C_3H_6 que al HCl malgrat que tots tres fragments mostren una clara tendència a separar-se. Així aquesta trajectòria correspondria a la reacció (1.5-K) introduïda recentment, on el K^+ actua com a catalitzador al recuperar-se el mateix ió de partida. Com s'ha comentat, aquest tipus de procés no es detectable experimentalment a la màquina RF-GIB degut que en la mesura de la massa corresponent al ió de sortida, el K^+ , aquesta és etiquetada com a trajectòria no reactiva. En conseqüència, tenint en compte el model i tal com s'ha previst abans, cal visualitzar les trajectòries etiquetades com a reacció (2-K) per observar la possibilitat d'evolucionar mitjançant un mecanisme similar. A la Figura 35 es mostra la imatge final de una col·lisió classificada com a canal (2-K).



FIGURA 35 Imatge final d'una trajectòria etiquetada com a reacció (2-K). Segueix un mecanisme de reacció similar a la de la reacció (1-K) mostrada a la Figura 34 diferenciada en la ubicació del K^+ quedant més proper al HCl que al C_3H_6 .

Tal com es preveia, les trajectòries etiquetades com a reacció (2-K) segueixen un mecanisme de reacció similar a les etiquetades com a reacció (1-K) amb la diferència de la imatge final on el K^+ s'ubica a una distància més curta del fragment HCl que del C_3H_6 tal com mostra la Figura 35, i per tant, aquesta ha de ser també identificada com a reacció (1.5-K) corroborant la hipòtesis formulada a la Figura 32. Finalment, en el que respecta a la reacció (3-K) el mecanisme predit mostra un camí de reacció més simple i directe que pels altres canals i, per tant, més probable d'obtenir tal com es mostra en la Figura 36.

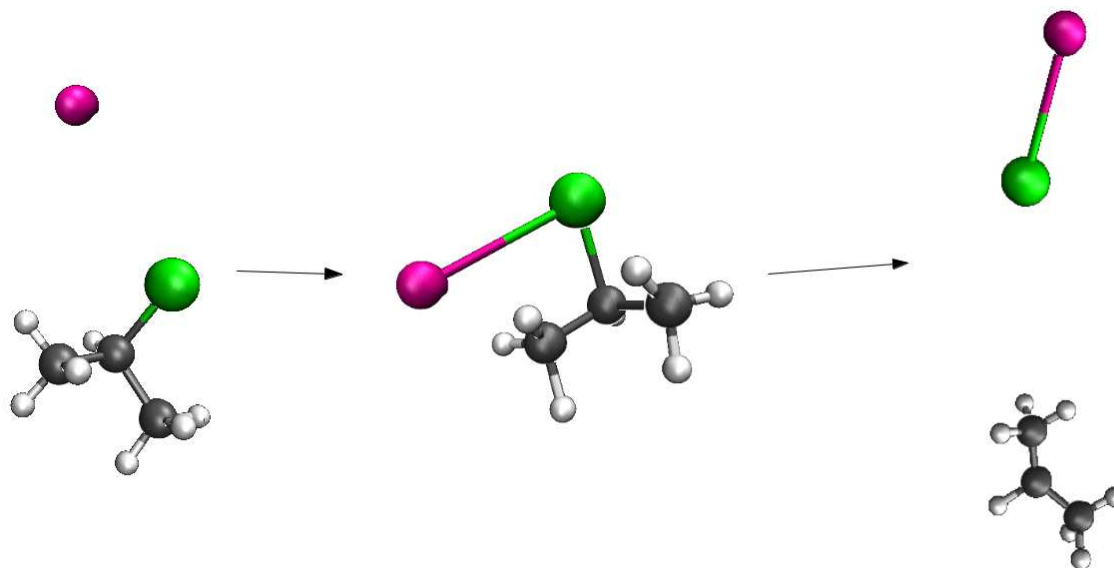


FIGURA 36 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (3-K).

Com s'observa en la figura, el mecanisme de reacció coincideix amb el proposat prèviament en el càlcul de la superfície d'energia potencial mostrat la Figura 28. En una primera etapa el sistema assoleix el pou d'energia potencial identificat com a intermedi M1. En el següent i darrer pas l'adducte format es fragmenta en els corresponents productes de reacció seguint una dissociació típica. Per aquest procés s'observa, en essència, el mateix mecanisme caracteritzat pel cas del sodi en la reacció (3-Na) i mostrat a la Figura 20.

4.2.4.5. Distribució energètica

Continuant amb el patró establert en el sistema del sodi i amb l'objectiu d'obtenir més informació sobre els mecanismes de reacció observats, es calculen les distribucions d'energies de rotació i vibració per als fragments obtinguts en cada canal. Degut a la incursió del nou canal (1.5-K) i l'absència dels canals (1-K) i el (2-K), els fragments dels quals s'ha analitzat el contingut energètic són el C_3H_6 i l' HCl conjuntament amb els productes del (3-K); $C_3H_7^+$ i el KCl . Aquests es representen a continuació per a cada fragment per tractar d'establir un comportament dominant en el mecanisme de reacció.

Tal com s'observa, s'han obtingut energies rotacionals de fins a 50 kcal/mol per a tots els fragments excepte pel KCl (on el màxim ha estat de 25 kcal/mol). El comportament mostrat segueix la mateixa tendència mostrada pel cas del sodi, on es poblen preferiblement els nivells rotacionals d'energia més baixa i les poblacions van disminuint a mesura que l'energia rotacional augmenta. Pel que fa a la dependència amb l'energia d'impacte, s'observa una lleugera tendència a incrementar la població dels nivells rotacionals més excitats en augmentar l'energia de col·lisió. Aquest fet és esperat al produir-se un augment de l'energia total del sistema, però sense resultar especialment determinant.

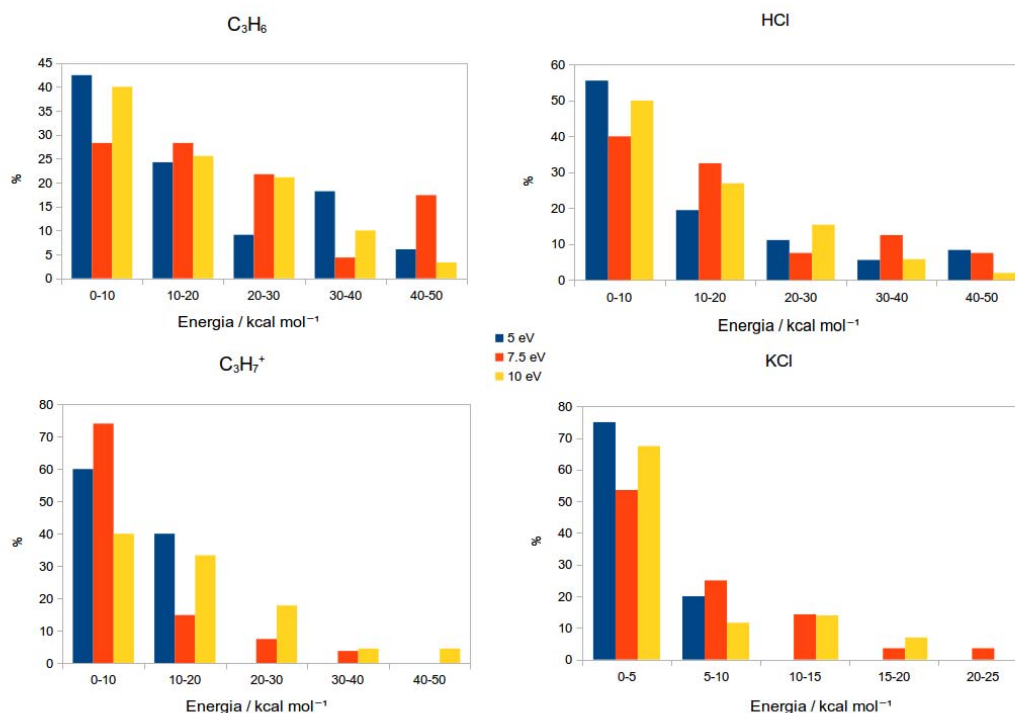


FIGURA 37 Distribució de població en funció de l'energia rotacional per a cada fragment a les diferents energies de col·lisió emprades.

En relació a l'energia vibracional, la distribució de la població dels fragments obtinguts es mostra a la Figura 38. Tal com s'observa, les energies vibracionals dels fragments produïts poden arribar fins a les 150 kcal/mol excepte pels cas del $C_3H_7^+$ on s'arriba als 300 kcal/mol. En línies generals s'observen unes energies vibracionals amb tendència a mantenir-se a valors baixos i, a diferència de la distribució rotacional, resulten més sensibles a l'augment de l'energia de col·lisió augmentant notablement les poblacions a energies vibracionals més altes, especialment pels fragments de la reacció (3-K). D'altra banda, com s'observava pel cas de la distribució rotacional, la reactivitat a 5 eV d'energia de col·lisió resulta clarament escassa i el comportament aquí mostrat només ha de ser considerat com a merament orientatiu. Abans de continuar s'ha de recordar la possibilitat d'obtenció de trajectòries amb una energia vibracional inferior al ZPE com en el cas del sodi, especialment a energies de col·lisió baixes. No obstant, degut a la utilització d'energies de col·lisió altes, les trajectòries reactives amb una energia per sota del ZPE han resultat escasses i no s'aprecia diferència al aplicar la correcció de la secció eficaç reactiva a la dependència mostrada a les Figures 31 i 32.

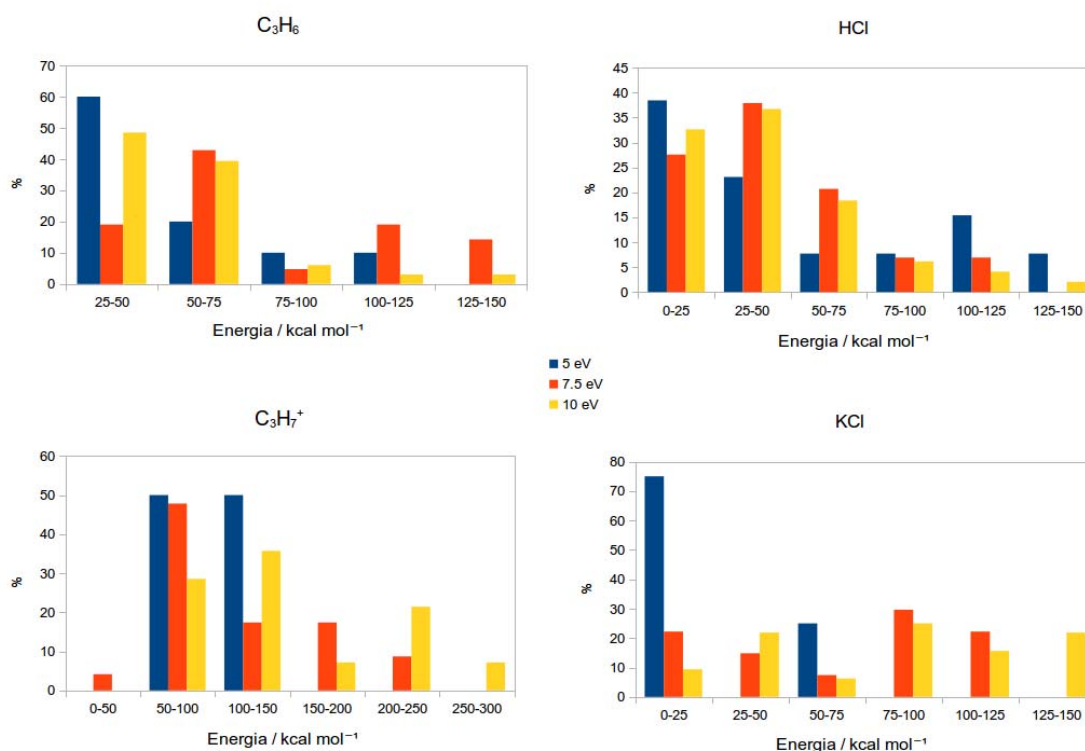


FIGURA 38 Distribució de població en funció de l'energia vibracional per a cada fragment a les energies de col·lisió simulades. Novament cal tenir en compte que la reactivitat obtinguda a l'energia de col·lisió de 5 eV resulta molt baixa i les distribucions que indiquen han de ser considerades de forma orientativa similarment a la figura anterior.

4.2.4.6. Angles de dispersió

Per tal de conèixer més en relació al mecanisme de reacció es consideren els angles de sortida dels fragments produïts respecte el vector velocitat inicial. La finalitat és etiquetar les reaccions com a *backward*, o bé, *forward* depenent del predomini dels angles majors de 90° o els menors respectivament tal com es va classificar en el cas del sistema del sodi. L'estadística de l'angle calculat entre el vector velocitat inicial i els fragments produïts es mostra a la Figura 39. Cal comentar que, novament, els valors obtinguts a 5 eV es basen en poques trajectòries i per tan s'han de considerar orientatius.

La figura mostra els percentatge de trajectòries obtingudes a cada interval de 20 graus i energia de col·lisió. Pel fet que el canal (1.5-K) dissocia en 3 fragments com a productes mentre que el (3-K) en produeix 2, resulta més adient analitzar cada canal per separat. Així, en referència al canal (1.5-K) s'observa el predomini d'angles al voltant de 90° tant pel fragment HCl com el C₃H₆ independentment de l'energia mentre que el K⁺ tendeix a angles obtusos accentuant aquest comportament amb l'augment de l'energia de col·lisió. Els resultats, per tant, classifiquen la reacció en *backward* per l'ió alcalí. Finalment en el que respecta a la reacció (3-K), hi ha majoria de reaccions que presenten un angle de dispersió entre 100 i 140 graus (ignorant la corba blava

corresponent a la col·lisió a 5 eV) i, per tant, mostrant una lleugera tendència a una distribució *forward* en la reacció.

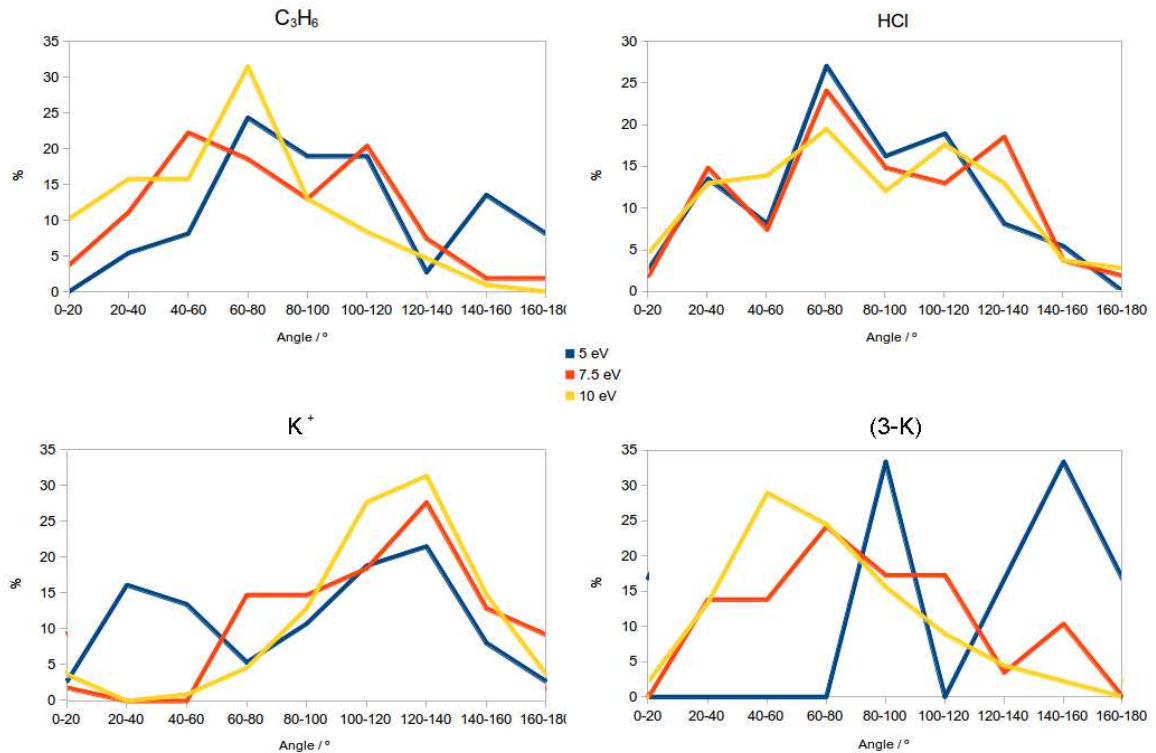


FIGURA 39 Distribució angular per a les reaccions (1.5-K), i (3-K). Els valors s'obtenen calculant l'angle entre el vector velocitat inicial i el vector velocitat final entre els fragments involucrats.

Com a informació complementària, els 3 fragments finals produïts pel cas del canal (1.5-K) permeten calcular els angles entre ells i ajuden a definir el camí de reacció. Així, aquests resultats es mostren a la Figura 40.

S'observa que els parells C_3H_6-K i $HCl-K$ tendeixen a angles obtusos i aquest comportament s'accentua a mesura que augmenta l'energia de col·lisió, mentre que el parell C_3H_6-HCl tendeix a disminuir l'angle dels seus dos vectors velocitat finals amb l'augment d'energia. Això suggereix, en acord com s'ha comentat prèviament, una tendència *backward* pel K^+ on els altres dos fragments tendeixen a allunyar-se del centre de masses global amb angles més tancats a mesura que augmenta l'energia de col·lisió tal com s'observa a la Figura 41. Per contra, el canal (3-K) revela una tendència *forward* (s'ignoren les trajectòries a 5 eV per resultar escasses) on el K^+ capta l'àtom de Cl i tendeix a seguir una direcció i sentit semblant a l'indicat en la Figura 42. Aquest caràcter *forward* es potencia en augmentar l'energia de col·lisió.

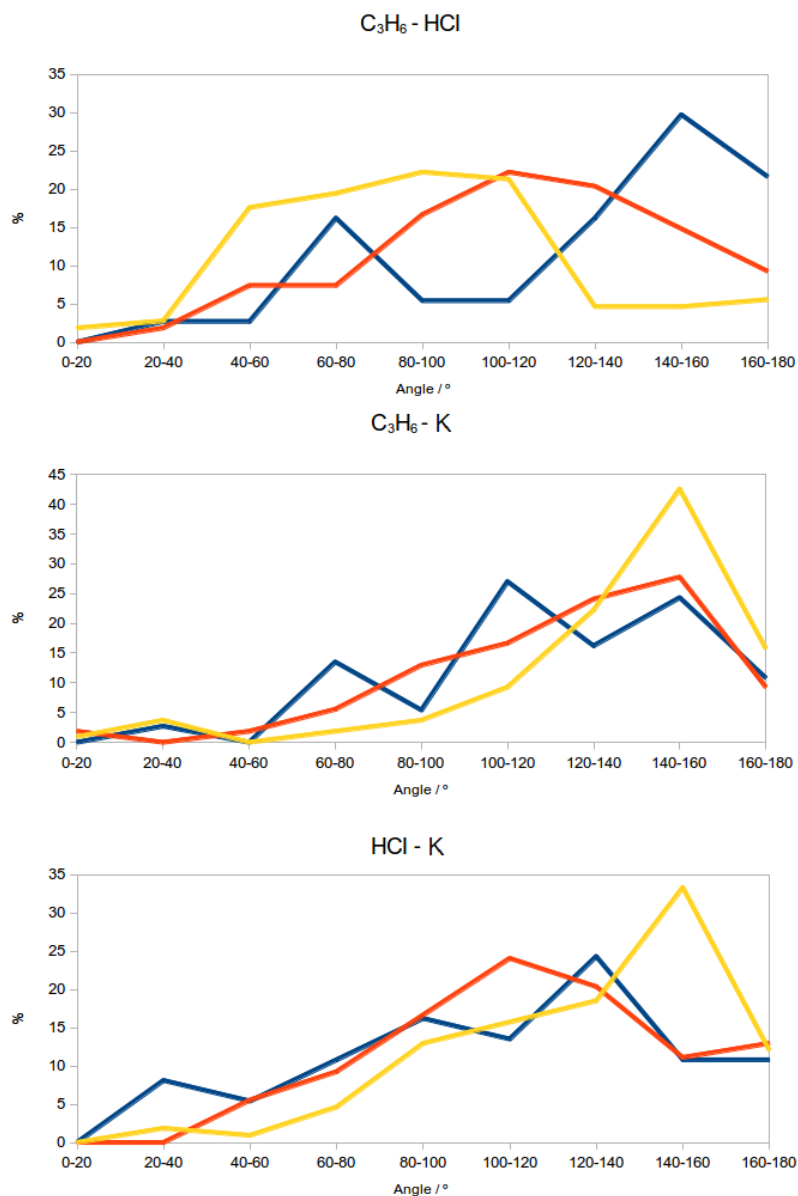


FIGURA 40 Distribució angular per als fragments produïts a la reacció (1.5-K). Els valors s'obtenen calculant l'angle entre els vectors velocitat final entre cada parell.

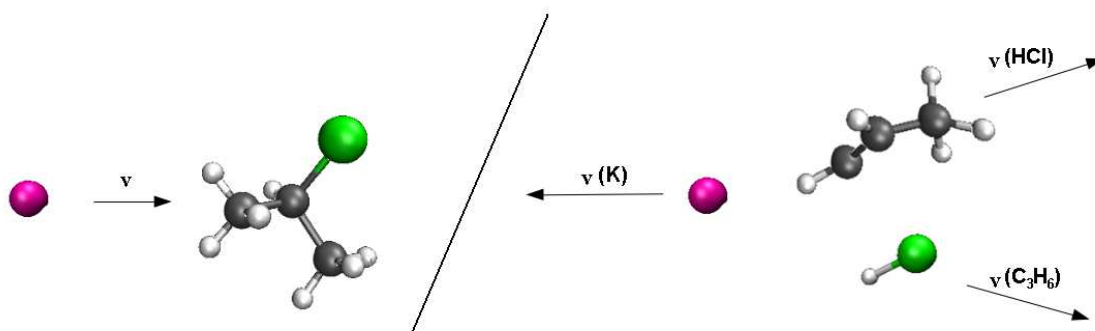


FIGURA 41 Mecanisme esquemàtic seguit per la reacció (1.5-K). L'ió K^+ provoca la dissociació del fragment HCl del C_3H_7Cl inicial i torna per un camí semblant a l'inici de la col·lisió seguint un mode *backward*.

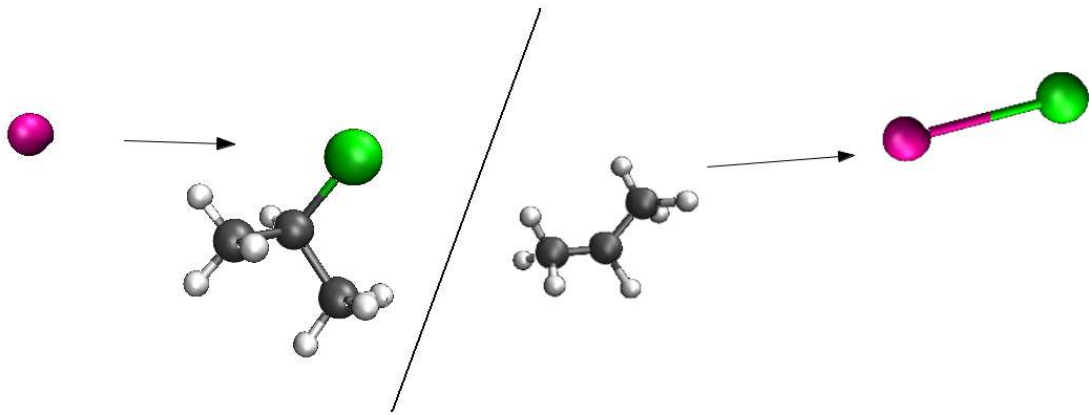


FIGURA 42 Mecanisme esquemàtic seguit per la reacció (3-K). L'ió de potassi capta i arrossega amb si mateix l'àtom de Cl seguint una direcció i sentit similar respecte el vector velocitat inicial.

4.2.4.7. Paràmetre d'impacte final

Per acabar aquesta secció d'anàlisi de trajectòries i el seu mecanisme mostrat, es mesura el paràmetre d'impacte de sortida de les reaccions (1.5-K) (paràmetres d'impacte final entre cadascun dels tres parells), i (3-K). Els resultats s'indiquen a la Figura 43.

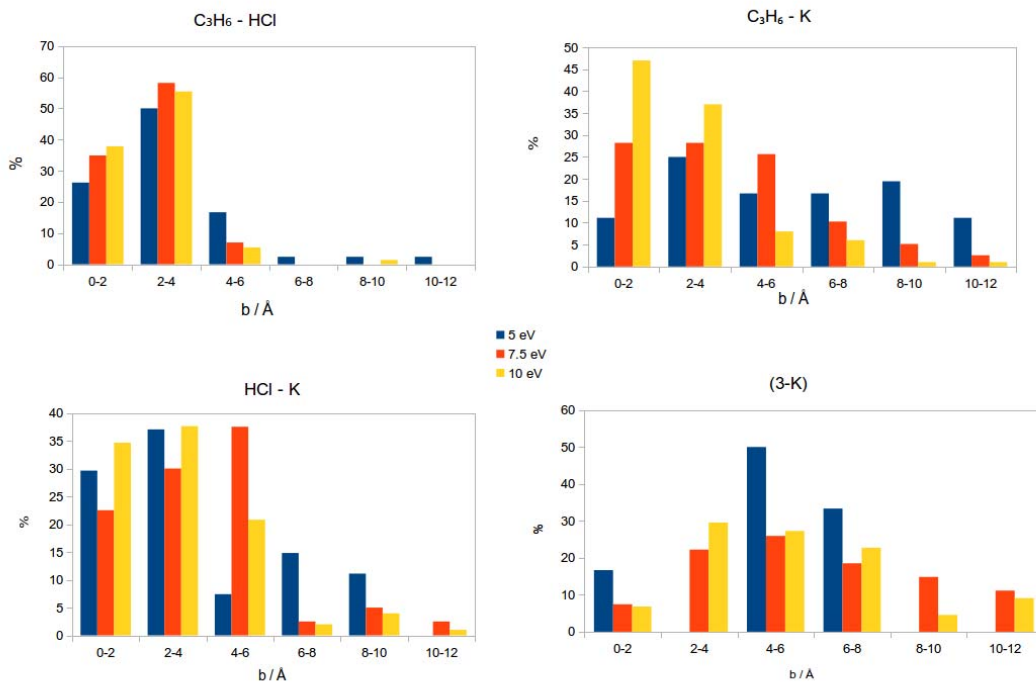


FIGURA 43 Percentatge de població en funció del paràmetre d'impacte de sortida per a les reaccions (1.5-K) (per parells) i (3-K) a cada energia de col·lisió.

Per a la reacció (1.5K) s'observa com el parell C_3H_6-HCl mostra, majoritàriament, valors inferiors als 4 Å mentre que pels altres dos, C_3H_6-K i $HCl-K$, s'observa una distribució més homogènia. Aquests resultats es troben en concordança amb les hipòtesis anterior en els quals el parell C_3H_6-HCl presenta més tendència a dissociar amb unes velocitats properes en direcció i sentit mentre que el K^+ s'allunya en sentit oposat als altres dos. En relació al canal (3-K) s'observa un valor màxim de població al voltant de 4–6 per a 5 i 7.5 eV i a 2–4 per a 10 eV. Aquests valors són similars al obtinguts pel cas del sodi visibles a la Figura 25 i es poden justificar pels mateixos motius geomètrics.

4.2.4. Anàlisi RRKM

Per tal d'aprofundir més exhaustivament en el sistema i complementar els resultats obtinguts per la dinàmica i seguint el procediment emprat pel cas de la reacció amb sodi, s'ha realitzat un estudi RRKM. Amb l'objectiu de realitzar la comparació amb l'estudi experimental i amb la dinàmica, es calculen les constants cinètiques per energies internes compreses entre 1 i 12 eV (en intervals d'1 eV). Per al procés complet, al igual que pel sodi, és necessari calcular fins a 8 constants de velocitat: M1 a reactius, M1 a (3-K), M1 a M2, M2 a M1, M2 a M3, M3 a M2, M3 a (1-K) i M3 a (2-K). Novament, totes presenten factor de simetria $\sigma = 1$, excepte la constant M1 a M2 on $\sigma = 6$ degut a la possibilitat del clor d'enllaçar amb qualsevol dels 6 hidrògens (Figura 44 a)). Així, utilitzant el mètode Kinetic Monte Carlo¹⁰⁴ i novament partint des d'una població de 10000 molècules situades a l'intermedi M1, es permet evolucionar el sistema entre cadascun dels mínims implicats fins assolir algun canal de sortida o el de reactius. El resultats obtinguts pel percentatge de població per a cada canal en funció de l'energia interna de l'adducte M1 es visualitzen a la Figura 44b).

Similarment al cas del sodi, a mesura que augmenta l'energia, la reactivitat del sistema s'incrementa fins obtenir un màxim asimptòtic. Així, la producció notable de les reaccions (1-K) i (2-K) s'inicia al voltant d'1 eV fins assolir els seus màxims a unes poblacions de 25 i 80 % respectivament mentre que la reacció (3-K) no supera el 4 % de població. Novament, com en el cas del sodi, s'obté una reactivitat superior per la segona deshidrohalogenació ($C_3H_6 + HClK^+$) davant la primera ($C_3H_6K^+ + HCl$) malgrat que el requeriment energètic resulta pràcticament el mateix (Figura 28) confirmant les similituds entre aquesta SEP i la del sodi. Aquest fet confirma la dificultat geomètrica del mecanisme presentat per la primera deshidrohalogenació dificultant la seva obtenció. L'energia d'inici d'obtenció de productes de les reaccions es troba en concordança amb l'observat a la Figura 28 on es necessita superar una barrera de 0.67 eV per evolucionar a reactius. Per aquest motiu la reactivitat comença a resultar notable a partir d'1 eV.

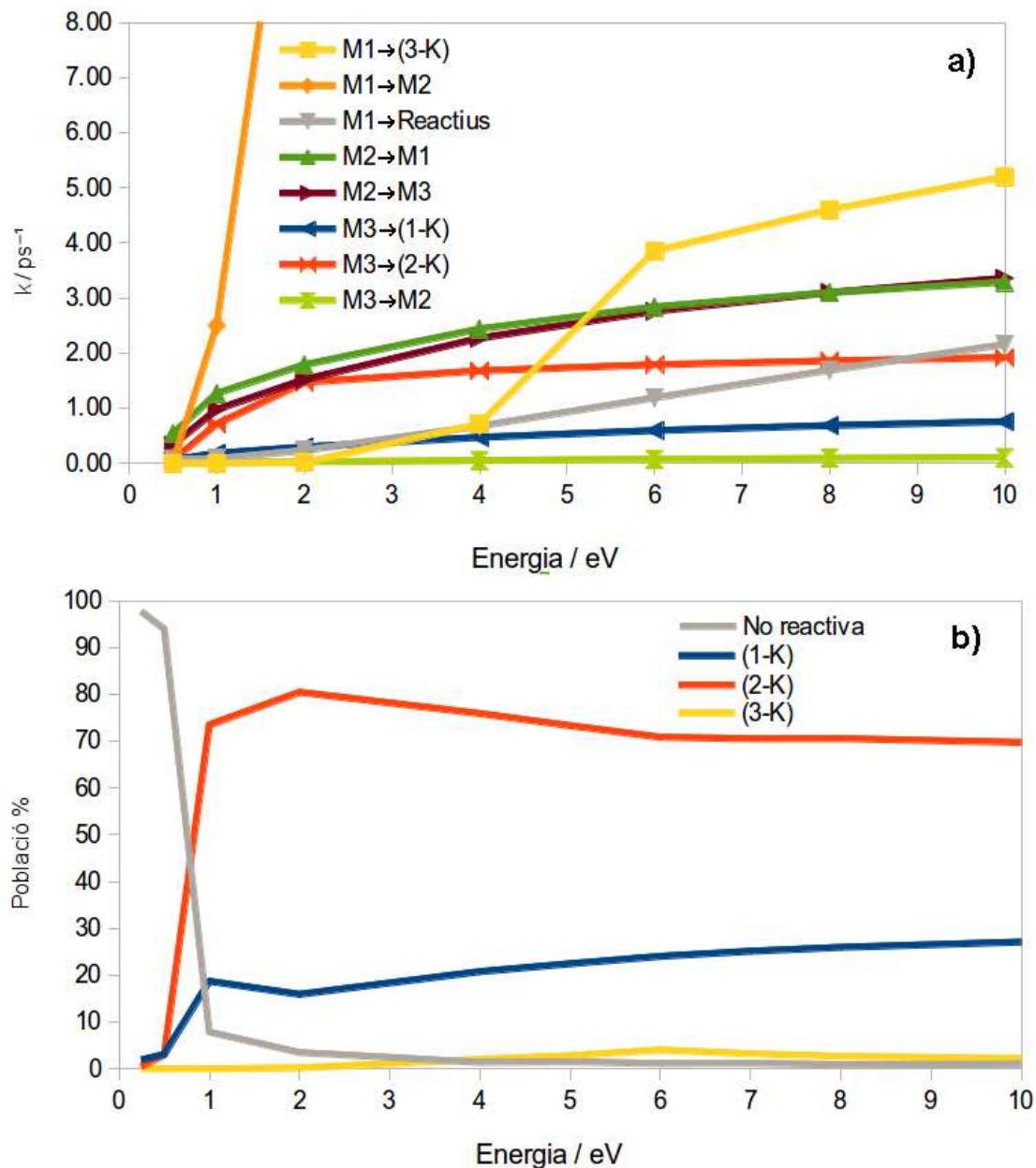


FIGURA 44 a) Dependència de les constants de velocitat obtingudes mitjançant RRKM en funció de l'energia interna. b) Percentatge de població final en funció de l'energia interna de l'adducte M1, mitjançant simulacions per Kinetic Monte Carlo.

En relació a la reacció (3-K), el motiu de la seva baixa reactivitat pot provenir de l'alta diferència energètica (3.09 eV) en comparació als de les reaccions (1-K) i (2-K), on la barrera de 0.67 eV és més favorable. No obstant, la reacció (3-K) resulta la més reactiva experimentalment (Figura 27) de les estudiades teòricament, fet en discrepància amb els resultats obtinguts mitjançant aquest anàlisi RRKM. El motiu d'aquest canvi de comportament podria explicar-se per l'estat inicial en el qual s'inicia l'experiment i la dinàmica vers l'estudi RRKM. Tant per l'experiment com per la dinàmica els fragments

inicials es troben a una distància suficientment gran com per a evitar interacció per a continuació impactar donant pas al procés de reacció mentre que l'estudi RRKM parteix de l'adducte M1 estabilitzat, iniciant el procés químic a partir de la seva energia interna. El fet d'impactar pot provocar una influència directa sobre el mode normal de vibració associat a la reacció de dissociació del KCl, especialment a altes energies, essent aquesta més probable que l'excitació uniforme dels estats vibracionals de l'adducte M1.

4.2.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions

En aquest capítol s'han mostrat els resultats del segon sistema estudiat en aquesta tesi; el potassi. Aquest segon procés mostra diferències significatives respecte al primer cas estudiat, el sodi.

Així, experimentalment malgrat que qualitativament s'han detectat, ha estat impossible quantificar les reaccions de deshidrohalogenació [canals (1-K) i (2-K)], probablement per la producció majoritària del canal (1.5-K), mentre que els canals dissociatius (3-K), (4) i (5) han estat observats i quantificats (Figura 27). Novament, la reactivitat del canal relativa a la formació de l'adducte de col·lisió corresponent a la geometria M1 mostra el comportament típic de les reaccions sense barrera i ajustable a LGS similarmet al cas del sodi amb una reactivitat lleugerament inferior. Tanmateix, a diferència del procés amb sodi, la barrera de reacció novament marcada pel primer estat de transició (TS1) es troba situada a 0.67 eV per sobre de l'energia de reactius, unes tres vegades superior a la barrera del sodi. Aquest fet dificulta la reactivitat dels canals (1-K) i (2-K) essent extremadament petita i no podent ser representada en funció de l'energia. Respecte als canals dissociatius (3-K) i (4) s'ha mesurat una producció lleugerament inferior a la del sodi arribant als poc més de 5 \AA^2 en la secció eficaç pel fragment $C_3H_7^+$, però superior pel $C_2H_3^+$ al arribar als 6 \AA^2 aproximadament. A més, malgrat mostrar-se inferior en dos ordres de magnitud, s'ha pogut mesurar la secció eficaç del fragment $C_3H_5^+$ obtingut de la descomposició del $C_3H_7^+$. Cal pensar doncs que, degut a la superior massa del potassi, el sistema presenta més probabilitat d'excitar els modes normals de vibració associats al trencament d'aquests enllaços i originar més producció de $C_2H_3^+$ i la suficient de $C_3H_5^+$ com per ser quantificada. En relació als llandars mesurats s'aprecia com el fragment $C_3H_7^+$ inicia la seva detecció al voltant de 2.5 eV, valor molt similar al 2.55 eV del perfil energètic de la Figura 28 per aquest canal. El llandar pel $C_2H_3^+$ es situa aproximadament entorn als 3 eV. Tenint en compte que la seva entalpia de reacció és 2.31 eV partint des del $C_3H_7^+$, el llandar observat a l'experiment resulta molt inferior al valor esperat. Aquesta diferència energètica pot ser justificada considerant una eficient transferència d'energia cinètica a potencial per cada energia de col·lisió. Similarmet, el llandar del $C_3H_5^+$ situat a menys de 2 eV resulta molt més baix de l'esperat degut que l'entalpia d'aquesta reacció és d'1.5 eV partint del fragment $C_3H_7^+$ (a banda de que el llandar d'aquest fragment es situa entorn a 2.5 eV). Així, en absència de la SEP del $C_3H_7^+$ no és possible interpretar aquesta diferència energètica dels llandars entre els canals (3-K) i (5). Les dificultats per interpretar els

resultats de la reacció (5) poden venir donades per la topologia de la superfície al llarg de la coordenada de reacció o també trobar-se associades a una transferència d'energia entre els modes normals de vibració del $C_3H_7^+$ induint la reacció (5).

En el que respecta a la part teòrica, la dinàmica directa ha proporcionat uns resultats peculiars. En primer lloc, no es detecta la formació de l'adducte de col·lisió corresponent a la geometria M1. Les altes energies de col·lisió emprades en la simulació impossibiliten l'estabilització del sistema en el pou de potencial (Figura 30). Per altra banda, s'ha detectat una reactivitat considerable per a les deshidrohalogenacions (1-K) i (2-K) contràriament als resultats mostrats per l'experiment. No obstant, observant els mecanismes de les Figures 28 i 29 s'aprecia l'assoliment de la deshidrohalogenació, on el K^+ roman lliure sense enllaçar a cap fragment en la finalització de la simulació. És a dir, l'ió de potassi actua com a catalitzador: mitjançant la col·lisió s'excita la vibració dels enllaços i s'indueix la formació de $C_3H_6 + HCl$. La detecció teòrica d'aquest procés, no visible mitjançant l'aparell RF-GIB degut que el multiplicador d'electrons detecta la massa dels ions produïts, complementa la recerca experimental. No obstant, malgrat que la finalització de la trajectòria impedeix afirmar amb rotunditat la possibilitat d'enllaç per part de l'ió de potassi a un dels fragments, el més probable resulta romandre aïllat degut a l'allunyament progressiu observat als dos fragments restants. En relació al canal (3-K), aquest mostra un comportament qualitativament similar a l'experiment al augmentar la seva reactivitat fins a 7.5 eV (experimentalment el màxim es situa al voltant de 6 i 7 eV) dins de la limitació presentada al realitzar aquest anàlisi amb només tres punts d'energia de col·lisió calculats. Tanmateix, malgrat la considerable obtenció del fragment $C_3H_7^+$, el limitat temps de simulació no ha permès observar la dissociació d'aquesta molècula en $C_2H_3^+ + CH_4$ o inclús $C_3H_5^+ + H_2$ detectats experimentalment.

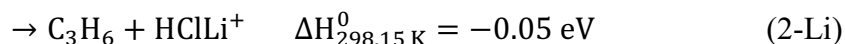
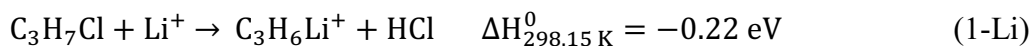
Respecte a l'estadística de les distribucions energètiques, s'observa com els fragments produïts es formen amb una energia rotacional preferentment baixa (Figura 37) com succeïa en el cas del sodi. Respecte a l'energia vibracional (Figura 38), tot i trobar-se més distribuïda que la rotacional, també s'observa una tendència a produir fragments amb baixa energia vibracional (excepte el fragment KCl amb energies vibracionals més repartides) a diferència del cas del sodi on els fragments es formaven amb certa excitació vibracional. Així, en aquest cas malgrat simular energies de col·lisió superiors, ni la rotació ni la vibració semblen absorbir aquesta energia essent assignada a la cinètica translacional dels fragments produïts. Pel que respecta als angles de dispersió, la reacció (1.5-K) produeix 3 fragments a diferència de la (3-K) i de les reaccions estudiades prèviament (cas del sodi). Així, per a la (1.5-K) ha calgut calcular 6 angles diferents: cadascun dels vectors velocitat final de cada un dels tres fragments respecte el velocitat inicial (Figura 39) i els angles entre els vectors velocitat final per a cada parell dels 3 fragments generats (Figura 40). Els resultats susciten un comportament *backward* pel K^+ i lleugerament *forward* pels altres dos fragments. Pel en relació a la reacció (3-K) s'observa una tendència a reacció tipus *backward* per a 5 eV d'energia de col·lisió (malgrat que no hi ha suficients trajectòries reactives per

assegurar-ho) i *forward* per a la resta, lleugerament per a 7.5 eV i clarament per a 10 eV. Finalment, per acabar amb la part de les distribucions estadístiques s'analitzen els resultats obtinguts pel paràmetre d'impacte final (Figura 43). Per a la reacció (1.5-K), on es produeixen 3 fragments, es mesuren els paràmetres d'impacte final per a cadascuna de les 3 combinacions de parelles. Així, s'observa com els valors màxims de població per la parella C_3H_6-HCl es situa entre 2 i 4 Å i sense pràcticament incidència més enllà de 6 Å. Per contra, les parelles C_3H_6-K i $HCl-K$ mostren valors més dispersos de població malgrat que la majoria es situen a paràmetres d'impacte baixos. Aquest comportament concorda amb la hipòtesi sobre tendència a dissociar-se seguint un direcció i sentit semblant per part de l' HCl i el C_3H_6 mentre el K^+ s'inclina a allunyar-se en sentit oposat. Pel que respecta al canal (3-K) s'observa homogeneïtat però amb una lleu tendència a presentar un paràmetre d'impacte al voltant de 4-6 Å la finalització de la reacció. Aquest valor es justifica per la distància del potassi al carboni central situat a 5.05 Å en la hipotètica formació de la geometria M1.

Finalment la secció conclou amb l'anàlisi de resultats obtinguts per part dels càlculs RRKM i la simulació KMC (figura 44). Les dues deshidrohalogenacions es mostren considerablement reactives mitjançant aquest model. Pel que respecta a la proporció de reactivitat entre el canal (1-K) i el (2-K), malgrat la similitud a l'observat en la dinàmica (considerant l'enllaç per part de l'ió de a un dels dos fragments dissociats a $t \rightarrow \infty$), no té sentit comparar els resultats entre sí. La dinàmica ha estat simulada a altes energies a les quals no s'observa la formació de l'adducte M1 (al menys durant un temps de vida quantificable), crucial per a dur terme el model RRKM-KMC que parteix precisament des d'aquest adducte. La discrepància amb els resultats experimentals ve donada pel fet que la producció de l'adducte M1 resulta molt baixa i, en conseqüència, l'obtenció de les reaccions (1-K) i (2-K) només és mesurable a nivells qualitius. Per contra, el canal (3-K) mostra una reactivitat extremadament baixa. Aquests resultats suggereixen que la reactivitat del canal (3-K) està directament lligada amb l'impacte per part del K^+ i que es veu afavorida a evolucionar a través d'un mecanisme no IRC. D'altra banda, l'RRKM també pot servir per estimar l'evolució dels adductes de col·lisió (M1) formats entre 0 i 4 eV experimentalment (Figura 27). Segons l'RRKM fins a 3 eV tornarien a reactius mentre que entre 3 i 4 eV es formaria una petita proporció (inferior al 10 %) d'ambdues deshidrohalogenacions. Aquesta interpretació justifica la detecció qualitativa de les reaccions (1-K) i (2-K) per la via experimental.

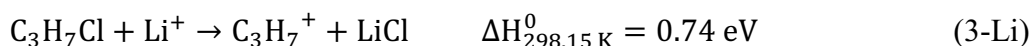
4.3. Sistema $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$

L'últim sistema del qual se'n presenten els resultats és el de la col·lisió d'isocloropropà amb l'ió liti. Seguint amb l'explicació donada al capítol 1, les reaccions de deshidrohalogenació en fase gas d'aquest procés en el seu estat fonamental estudiades són,



on les entalpies de reacció van ser estimades per Creasy i Farrar¹⁸. Els autors mostraven la proporció d'obtenció de cadascun d'aquests canals per a quatre energies de col·lisió compreses entre 0.60 i 1.60 eV mostrant que, sota d'1.4 eV, la formació de l'adducte $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$ és majoritària. També van mesurar la proporció entre les col·lisions reactives i no reactives a baixa energia i l'alçada de la barrera d'isomerització d'1.07 eV.

Tal com s'ha suggerit prèviament,^{17,18,89} les dinàmiques de les reaccions (1-Li) i (2-Li) estan controlades per interaccions ió-dipol que condueixen a la formació d'un complex de col·lisió situat en un pou de potencial⁸⁹ com a primera etapa del mecanisme. Aquest complex pot descompondre inelàsticament a reactius o, un cop sobrepassada la barrera de reacció, evolucionant a productes seguint el model d'una reacció unimolecular. En el darrer cas, el complex de col·lisió cau novament a un segon pou, proper als productes de les reaccions (1-Li) i (2-Li). No obstant, igualment als dos casos anteriors (sodi i potassi), existeix un altre camí de descomposició sempre que hi hagi suficient energia per a què es dugui a terme. Aquest és la descomposició del complex de col·lisió en la qual es formen l'halur de liti i el catió orgànic corresponent,



A més, a l'experiment s'ha observat l'aparició del fragment C_2H_3^+ provinent de la descomposició del propi C_3H_7^+ seguint la reacció (4) prèviament mostrada al capítol 1. Així, s'han detectat els productes de les reaccions (1-Li), (2-Li), (3-Li) i (4) sota condicions de col·lisions simples (o úniques). Les corresponents seccions eficaces han estat mesurades en funció de l'energia de col·lisió emprada.

Els autors de la Ref. 89 van proposar un mecanisme orientatiu del procés reactiu assumint que transcorre adiabàticament. Així, és necessari caracteritzar el perfil energètic de reacció per poder interpretar els resultats de forma qualitativa mitjançant càlculs *ab initio* del sistema en el seu singlet electrònic fonamental per correlacionar els reactius i productes de forma adiabàtica.

A continuació es presentaran els resultats obtinguts experimentalment per aquesta reacció, la caracterització de la superfície d'energia potencial obtinguda per càlculs *ab initio*, el tractament estadístic de la dinàmica directa i les simulacions de la

reacció unimolecular partint des del primer pou sota càlculs RRKM fent servir Kinetic Monte Carlo.

4.3.1. Resultats experimentals $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$

Tal com Allison i Ridge¹⁷ van proposar en el seu mecanisme, les reaccions de deshidrohalogenació poden tenir lloc quan l'energia de col·lisió és superior a l'alçada de la barrera que separa reactius de productes. A la Figura 45 es mostra els resultats de la secció eficaç reactiva de les deshidrohalogenacions (1-Li) i (2-Li) i les dissociacions (3-Li) i (4), panell superior i inferior respectivament.

Les reaccions de deshidrohalogenació ja van ser observades per Allison i Ridge¹⁷ en molta més proporció del fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$ (85%) que del HClLi^+ (15 %), fet que coincideix qualitativament amb els nostres resultats⁹⁰ mostrats a la Figura 45 a) a energies baixes. Pel que fa al comportament mostrat, s'observa que tant l'adducte de col·lisió $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}^+$ com el fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$ de la reacció (1-Li) presenten un comportament propi de les reaccions sense llindar al mostrar el seu màxim per a energies tendint a 0 i disminuir dràsticament a mesura que augmenta l'energia. Aquesta dependència és esperada en relació a l'adducte de col·lisió. Aquest arriba a un pou de potencial en la primera part del mecanisme, però és relativament sorprenent respecte el producte final $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$. Així, un cop sigui analitzada la SEP via *ab initio*, cal esperar una absència de barrera energètica per evolucionar als productes d'aquest canal. Pel que fa al fragment provinent de la reacció (2-Li), aquest sí mostra un comportament típic de reaccions amb barrera degut que la seva secció eficaç augmenta amb l'energia fins assolir un màxim situat al voltant de 0.3 eV per després disminuir progressivament. En referència a la Figura 45 b), aquesta mostra els processos dissociatius corresponents als canals (3-Li) i (4). Aquests no van ser observats per Allison i Ridge degut a la necessitat d'energies de col·lisió més altes per a la seva obtenció i la degut que la quantitat de producte obtingut es troba en un ordre de magnitud inferior a la qual es detecten els productes mostrats a la Figura 45 a). En relació al comportament, ambdós fragments mostren tendències similars a la del ió HClLi^+ , és a dir, requereixen d'una energia llindar i localitzen màxims de secció eficaç a energies determinades. Així, el fragment C_3H_7^+ manifesta la seva presència a partir de 0.5 eV aproximadament (valor pròxim als 0.74 eV d'entalpia estimades per Allison i Ridge) i creix fins a superar els 2 Å² de secció eficaç al voltant de 2 eV mentre que el fragment C_2H_3^+ necessita assolir els 3 eV per iniciar la seva formació, però arribant a menys d' 1 Å² als 6 eV. Analitzant més exhaustivament, s'observen uns valors raonables obtinguts pel fragment C_2H_3^+ degut a la descomposició del propi C_3H_7^+ tal com s'ha indicat anteriorment al capítol 1. Així, s'aprecia just després del valor màxim d'obtenció de C_3H_7^+ , s'inicia la formació de C_2H_3^+ i la detecció de C_3H_7^+ disminueix més dràsticament del que presumiblement s'esperaria en absència de la citada dissociació en els productes de la reacció (4). Les constants de velocitat calculades a 300 K han estat $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $9.3 \cdot 10^{-11}$

$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $2.38 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ per a les reaccions (1-Li), (2-Li), (3-Li) i (4) respectivament.

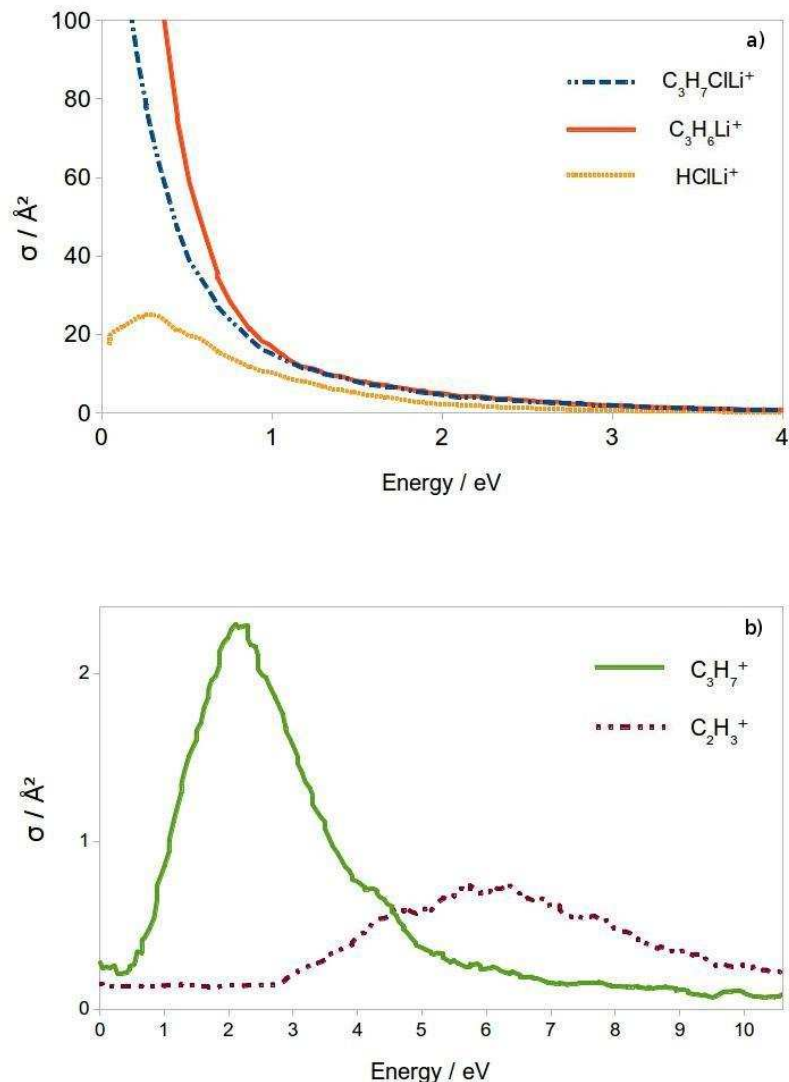


FIGURA 45 Secció eficaç reactiva en funció de l'energia del centre de masses del sistema $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ pels diferents canals reactius; a) adducte ió-molècula de col·lisió i canals (1-Li) i (2-Li); b) canals de reacció (3-Li) i (4)

4.3.2. Caracterització *ab initio* del sistema $[\text{Li} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$

Malgrat que el mecanisme de reacció proposat^{16,17} ha permès la interpretació de diferents estudis,^{18,89} no hi havia informació disponible, prèvia a la realització del present treball, de la SEP on aquestes reaccions tenen lloc. Tanmateix, es troba informació més recent publicada sobre càlculs *ab initio*^{13,109} obtinguda sobre complexos en fase gas de diverses molècules orgàniques. Per interpretar la reacció química a nivell

molecular és necessari conèixer exhaustivament el mecanisme del procés reactiu. En conseqüència, és necessari estudiar la topologia de la superfície d'energia potencial, en particular els possibles punts estacionaris rellevants a la reacció (els mínims i els estats de transició) caracteritzant les seves geometries i energies al llarg de la coordenada de reacció. Els reactius i productes dels canals (1-Li) i (2-Li) presenten una configuració electrònica de capa tancada, així doncs cal esperar una evolució adiabàtica del procés¹¹⁰ evolucioni sobre la SEP en estat singlet fonamental.

Seguint el procediment dels dos sistemes anteriors, els càlculs per la superfície d'energia potencial han estat realitzats amb el software GAMESS 2006⁹⁴ fent servir la base triple zeta valence (TZV)^{110,111} la qual s'estima que presenta precisió suficient per descriure correctament la configuració de capa tancada de cadascun dels fragments implicats. Com a primera aproximació, es van realitzar càlculs Hartree-Fock restringit (RHF)¹¹⁰ cobrint una gran quantitat de punts a l'espai de configuracions geomètriques. Pel procediment de la coordenada de reacció,¹¹² s'han caracteritzat diversos punts estacionaris de la superfície al llarg del camí de mínima energia¹¹³ i la seva connectivitat mitjançant la coordenada intrínseca de reacció (IRC)¹⁰⁸. Amb aquesta primera aproximació de la superfície, es procedeix a millorar la present caracterització dels punts estacionaris trobats mitjançant la teoria de perturbacions de segon ordre de Møller-Plesset (MP2)¹⁰⁷. Addicionalment, els punts estacionaris localitzats sobre la superfície d'energia potencial sota la base TZV van ser recalculats a nivell MP2 afegint funcions difuses i de polarització implementades al software GAMESS 2006. El màxim nombre de funcions permeses d'afegir inclouen funcions de polarització $3p$ per a cada àtom d'hidrogen i polarització $3d$ i f per als àtoms pesats (Li, Cl i C) i difuses sp o s per a cada àtom pesat o d'hidrogen respectivament. No obstant això, en comparar els valors de la bibliografia¹⁸ i els calculats amb la base TZV estàndard i la ampliada no és considera necessari afegir les funcions difuses i de polarització. Així, per abaratir els costos computacionals l'anàlisi complet de la SEP es realitza sota la base TZV estàndard.

Els càlculs *ab initio* es realitzen per a tots els reactius i possibles productes involucrats a les reaccions (1-Li) i (2-Li). Un cop determinades les seves geometries i obtingudes les energies corresponents a tots fragments, iònics o no, es calculen les energies del punt zero (ZPEs) mitjançant un anàlisi de matriu Hessiana, funció disponible i implementada en GAMESS. Així, amb les energies electròniques i els ZPEs es calculen les entalpies estàndard de reacció a 0 K (ΔH_0). Els valors corresponents es mostren a la taula 9. Les diferències energètiques entre productes i reactius es mostren conjuntament amb els valors de la referència¹⁸. Ambdues reaccions són processos endoèrgics tenint en compte solament la contribució de l'energia electrònica. No obstant, fent servir les contribucions de les ZPEs a 0 K la reacció (1-Li) mostra caràcter exotèrmic amb una bona aproximació al valor de la Ref. 18. Per contra, el valor de l'entalpia obtingut per la reacció (2-Li) és lleugerament endotèrmic mentre que el prèviament estimat és subtilment exotèrmic. Cal pensar doncs que aquest procés tingui un caràcter termoneutre.

Taula 9 Energies(ΔE) i entalpies (ΔH_0)de reacció calculades a nivell MP2 sota la base TZV. Els valors etiquetats com ΔE_{pol} i $\Delta H_{0\,pol}$ inclouen funcions de polarització i els etiquetats com a $E_{pol+full}$ i $\Delta H_{0\,pol+full}$ inclouen polaritzacions i excitacions dels electrons de *core*. La darrera columna correspon a les entalpies de la Ref. 18. Valors mostrats en eV.

	ΔE (ΔH_0)	ΔE_{pol} ($\Delta H_{0\,pol}$)	$\Delta E_{pol+full}$ ($\Delta H_{0\,pol+full}$)	ΔH_0 (Ref.18)
(1-Li)	0.014 (-0.195)	0.065 (-0.132)	0.038 (-0.168)	-0.22
(2-Li)	0.311 (0.087)	0.385 (0.192)	0.362 (0.162)	-0.05

Tal com es mostra a la taula 9, pel càlcul de ΔH_0 incloent funcions difuses i de polarització, la reacció (1-Li) roman exotèrmica mentre la reacció (2-Li) augmenta la seva endotermicitat. Ampliant la base utilitzant els electrons de *core* assignant més pes a l'energia de correlació s'obtenen resultats similars. En qualsevol cas, les entalpies calculades per a les reaccions (1-Li) i (2-Li) mostren una incertesa de 0.1-0.2 eV, valors acceptables dins dels errors típics obtinguts mitjançant càlculs *ab initio*.

El singlet fonamental de la SEP s'ha explorat al llarg de la coordenada de reacció per a tots els canals involucrats. Així, partint des de reactius i seguint pel camí de mínima energia¹¹³ el sistema evoluciona fins a un pou de potencial a on es localitza el primer mínim M1 corresponent al adducte precursor dels productes i prèviament anomenat complex de col·lisió en la secció de resultats experimentals. En aquest adducte, l'ió de liti es coordina amb l'àtom de clor del $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ tal com es mostra a la Figura 46. L'adducte M1 es troba situat a un pou de profunditat considerable a una entalpia situada a 1.18 eV inferior a reactius.

Continuant amb la resta de punts estacionaris, per a la caracterització de la barrera d'energia potencial obtinguda empíricament als estudis previs^{17,18,89} primerament s'han de trobar els mínims adjacents a la barrera. Així, es realitza un escombrat de la zona propera al M1 mitjançant una exploració a nivell HF que condueix a un nou mínim etiquetat com a M2. Aquest es troba situat a 0.32 eV inferiors a reactius tal com permet observar la Figura 46, valor que el situa sobre l'M1 i amb una configuració clarament diferenciada respecte l'emplaçament de l'àtom de liti, ubicat en el pla format pels tres carbonis. Tenint en compte que aquest nou adducte presenta el mateix grup puntual de simetria C_s que la geometria M1, cal pensar en un camí de reacció que condueix l'àtom de Li^+ des d'un extrem fins a aquesta nova ubicació. Així, explorant la superfície d'energia potencial al voltant d'aquest camí trobem una barrera, on després d'un exhaustiu anàlisi, es determina la presència d'un nou punt estacionari associat a un estat de transició confirmat posteriorment per l'anàlisi dels valors propis de la matriu Hessiana. El test del mètode IRC¹⁰⁸ indica la connectivitat entre el mínims M1 i M2 per part d'aquest estat transició etiquetat com a TS1.

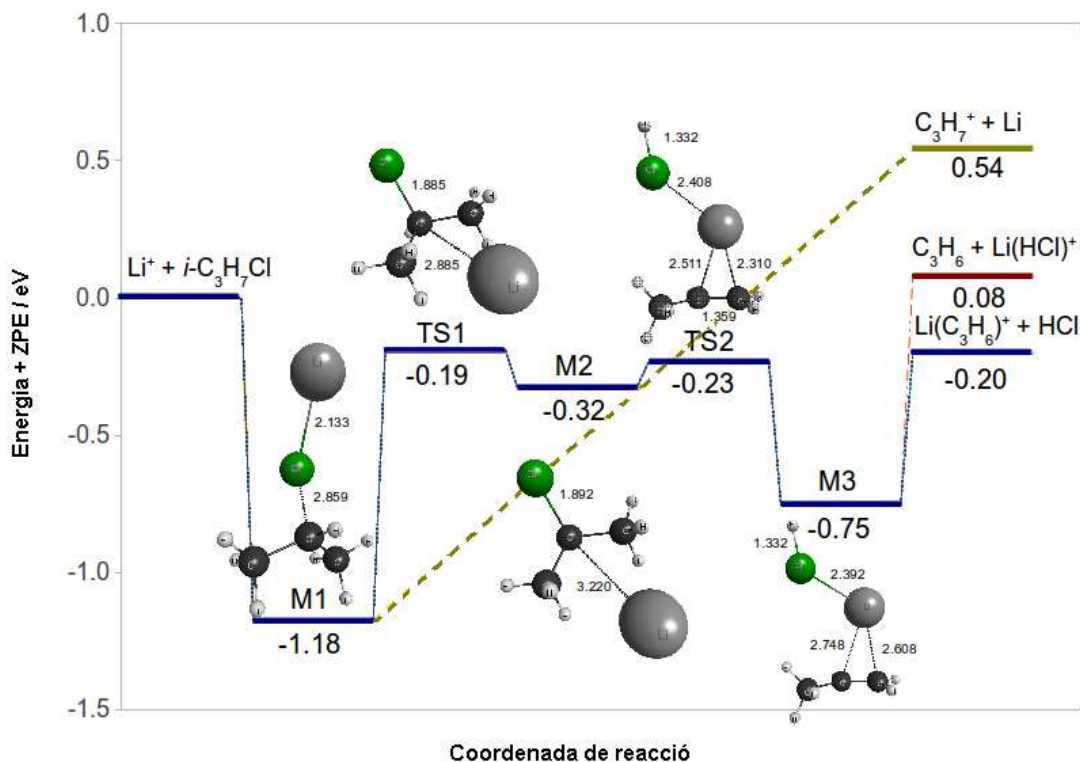


FIGURA 46 Perfil energètic esquemàtic al llarg de la coordenada de reacció del sistema $\text{Li}^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Les línies discontinues enllacen els diferents productes de reacció observats. Les distàncies interatòmiques d'interès pels punts estacionaris es mostren en àngstroms.

Continuant amb l'evolució de la reacció cap a la zona de productes i partint des del mínim M2, s'explora la regió de la superfície on l'àtom de clor ataca a un dels hidrògens terminals formant l'HCl i situant el Li entre aquest nou fragment i els àtoms de carboni localitzant una nova barrera de potencial. Després de la corresponent optimització es localitza un nou estat de transició (TS2) amb la geometria que s'indica a la Figura 46 i amb un energia de 0.23 eV inferior a reactius, lleugerament per sota del primer estat de transició TS1.

Finalment, la caracterització d'un nou TS preveu l'existència d'un darrer mínim abans d'assolir productes. Així, novament el test IRC condueixi a aquest mínim (M3), 0.75 eV sota reactius, però superior a l'M1. La seva geometria mostra els productes de reacció quasi formats on el liti es troba coordinat amb el doble enllaç carboni-carboni per una banda i amb la diatòmica HCl per l'altra com s'aprecia a la Figura 46. Així, en funció de com es separen els fragments s'obtenen els productes de la reacció (1-Li) o bé la (2-Li). L'arribada asimptòtica a un canal o l'altre s'obté separant els corresponents fragments progressivament fins no observar canvis a l'energia potencial.

Fent una visió general del perfil caracteritzat, s'observa com, pel que fa a la reacció (1-Li), tot el perfil determinat en el mecanisme de reacció es situa energèticament inferior a reactius. Aquest fet implica classificar a aquesta reacció de tipus sense llindar tal com ser previst a l'estudi experimental mentre que la barrera de la

reacció (2-Li) la marquen els propis productes en situar-se 0.08 eV sobre reactius, resultats en concordança amb els obtinguts experimentalment.

A banda dels dos canals de deshidrohalogenació, hi ha un tercer canal dissociatiu etiquetat com a reacció (3-Li), visible a la Figura 46. Tal com s'indica, en un primer pas el mecanisme de reacció per a aquest canal arriba al mínim M1 o complex de col·lisió i, prenent la distància clor – carboni central com a coordenada de reacció, s'evoluciona a productes. Així, aquesta distància s'incrementa des de la geometria d'equilibri de l'M1 fins a la separació completa dels fragments sense en absència de barrera i conservant el caràcter de singlet del $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}^+$. El valor asimptòtic presentat per l'entalpia en el qual s'assoleix aquest canal resulta de 0.54 eV per sobre de reactius; reacció, a diferència de les altres dues, clarament endotèrmica. En relació a aquest valor de 0.54 eV, es troba en concordança amb l'energia llindar trobada experimentalment d'aproximadament 0.5 eV com indica la Figura 45.

Tal com s'ha explicat amb anterioritat, en estudis previs de Batey i Tedder²² es va observar la descomposició del C_3H_7^+ en ions C_2H_3^+ i C_2H_4 sota unes determinades condicions de pressió i d'energies de col·lisió. Els autors van observar l'aparició de fins a cinc ions diferents (C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , C_3H_3^+ , C_3H_5^+) en diversos ordres de magnitud. En aquest estudi s'ha observat la formació de C_2H_3^+ etiquetada com a reacció (4). Aquesta reacció té lloc sobre una superfície d'energia de potencial²¹ diferent de la caracteritzada i mostrada a la Figura 46 on els càlculs *ab initio* dels reactiu i del fragment per separat revelen una endoenergicitat de 2.513 eV amb una entalpia a 0 K de 2.264 eV, valor molt pròxim al proporcionat per la base de dades NIST (2.305 eV)²³. Així, en comparació amb el resultat experimental, s'observa l'inici de la detecció del C_2H_3^+ a una energia de col·lisió inferior als 3 eV. Amb la finalitat de certificar la qualitat d'aquest valor es realitza una senzilla estimació amb un balanç d'energia: per a la formació del C_3H_7^+ a partir de $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}^+$ són necessaris 0.54 eV i per assolir la dissociació del C_3H_7^+ al C_2H_3 es necessiten 2.26 eV, on la suma resulta de 2.80 eV (2.26 eV + 0.54 eV). Aquest valor resulta coherent amb els valors experimental determinat.

4.3.3. Dinàmica directa

En aquesta secció es mostraran els resultats obtinguts de la simulació de les trajectòries fent ús de la dinàmica directa per al present sistema. Es presentarà el nivell de teoria escollit i la base emprada així com els paràmetres d'entrada optimitzats i els resultats obtinguts per aquesta via amb la finalitat de ser comparats amb els mesurats experimentalment.

4.3.3.1. Elecció del nivell de teoria i la base

La utilització del mateix nivell de teoria emprat per caracteritzar punts estacionaris de la SEP és inviable per a un estudi de dinàmica directa on cal calcular l'energia múltiples vegades. Així, cal emprar un nivell de teoria alternatiu acceptablement similar a la SEP en MP2, però amb un cost computacional molt menor. Per triar aquest nivell es comparen els valors energètics dels punts estacionaris caracteritzats a l'apartat anterior i s'avaluen per diferències energètiques. Així, per similitud amb el sistema $[\text{Na} - iso - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ el qual s'ha analitzat i simulat amb el funcional B3LYP i la base 6-311G, es decideix de reproduir el perfil energètic amb la contribució de les ZPEs de la reacció del sistema $[\text{Li} - iso - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ amb les citades bases i nivell de teoria i comparar-ho amb el perfil MP2 amb TZV. El resultat d'aquesta comparació es mostra a la Figura 47.

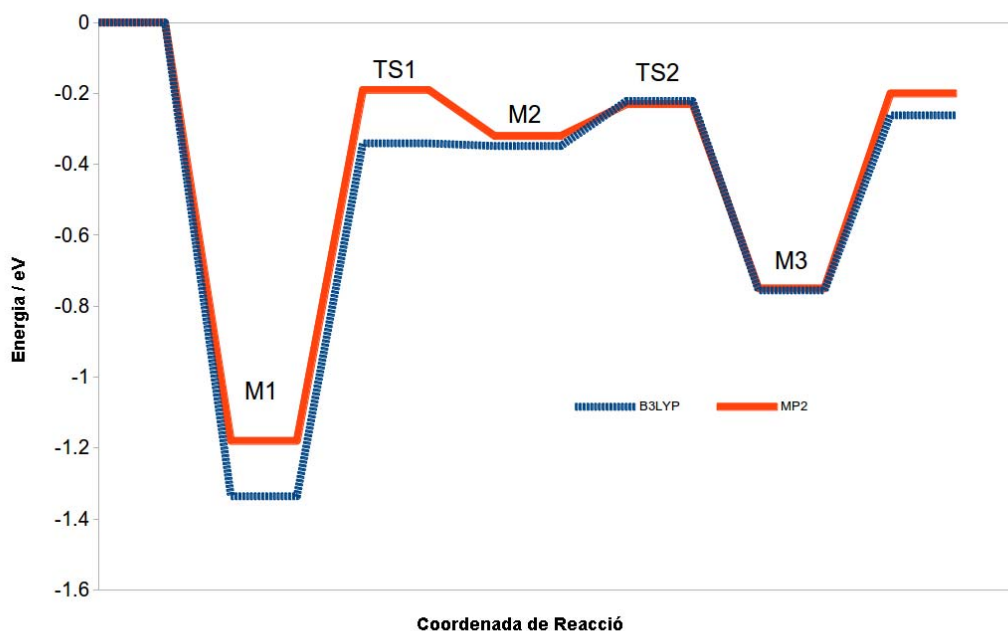


FIGURA 47 Comparació esquemàtica del perfil d'energia potencial + ZPE del sistema $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{Li}^+$ en el seu estat singlet fonamental sota els nivells MP2/TZV i B3LYP/6-311G.

Tal com s'observa, les diferències energètiques entre els punts estacionaris dels dos models són molt similars i per tant resulta raonable emprar el mètode DFT-B3LYP per calcular les trajectòries directes, amb un lleu error mostrat en la taula 10. S'aprecia com les diferències energètiques respecte reactius són molt similars excepte pel TS1 (com s'observava en el cas del sistema del sodi)

Taula 10. Diferències energètiques dels punts estacionaris respecte a reactius calculades a nivell MP2 amb base TZV i amb DFT-B3LYP amb base 6-311G. Per simplicitat només s'ha inclòs l'energia dels productes corresponents a la reacció (1-Li). Energies mostrades en eV.

Energies+ZPE	Reactius	M1	TS1	M2	TS2	M3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+ + \text{HCl}$
MP2	0	-1.18	-0.19	-0.32	-0.23	-0.75	-0.20
B3LYP	0	-1.34	-0.34	-0.35	-0.22	-0.76	-0.26

4.3.3.2. Paràmetres d'entrada

Seguint amb el mateix procediment emprat pel cas del sodi i el potassi es requereix optimitzar una sèrie de paràmetres abans de realitzar el càlcul intensiu de les trajectòries. L'objectiu és minimitzar el temps de CPU per trajectòria mantenint constant l'energia total i el moment angular total del sistema. Així, amb l'objectiu de comparar la reactivitat observada experimentalment amb la simulada mitjançant la dinàmica directa, es prenen valors de l'energia de col·lisió compresos entre 0.25 i 2.00 eV, interval on es mostra la major reactivitat per via experimental tal com s'indica a la Figura 45. Amb la finalitat de simular el càlcul de la trajectòria el més fidel possible a la recerca experimental s'escull una temperatura pel sistema de 300 K. Mitjançant distribució estadística i fent servir el mètode de Monte Carlo es calcula l'energia interna del sistema per a cada trajectòria en funció dels estats rotacionals i vibracionals a la temperatura introduïda. D'altra banda, el valor optimitzat pel nombre de vegades a actualitzar la matriu Hessiana⁸³ resulta de 8. La llargada a la qual s'han de distanciar els fragments resultants per aturar la simulació és 12 Å. En l'instant en el qual una d'aquestes dues distàncies superi els citats 12 Å la trajectòria es considera finalitzada i serà aturada. El temps de pas d'integració introduït resulta de 0.3 fs i el temps màxim de simulació escollit és de 12000 fs, temps en la qual la trajectòria finalitzarà malgrat que no s'hagi sobrepassat alguna de les distàncies interatòmiques abans esmentades.

4.3.3.3. Resultats de la Dinàmica Directa

Amb els paràmetres optimitzats es pot donar pas a l'inici de la dinàmica directa a les energies de col·lisió de 0.25, 0.50, 1.00 i 2.00 eV. En aquestes condicions s'han simulat un total de 3752 trajectòries de les quals 1000 han estat a una energia de 0.25 eV, 999 a 0.50 eV, 802 a 1.00 eV i 802 a 2.00 eV. La distribució d'aquestes trajectòries per a cada energia es mostren classificades en els diferents canals de reacció a la taula 11.

Taula 11 Nombre de trajectòries reactives per a cada canal en funció de l'energia de col·lisió pel sistema $[\text{Li} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$. Les energies de col·lisió es mostren en eV.

Canal/Energia (eV)	0.25	0.50	1.00	2.00	Total
No reactiva	675	763	865	755	3058
(0-Li)	98	47	7	0	152
(1-Li)	23	27	10	7	67
(2-Li)	27	16	18	5	66
(3-Li)	177	146	51	35	409
Total reactives	325	236	86	47	694
Total trajectòries	1000	999	951	802	3752

Des del punt de vista de la reactivitat obtinguda globalment per a les 4 energies de col·lisió emprades s'obtenen un 81.50 % de trajectòries no reactives, un 4.05% de trajectòries productores de l'adducte del canal (0-Li), solament un 1.79% i un 1.76% per a les reaccions (1-Li) i (2-Li) respectivament, i finalment, un considerable 10.90% pels fragments de la reacció (3-Li). La repartició en forma de disposició circular d'aquests resultats es mostra a la Figura 48.

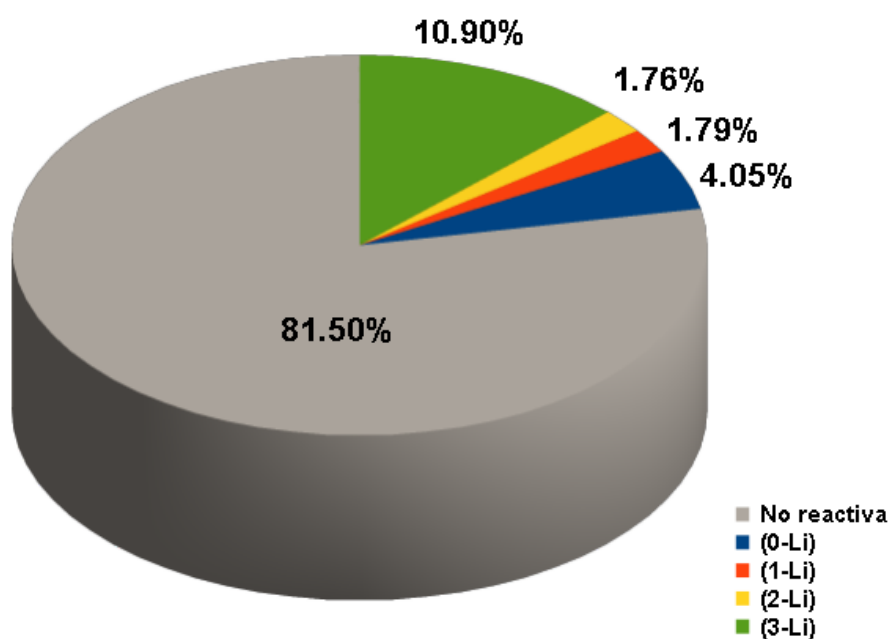


FIGURA 48 Representació circular de la probabilitat de reacció per a cada canal de sortida a tot l'interval d'energies simulat pel sistema $[\text{Li} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$. El percentatge ha estat calculat fent servir els valors de la taula 11.

Amb el propòsit de comparar aquesta reactivitat teòrica vers la reactivitat experimental, es calcula la probabilitat de reacció en funció de les energies de col·lisió fent servir els valors de la taula 11 i l'equació [3.54] obtenint així la representació de la Figura 49. Igualment al cas del Na^+ s'ha optat per representar la probabilitat de reacció en comptes de secció eficaç reactiva perquè probablement els paràmetres d'impacte escollits hagin estat subestimats degut al mètode d'optimització.

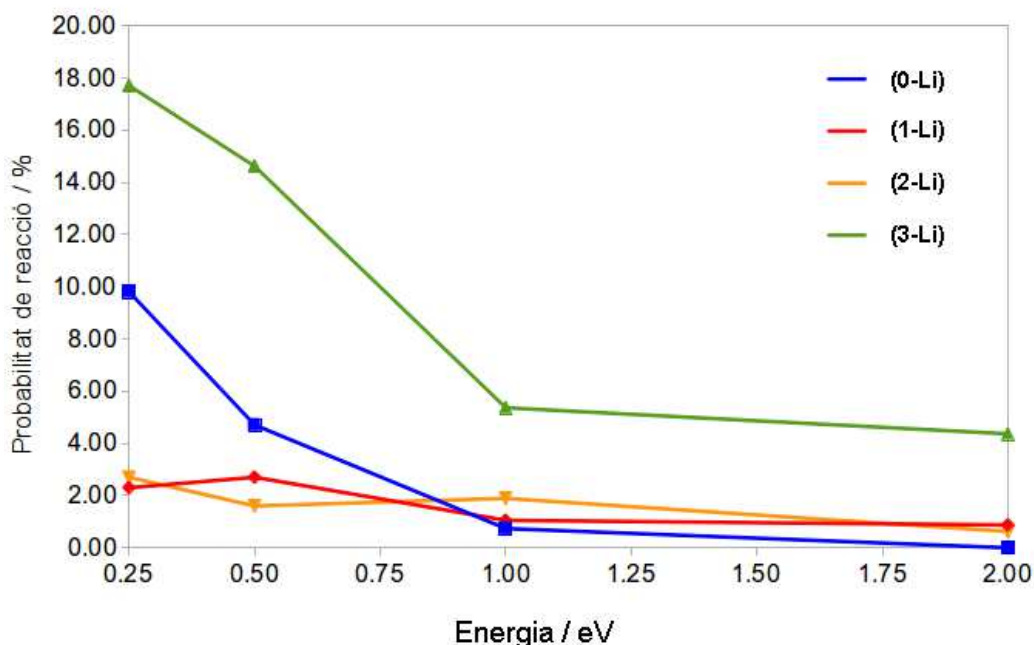


FIGURA 49 Probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió obtinguda per dinàmica directa del sistema $\text{Li}^+ + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

En una primera observació s'aprecia com tots els canals disminueixen la seva reactivitat en menor o major grau a mesura que augmenta l'energia. No obstant, l'adducte $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}]^+$ corresponent al canal (0-Li) mostra un comportament típic de reaccions amb absència de barrera (o llindar) per la seva similitud de la corba a una funció de proporcionalitat inversa. Degut que l'adducte $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}]^+$ es localitza en un pou, la seva obtenció esdevé més favorable a energies baixes on la probabilitat d'estabilització resulta superior. Respecte a la reacció (1-Li), aquesta mostra un lleuger màxim als 0.50 eV per després minvar progressivament. La reacció (2-Li) mostra uns valors de la reactivitat similars al de la (1-Li) però roman pràcticament constant a les energies de col·lisió emprades. Finalment, el canal (3-Li) tot i ser una reacció endotèrmica es veu clarament afavorida a energies baixes i decau dràsticament a mesura que augmenta l'energia de col·lisió.

Amb el propòsit de valorar la qualitat de l'estadística emprada i tenint en compte l'error comés com a conseqüència d'utilitzar un nombre finit de trajectòries, es representa la desviació estàndard relativa vers el nombre de trajectòries simulades fent servir l'expressió [3.56] per a cada energia de col·lisió. Aquesta representació es mostra a la Figura 50.

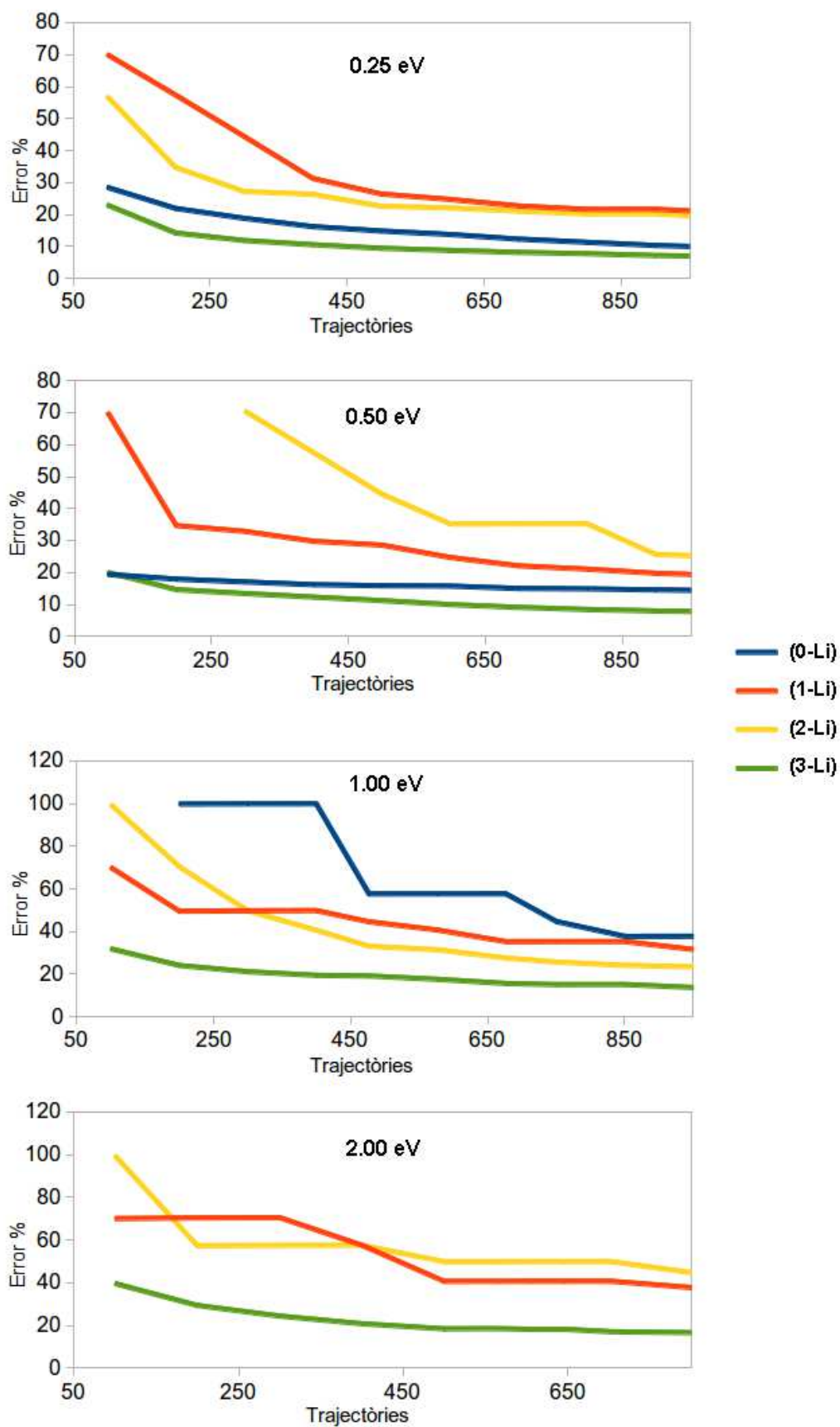


FIGURA 50 Error relatiu en funció de l'avenç del nombre de trajectòries simulades a cada energia de col·lisió.

Evidentment, a mesura el nombre de trajectòries augmenta el tant per cent d'error minva per a tots el casos. Pel que respecta a cada canal concret, l'adducte $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}]^+$ provinent del canal (0-Li) es presenta inferior al 20% per les energies de 0.25 i 0.50 eV (on la seva reactivitat és importat) mentre que per l'energia d' 1.00 eV la reactivitat és massa baixa (només 7 trajectòries) provocant un error no inferior al 50%. Per 2.00 eV no hi ha cap trajectòria reactiva impedint representar l'error. Pel que fa als productes relatius a la reacció (1-Li) i (2-Li) la baixa reactivitat obtinguda provoca que en cap cas es disminueixi d'un error superior al 20% i, per tant, els valors obtinguts per aquests canals han de ser merament orientatius. Finalment, per la darrera reacció, el canal (3-Li), essent aquest el més reactiu, presenta uns errors inferiors al 20 % per a cadascuna de les 4 energies de col·lisió a les que s'han realitzat les simulacions complint el criteri de fiabilitat considerat.

4.3.3.4. Anàlisi del camí de reacció.

Amb la finalitat d'aprofundir sobre el coneixement dels mecanismes de les diverses reaccions implicades s'han visualitzat les animacions d'algunes de les trajectòries simulades característiques dels diferents canals per comprovar el seguiment aproximat dels IRC previstos als càlculs *ab initio*. Així, a la figura 51 es mostra esquemàticament el mecanisme que condueix al pou de potencial corresponent a la reacció (0-Li)

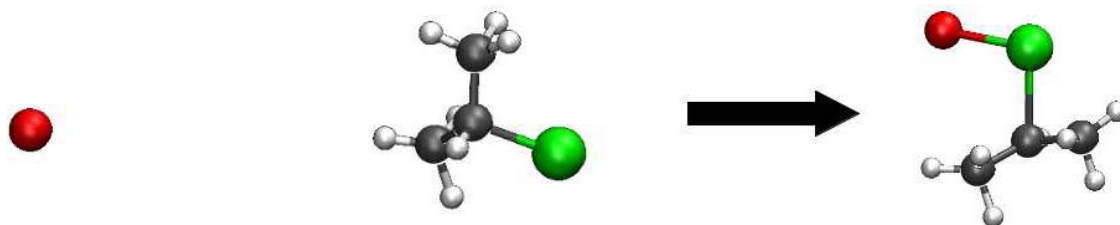


FIGURA 51 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (4). El Li^+ es coordina amb l'àtom de clor formant l'adducte $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ClLi}]^+$

El mecanisme resulta molt simple; l'ió de liti només necessita ser coordinat amb el clor formant l'adducte corresponent el qual serveix com a precursor de la resta de reaccions. Aquest mecanisme indueix a pensar que les baixes energies de col·lisió afavoreixen la captura del Li^+ per part del fragment $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

Pel que fa a la reacció (1-Li), el mecanisme observat es mostra a la figura 52 partint des de l'adducte del pou de potencial.

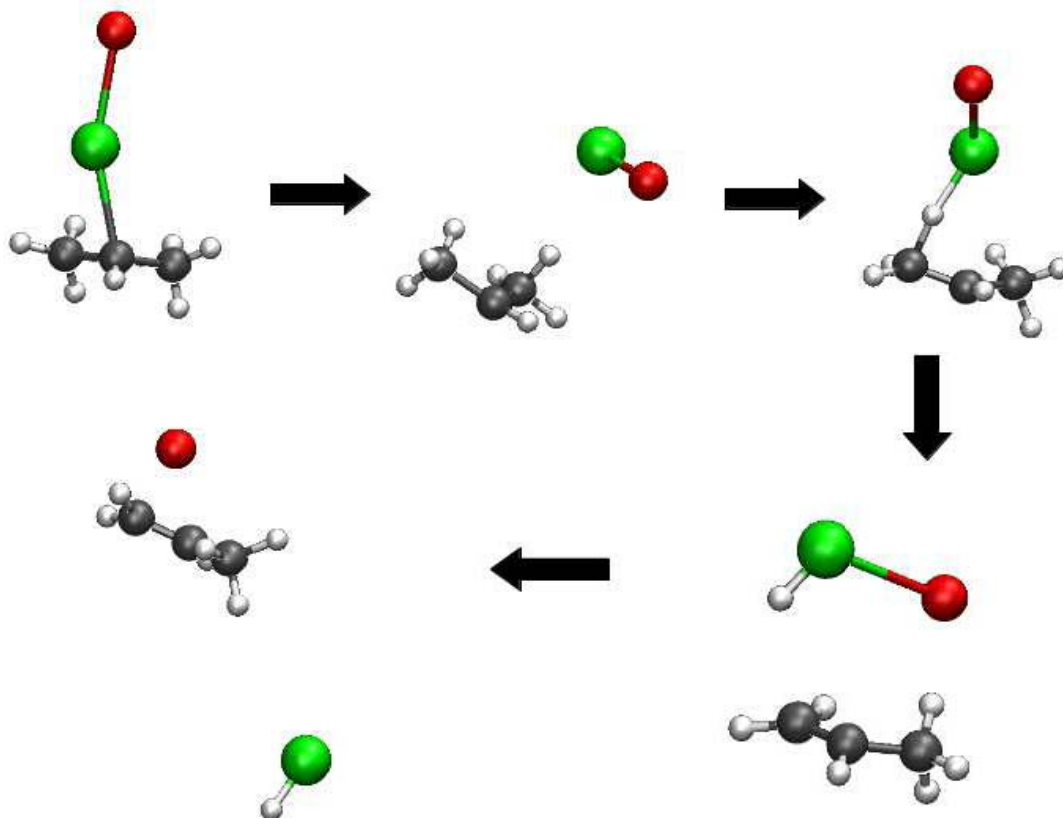


FIGURA 52 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (1-Li).

Tal com s'observa per a aquest mecanisme, en una primera etapa, es forma la diatòmica LiCl . A continuació, la sostracció d'un àtom d'hidrogen d'un dels carbonis terminals forma un adducte en el qual s'identifica la molècula triatòmica HCILi^+ . Finalment, aquesta dissocia completament el fragment HCl quedant el Li coordinat al doble enllaç carboni-carboni produït. En comparar aquest mecanisme amb el previst en la caracterització del perfil d'energia potencial mostrat a la Figura 46, s'observen unes etapes intermèdies molt diferents de l'IRC calculat. Pel que sembla, la reacció inicialment necessita formar el fragment LiCl , corresponent al canal (3-Li), i en un pas posterior atacar un dels hidrògens en lloc que l'ió de liti s'ubiqui entre el pla dels tres carbonis arrossegant la resta d'àtoms a l'exterior i forçar la dissociació com mostra l'IRC de la Figura 46. Aquest darrer mecanisme previst sembla improbable des del punt de vista entròpic i tot i ser el camí de mínima energia el sistema opta per un camí més probable des del punt de vista de l'aleatorietat de la disposició dels àtoms.

El mecanisme del següent canal reactiu, el (2-Li) es mostra a continuació a la Figura 53.

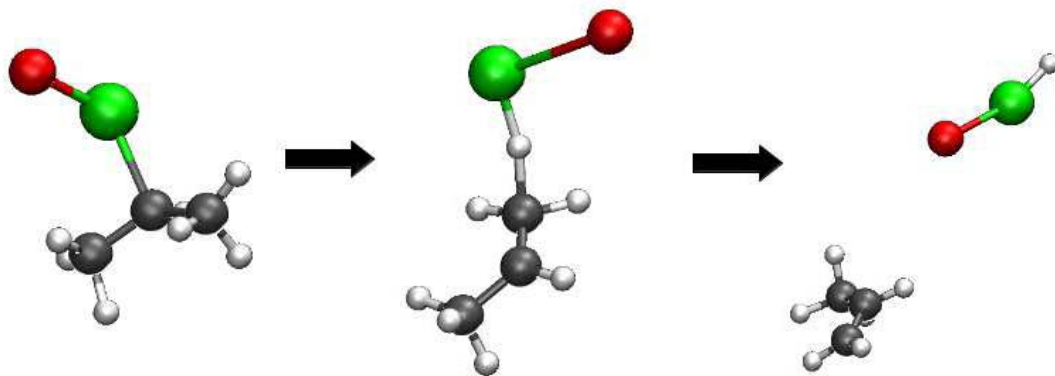


FIGURA 53 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (2-Li). No segueix el camí IRC esperat; en una primera etapa es forma la diatòmica LiCl i a continuació el Cl s'associa a un dels hidrògens terminals per acabar formant HClLi^+ i C_3H_6 amb un mecanisme similar a l'observat per a la reacció (1-Li).

Aquest mecanisme segueix uns passos molt similars als observats en el canal (1-Li). Després de formar-se l'adducte del pou de potencial, en un primer pas torna a formar-se la diatòmica LiCl corresponent al canal (3-Li) i, seguidament, aquesta ataca un dels hidrògens obtenint-se el fragment triatòmic HClLi^+ com a producte corresponent al canal (2-Li) i allunyant-se del C_3H_6 restant. Degut a la seva similitud amb el canal anterior, aquest mecanisme tampoc segueix el camí de mínima energia previst pels mateixos motius d'entropia o, dit d'una altra manera, d'aleatorietat en la disposició geomètrica dels àtoms.

Finalment, el mecanisme corresponent a la reacció (3-Li) es mostra a la figura 54.

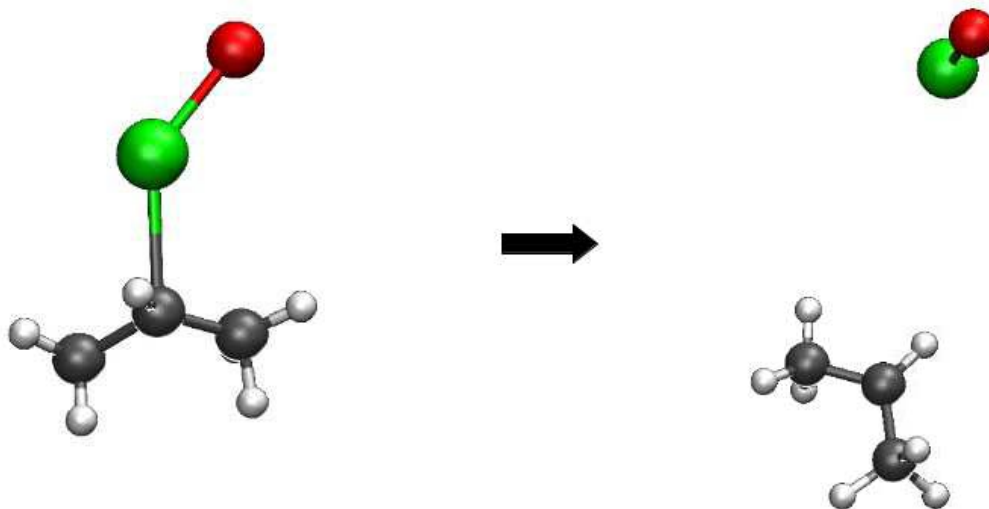


FIGURA 54 Representació esquemàtica del mecanisme de reacció tipus d'una trajectòria etiquetada com a reacció (3-Li). Partint des de l'adducte M1 consisteix en una dissociació de la diatòmica LiCl del fragment C_3H_7^+

En aquest darrer cas tenim un mecanisme de dissociació simple des de l'adducte pel trencament de l'enllaç C-Cl produint el fragment C_3H_7^+ i el LiCl com es preveia al

perfil de la Figura 46 i que, a més, serveix com a precursor de les reaccions (1-Li) i (2-Li) tal com s'acaba d'aclarir a aquesta secció.

4.3.3.5. Distribució Energètica

Un cop analitzada l'estadística i seguint amb el guió establert en els fonaments teòrics i iniciats amb les reaccions de deshidrohalogenació induïdes pels ions sodi i potassi, s'estudia el repartiment de l'energia interna dels fragments de productes en rotació i vibració per tal d'observar una tendència en el mecanisme de reacció. El procediment consisteix en calcular l'energia de vibració i rotació fent servir les equacions de la secció 3.7. per a cada molècula produïda corresponent a qualsevol dels tres canals implicats; (1-Li), (2-Li) i (3-Li). Posteriorment, es classifica la freqüència d'obtenció per uns determinats intervals d'energia rotacional i vibracional per a cadascuna de les energies de col·lisió seleccionades.

Així, l'anàlisi s'inicia amb la distribució d'energia rotacional mostra't a la Figura 55. Tal com s'observa, no hi ha un patró general del comportament succeeix amb l'energia de rotació i cada fragment presenta una distribució diferent. Així, el fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$ mostra un màxim d'energia vibracional fins a 90 kcal mol^{-1} la màxima incidència es troba entre 60 i 75 kcal mol^{-1} . Pel que fa el HCl al presenta una energia de vibració màxima de fins 10 kcal mol^{-1} i tendeix a energies de vibració baixes, entre 0 i 2 kcal mol^{-1} . El C_3H_6 arriba fins als 75 kcal mol^{-1} i presenta tendència a contenir entre 30 i 60 kcal mol^{-1} amb molt poca incidència a contenir energies baixes. El HClLi^+ presenta energies fins als 30 kcal mol^{-1} i no sembla haver-hi un interval d'energies dominant al observar-se una distribució homogènia. Finalment, pels productes de la reacció (3-Li), el màxim del C_3H_7^+ es situa als $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ i l'interval de més incidència ha estat entre 40 i 60 kcal mol^{-1} amb una distribució semblant al C_3H_6 mentre que per l'HCl on el màxim es situa als 25 kcal mol^{-1} amb tendència energies baixes i a disminuir ràpidament a energies vibracionals altes. No obstant, tot i aquesta distribució, s'ha de tenir en compte que les energies de punt zero de cada fragment són 51.05 , 3.85 , 49.75 , 4.83 , 55.93 i $0.88 \text{ kcal mol}^{-1}$ per al $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$, l'HCl, el C_3H_6 , l' HClLi^+ , el C_3H_7^+ i el LiCl respectivament. Així, observant la Figura 56 s'observa com hi ha una sèrie de trajectòries on els fragments finals tenen una energia vibracional inferior a la ZPE i per tant serien prohibides des d'un punt de vista quàntic tal com va ser exposat pel cas de l'ió sodi. Per tant, amb la idea d'utilitzar els dos models (sostreure o no sostreure les trajectòries amb energia vibracional inferior a l'energia ZPE) els valors de la taula 11 han de ser corregits restant aquelles trajectòries que violen l'energia ZPE (taula 12).

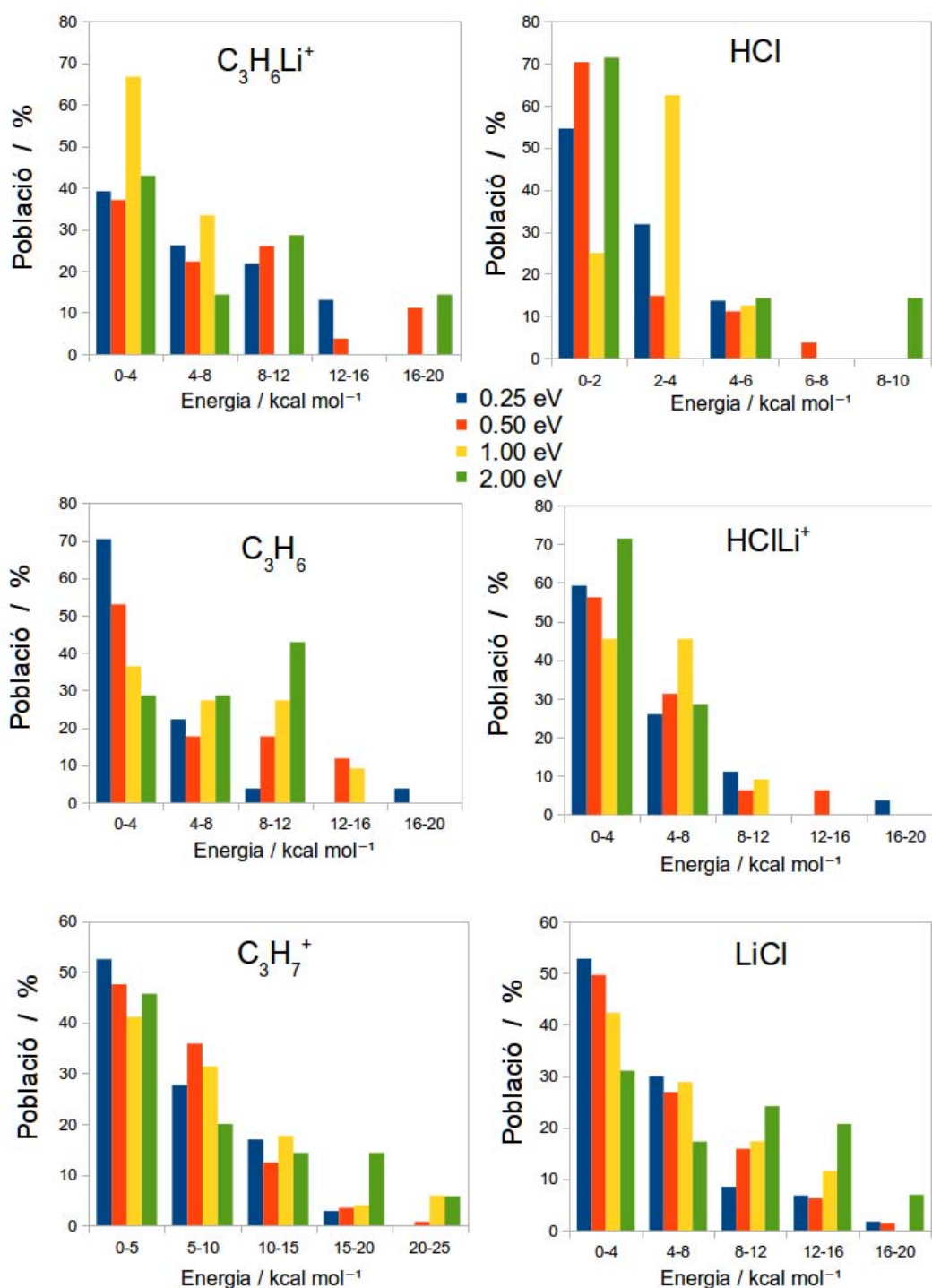


FIGURA 55 Distribució de població en funció de l'energia rotacional per a cada fragment a les diferents energies de col·lisió emprades.

En el que respecta a l'energia vibracional, els resultats es mostren a la Figura 56 segons el mateix model que per a la rotació, és a dir, classificada segons l'energia de col·lisió i per intervals d'energia vibracional.

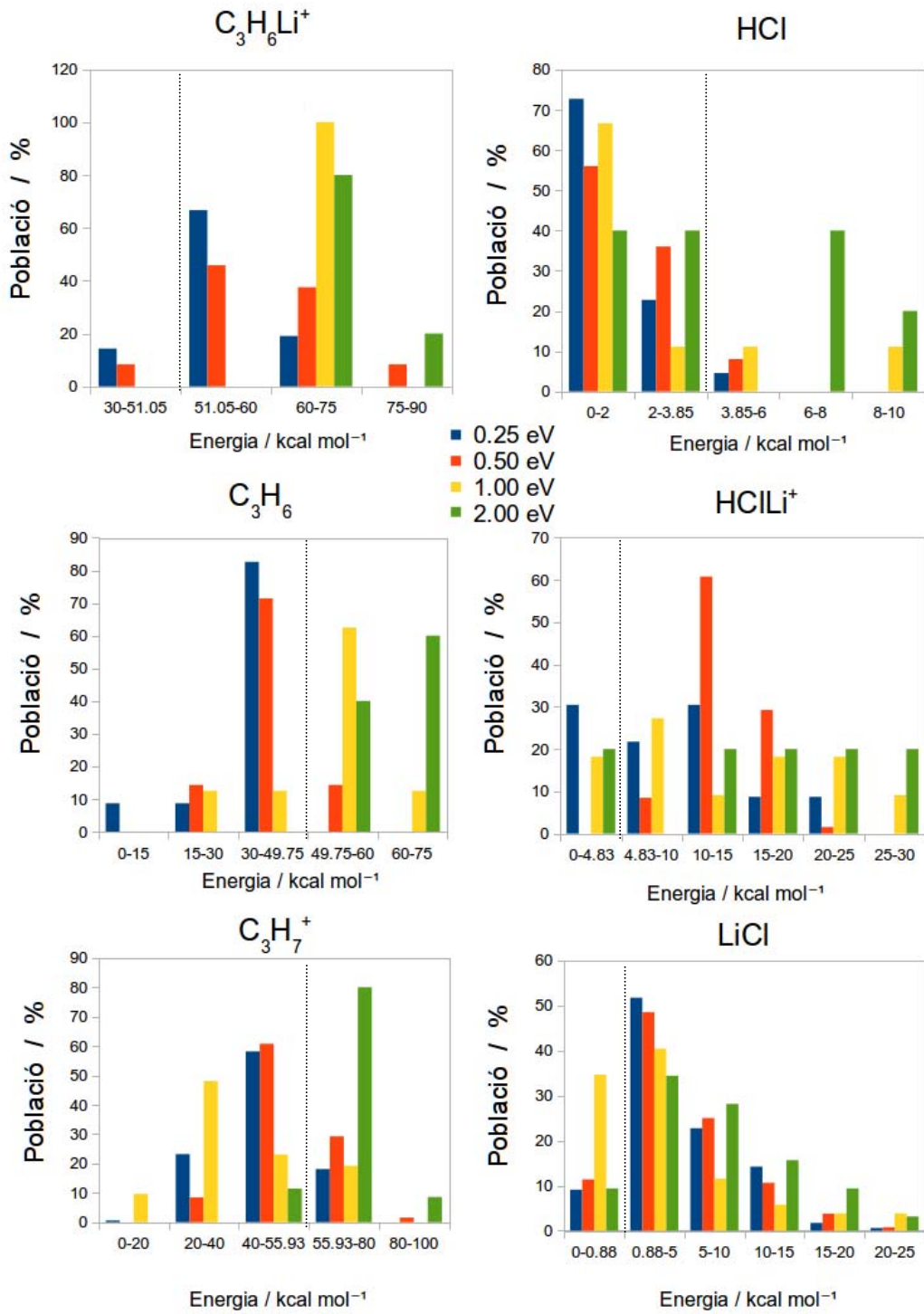


FIGURA 56 Distribució de població en funció de l'energia vibracional per a cada fragment a les energies de col·lisió simulades. La línia puntejada delimita l'energia inferior al ZPE.

Taula 12 Ocurrences per a cada canal reactiu en funció de l'energia de col·lisió pel sistema $[\text{Li} - \text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$ de la taula 11 un cop aplicada la sostracció de les trajectòries prohibides. Les energies de col·lisió es mostren en eV.

Canal/Energia (eV)	0.25	0.50	1.00	2.00	Total
No reactiva	675	763	865	755	3058
(0-Li)	98	47	7	0	152
(1-Li)	2	4	3	3	12
(2-Li)	7	5	16	4	32
(3-Li)	57	66	11	29	163
Total reactives	164	122	122	37	359
Total trajectòries	839	885	902	791	3417

Amb aquesta correcció queden massa poques trajectòries reactives com per refer la Figura 56 corregida i tractar d'establir un patró de comportament. No obstant, resulta adequat refer la Figura 49 a la qual es mostren les probabilitats de reacció vers l'energia de col·lisió. Aquesta correcció es mostra a la Figura 57.

Comparant aquests valors amb els de la Figura 49 s'observa com, lògicament, s'ha disminuït la reactivitat dels 3 canals de reacció quedant el canal (2-Li) per sobre del (1-Li) en tot l'interval d'energies simulat i el canal (3-Li) ara presenta un màxim a 0.50 eV. Tot i així el nombre de trajectòries simulat (i reactives) és massa petit com per establir un comportament model.

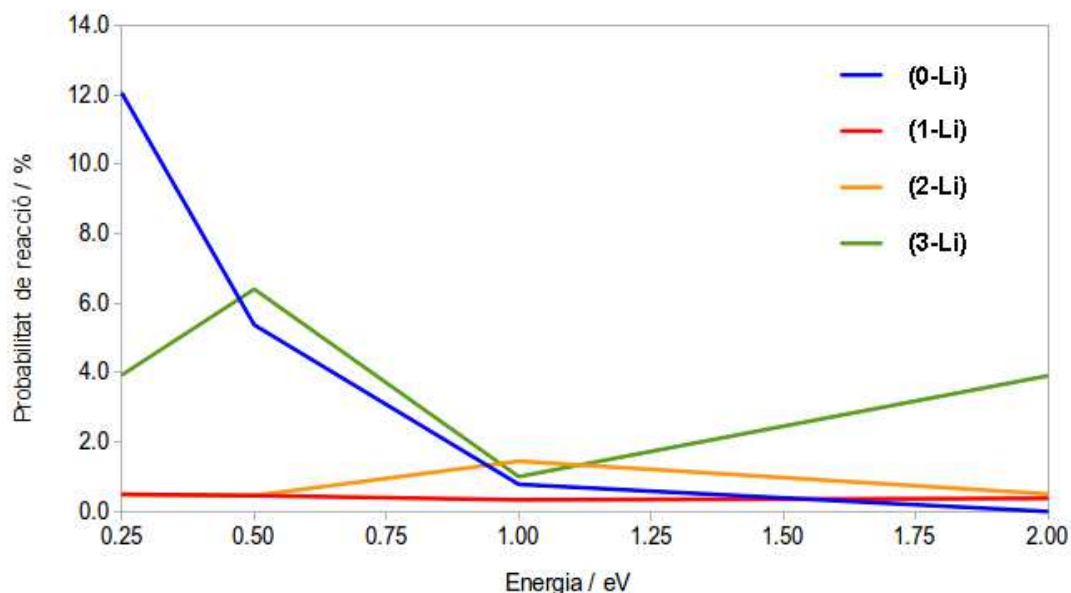


FIGURA 57 Probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió obtinguda teòricament a partir dels valors de la taula 12 amb les trajectòries prohibides sostretes.

4.3.3.6. Angles de dispersió

Un cop analitzades la rotació i la vibració, la mesura dels angles de dispersió dels fragments de les corresponents reaccions permet conèixer més sobre el mecanisme. L'angle entre el vector velocitat entre els dos fragments inicials i el vector velocitat dels dos fragments finals han estat calculats. El resultat es mostra a la Figura 58.

Es mostra la distribució de població de l'angle de sortida per a intervals de 20 graus a les corresponents energies de col·lisió. No s'observa el predomini de cap angle concret sobre els altres en cap dels dos fragments per a totes les energies de col·lisió simulades de les trajectòries reactives. D'altra banda, tenint en compte el mecanisme observat a la secció 4.3.3.4, on primerament es forma la diatòmica LiCl tant pel canal (1-Li) com pel (2-Li), cal pensar que la distribució d'angles resulti homogènia degut que, per l'obtenció d'aquests productes, es tracta d'una etapa posterior a la formació del canal (3-Li) perdent la influència de l'orientació geomètrica inicial. Respecte a la reacció (3-Li) no s'observa cap angle predominant degut a la llarga vida del l'adducte M1 restant importància a l'orientació inicial dels reactius.

4.3.3.7. Paràmetre d'impacte final

Per donar per finalitzada la secció de l'anàlisi dels fragments obtinguts de les col·lisions reactives es mesuren els paràmetre d'impacte final pels tres canals reactius. Els resultats es mostren a la Figura 59. Com en els cassos anteriors es representa el percentatge de reaccions de les reactives que es situen sobre l'interval de paràmetre d'impacte indicat.

Com s'observa s'han registrat valors entre 0 i 12 Å en els quals la majoria cauen compresos entre 2 i 6 Å en general per als tres canals reactius i les quatre energies de col·lisió seleccionades. Observant cada canal en particular, s'aprecia que els valors més recurrents pel paràmetre d'impacte final en la reacció (1-Li) es situen entre 2 i 6 Å mentre que pel (2-Li) s'ubiquen entre 2 i 4 Å. Aquests resultats són raonables tenint en compte que la distància d'equilibri del Cl al C(central) resulta de 2.859 Å a l'adducte M1 (Figura 46). A més, aquests resultats són coherents amb el mecanisme observat degut que la coordinació del Li^+ al doble enllaç carboni-carboni de la (1-Li). L'alcalí actua de pont entre el fragment C_3H_6 i el HCl provocant l'allargament del paràmetre d'impacte respecte el de la (2-Li) on la triatòmica HClLi^+ dissociava directament del C_3H_6 sense establir cap pont i escurçant el seu paràmetre d'impacte. Pel que fa al canal (3-Li) hi ha una lleugera preferència a situar-se entre 2 i 4 Å però sense menysprear l'interval 4–6 Å el qual mostra una població considerable. Novament s'accepten com a coherents aquests valors considerant-los comparables a la distància d'equilibri del Cl al C central de l'adducte corresponent a la geometria M1.

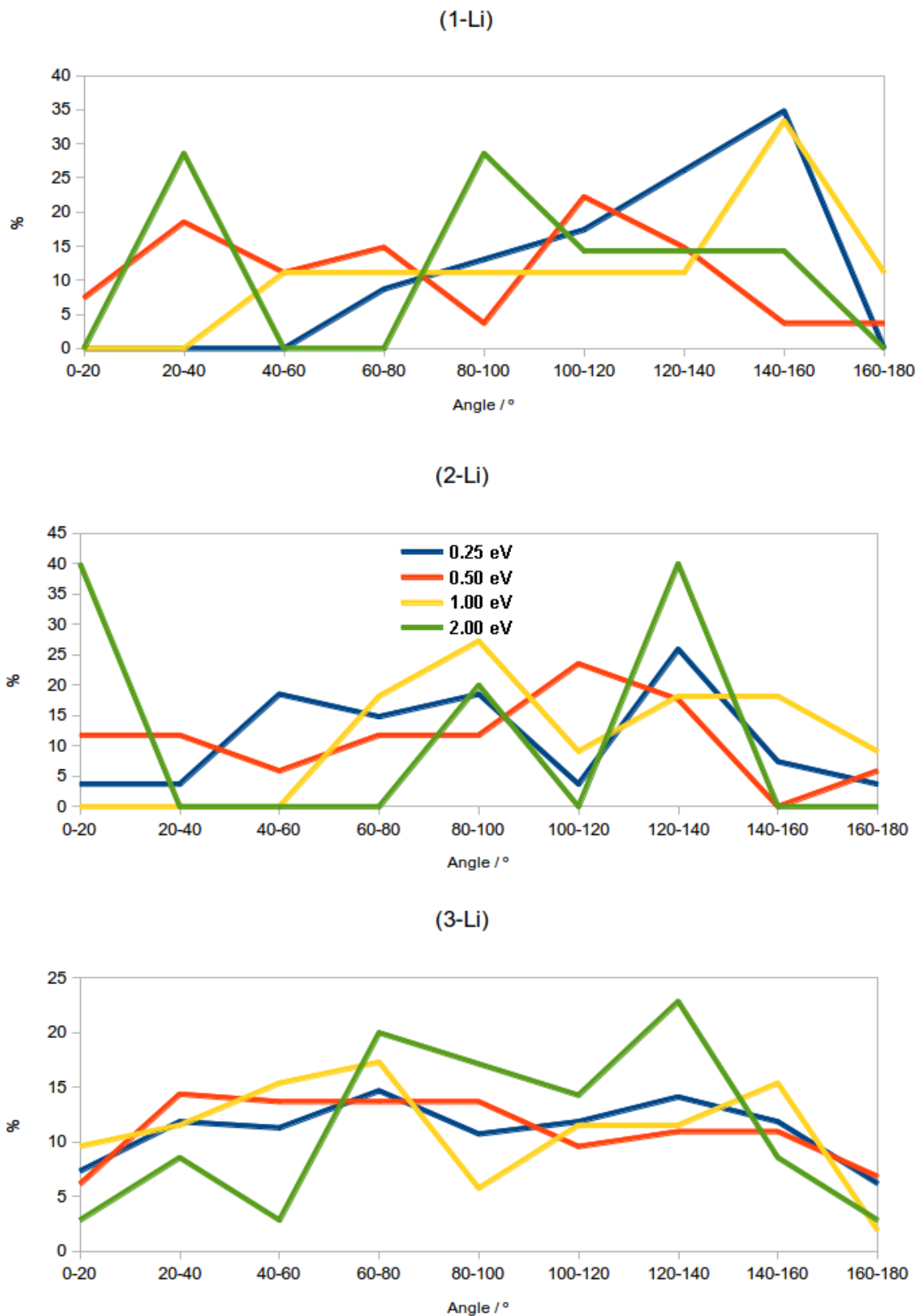


FIGURA58 Distribucions angulars per a les reaccions (1-Li), (2-Li) i (3-Li) .

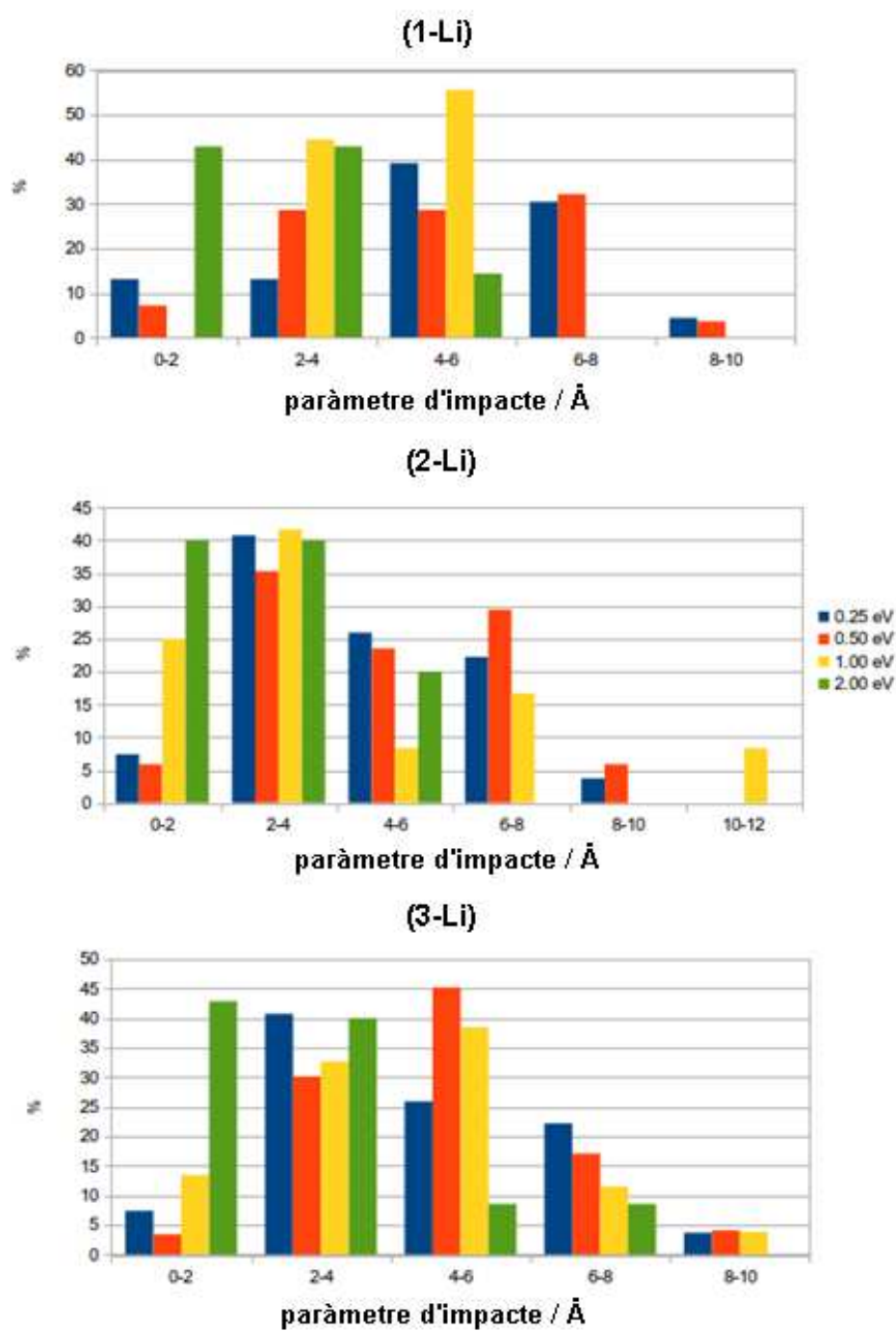


FIGURA59 Percentatge de població en funció del paràmetre d'impacte final per a les reaccions (1-Li), (2-Li) i (3-Li) per a cada energia de col·lisió.

4.3.4. Anàlisi RRKM

Finalment per acabar amb la presentació dels resultats experimentals es realitza un estudi RRKM amb el qual es calculen les constants de velocitat en funció de l'energia interna del sistema. Novament, igualment al sodi i al potassi, es calculen 8 constants de velocitat: M1 a reactius, M1 a (3-Li), M1 a M2, M2 a M1, M2 a M3, M3 a M2, M3 a (1-Li) i M3 a (2-Li). En aquest darrer cas, totes presenten factor de simetria $\sigma=1$, excepte la constant M2 a M3 on $\sigma=6$ (a diferència dels dos anteriors on era en la constant de M1 a M2 per ser el perfil de reacció diferent) pel fet que el clor pot enllaçar amb qualsevol dels 6 àtoms d'hidrogen (Figura 60 a)). Novament, es parteix d'una població de 10000 molècules localitzades a l'adducte M1, es simulen les transicions entre els el mínims localitzats a la superfície d'energia potencial fins assolir un estat estacionari fent servir Kinetic Monte Carlo. Aquests resultats referents al percentatge de població com a funció de l'energia interna representen a la Figura 60 b).

El resultat obtingut resulta interessant. Les ocurrencies no reactives disminueixen fins als 4 eV (sense tenir en compte la petita corba inicial), mentre que per la reacció (3-Li) succeeix el contrari; augmenta fins als 4 eV per després disminuir gradualment. En relació a la reactivitat del canal (1-Li), s'observa elevada a energies baixes, però decau ràpidament en augmentar l'energia en favor del canal (3-Li). Aquest fet és deu al contingut d'energia interna. Mentre és suficientment baixa, el sistema no assoleix el requeriment energètic de la (3-Li) i evoluciona a la (1-Li). Superat el requeriment energètic per dissociar a C_3H_7^+ i LiCl , aquest canal esdevé molt més recurrent degut a factors entròpics essent afavorit respecte el canal (1-Li). Pel que fa a la reactivitat mostrada pel canal (2-Li) el percentatge d'ocurrencies resulta tan baix durant tot l'interval d'energies pres que impedeix realitzar qualsevol interpretació més enllà de trobar-se desfavorida vers els canals (1-Li) i (3-Li). La reactivitat de (2-Li) és baixa degut a la competitivitat amb el canal (1-Li) on, malgrat mostrar un camí de reacció idèntic (excepte l'últim pas), aquesta darrera es troba més afavorida energèticament.

4.3.5. Comparació experiment-teoria. Conclusions

S'han mostrat els resultats del catió liti, l'últim sistema estudiat i es finalitzarà aquesta secció amb la pertinent discussió. A la part experimental (Figura 45) s'observen reactivitats per l'adducte de col·lisió M1 i pel fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{Li}^+$ de la reacció (1-Li) molt superiors a les vistes pels casos del sodi i del potassi (superiors a 100 \AA^2) i a més sense energia lliurar (model LGS³). La Figura 46 mostra un perfil de mínima energia de la superfície d'energia potencial coherent amb aquests resultats on la geometria M1 es troba en un pou de potencial (similarment als casos de sodi i potassi) i el canal (1-Li) resulta una reacció lleugerament exoèrgica sense barrera. D'altra banda, el canal (2-Li) mostra una important reactivitat en el seu màxim, superior a 20 \AA^2 i situat al voltant de 0.3 eV. Aquesta reacció és subtilment endoèrgica on la barrera la marquen els propis productes situats només a 0.08 eV per sobre de reactius.

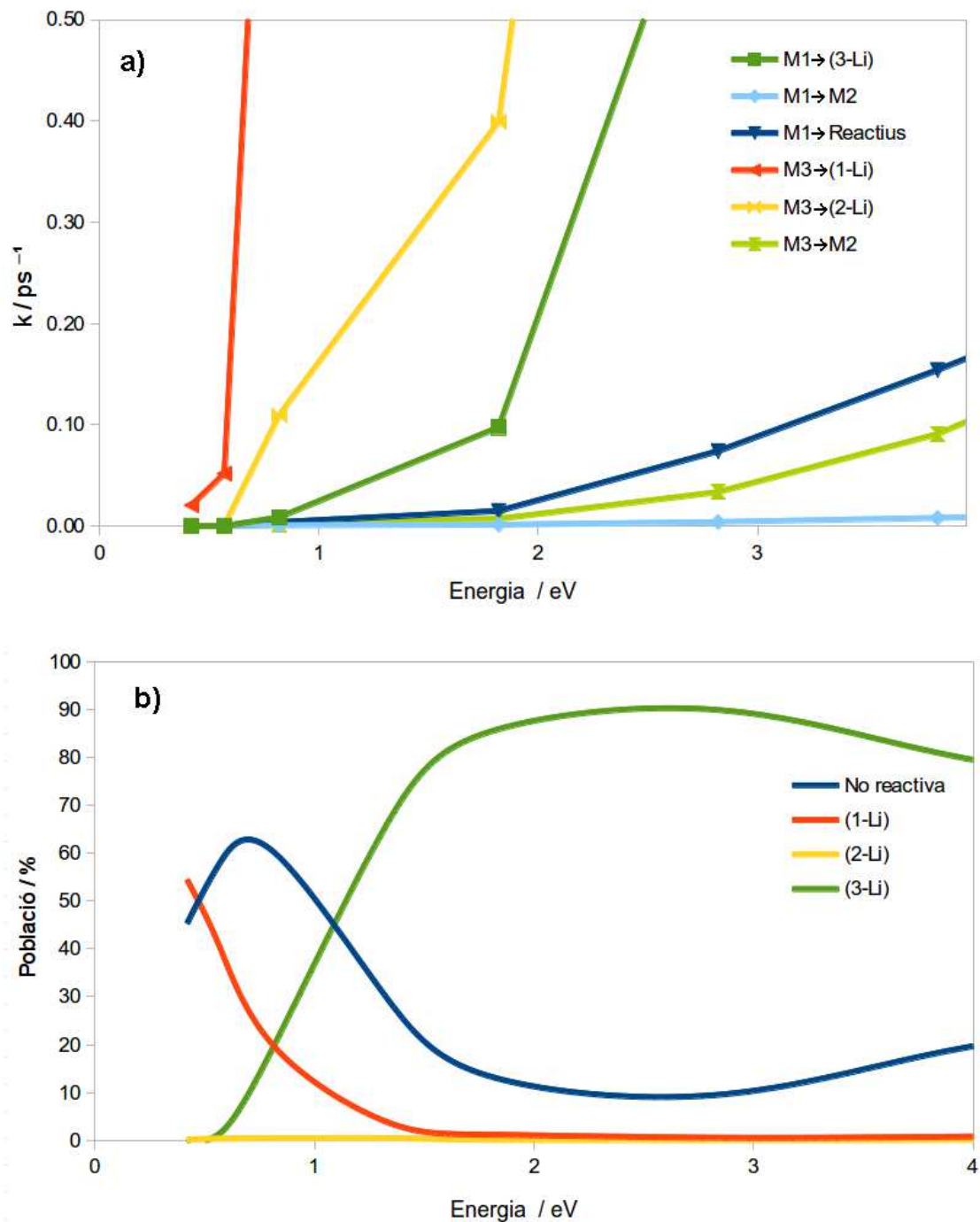


FIGURA60 a) Dependència de les constants de velocitat obtingudes mitjançant RRKM en funció de l'energia interna. Les constants corresponents a les transicions M2-M1 i M2-M3 tenen valors superiors al interval d'energia mostrat b) Percentatge de població final en funció de l'energia interna de l'adducte M1 pel sistema $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{Li}^+$.

Aquesta lleu barrera provoca que el comportament de la seva corba no resulti com la del adducte M1 ni com els productes de la reacció (1-Li), però mostri reactivitat per energies tendint a 0 eV. Per contra, els canals dissociatius (3-Li) i (4) mostren reactivitats més baixes (màxim al voltant de 2.5 \AA^2 pel C_3H_7^+ a 2 eV i màxim al voltant de 0.6 \AA^2 pel C_2H_3^+ a 6 eV) que les deshidrohalogenacions i més baixes que els ions de sodi i potassi amb llindars situats aproximadament a 0.5 eV pel C_3H_7^+ i a 2.9 eV pel C_2H_3^+ . Valors en concordança en comparació amb l'endoergicitat del canal (3-Li) (0.54 eV) i la del (4) (2.31 eV que sumats als 0.54 eV resulten 2.85 eV) reforçant la validesa de la SEP de la Figura 46. En termes de reactivitat el liti és, amb diferència, l'ió més favorable per les deshidrohalogenacions i el menys productiu per les dissociacions. Per les deshidrohalogenacions s'observa clarament com el perfil energètic resulta més favorable pel cas del liti [absent de barrera per la 1(a) i lleu, 0.08 eV, per la (2-Li)] que pel sodi i el potassi (on ambdues presenten barrera energètica) explicant aquesta diferència de reactivitat. No obstant, malgrat que les reaccions dissociatives són energèticament més favorables pel liti, la seva reactivitat és menor en comparació amb la del sodi i el potassi. La gran reactivitat dels canals de deshidrohalogenació provoca que la dels canals dissociatius minvi a més de la baixa massa del liti, la qual dificulta l'excitació dels modes normals de vibració associats a les dissociacions en comparació als resultats del sodi i del potassi.

En referència a la part de simulació de la dinàmica, s'observen resultats discrepants en comparació a l'experiment (Figura 57, probabilitat de reacció corregida). Així, mentre el comportament del canal (0-Li), (adducte de col·lisió M1) mostra un comportament similar a l'experiment, per als altres tres canals s'observen reactivitats dispars. Els canals de deshidrohalogenació mostren reactivitats molt baixes amb lleus màxims que no proporcionen informació suficient per a ser interpretats raonablement. No obstant, el canal dissociatiu (3-Li) mostra un curiós comportament. Mostra un màxim a 0.50 eV, disminueix fins a 1.00 eV i després augmenta fins a 2.00 eV. La baixa reactivitat de les dues deshidrohalogenacions i l'estrany comportament del canal (0-Li) s'explica des del mecanisme observat a les trajectòries simulades. Gran part d'aquestes trajectòries no evolucionen sobre el camí de mínima energia previst a la Figura 46 i es desenvolupen per un camí alternatiu. Així, en una primera etapa del mecanisme l'ió de liti s'enllaça al clor i la diatòmica formada dissocia de la resta de fragment (C_3H_7^+) mantenint-se a una distància relativament propera. En una segona etapa la diatòmica LiCl interacciona amb un dels protons d'un dels dos carbonis terminals i es forma la triatòmica HClLi^+ . A partir d'aquí es pot evolucionar a la reacció (1-Li) o bé a la (2-Li). Així, el problema d'aquest mecanisme resideix en el primer pas, on una trajectòria simulada pot acabar per excés de temps màxim havent format la diatòmica LiCl. En aquesta situació el programa identifica la trajectòria com a canal (3-Li) sense considerar la possibilitat d'evolucionar envers alguna de les dues deshidrohalogenacions. En conseqüència, cal pensar en un reactivitat per part de les deshidrohalogenacions subestimada mentre la de la dissociació (3-Li) es sobreestima

especialment a energies baixes on la possibilitat de superar el màxim temps de simulació resulta més probable.

En relació a les distribucions energètiques (rotacionals i vibracionals) mostren un comportament semblant a l'observat fins al moment pels casos de sodi i potassi. Així, pel que respecta a la distribució d'energia rotacional (Figura 55), similarment als casos de sodi i potassi, la tendència predominant ha estat l'obtenció dels fragments amb una energia rotacional baixa per a tots els canals. Respecte a la distribució vibracional, es tornen a obtenir resultats de l'ordre del altres dos ions alcalins. Com s'ha observat en aquesta tesi pels altres dos ions alcalins estudiats prèviament, els fragments petits (en aquest cas HCl i LiCl) mostren tendència a produir-se vibracionalment relaxats amb excepció del HClLi^+ que es mostra homogeni a tot l'interval d'energies mesurades. Pel que fa als fragments poliatòmics, s'observa més inclinació a absorbir l'energia cinètica de la col·lisió i transformar-la a vibracional similarment als altres dos casos de sodi i potassi. No obstant, el C_3H_6 , en valors absoluts conté menys energia vibracional que els altres dos fragments, fet que explica perquè el parell de fragments produïts mostri, en general, més energia vibracional que els altres dos fragments petits. Aquest fet podria venir donat pel mecanisme observat per part de la reacció (2-Li) on en el moviment en el qual el LiCl ataca a un protó per formar l' HClLi^+ és considerablement agressiu provocant una transferència d'energia vibracional per part del C_3H_6 a la triatòmica formada. En canvi, aquest fet no s'aprecia en el canal (1-Li) degut que en el mecanisme per formar l'HCl, l'ió de liti es situa sobre els dos carbonis transmetent l'energia vibracional al C_3H_6 i mantenint el HCl vibracionalment relaxat. En el que respecta als angles de dispersió, per aquests canals (Figura 58), no s'observa un angle predominant. Aquest fet es pot justificar des del mecanisme. El sistema roman a l'intermedi M1 durant un llarg període de temps provocant que l'orientació de partida de l'ió de liti sigui irrellevant per l'angle de sortida i produint una distribució homogènia en tot l'interval d'angles. Per concloure, es finalitza amb l'anàlisi de les distribucions justificant els valors obtinguts dels paràmetres d'impacte de sortida (Figura 59). Tal com s'observa, pels tres canals a les diferents energies simulades, la preferència del paràmetre d'impacte oscil·la entorn 2 i 6 Å. Tenint en compte aquesta coincidència i recordant el llarg temps de vida mostrat per part de l'intermedi M1 en tots els canals, cal pensar en una relació directa d'aquests valors amb aquest fet. Així, revisant la distància liti-carboni central resulta de 3.901 Å, valor intermedi entre els valors més recurrents trobats per aquest paràmetre d'impacte de sortida. Aquests resultats reforcen la idea de la permanència del sistema a l'intermedi M1 durant un llarg període de temps.

Per acabar la discussió de la part teòrica, s'acaba la secció amb l'anàlisi de resultats de teoria RRKM i la simulació KMC (Figura 60). Aquesta gràfica mostra resultats relacionats amb els valors de reactivitat obtinguts per la dinàmica directa i l'experiment. Així, s'observa una important reactivitat a energia baixa pel canal (1-Li) i una reactivitat presencial pel (2-Li). No obstant, a mesura que augmenta l'energia la producció de canal (3-Li) s'incrementa considerablement ràpid (mentre la del canal (1-Li) disminueix ràpidament) fins als 4 eV per després minvar suaument. Aquests

resultats revelen que, entròpicament, el canal més favorable és el (3-Li) tal com s'observa tant a la dinàmica com al KMC. La controvèrsia ve donada al fer la comparació amb l'experiment on les dues deshidrohalogenacions són clarament dominants en els valors de la secció eficaç reactiva (Figura 45). L'explicació és que, tal com s'ha suposat abans, el camí més freqüent per dur a terme les deshidrohalogenacions consisteix en la formació del LiCl en una primera etapa i en una segona sostroure un protó d'un dels carbonis terminals en lloc de seguir el camí de mínima energia. Aquest mecanisme resulta possible experimentalment i a algunes de les trajectòries simulades per dinàmica directa mentre que el KMC considera la possible transició des dels productes del canal 3 a la sostracció d'un dels protons explicant-se així el perquè del resultat mostrat.

En conclusió, malgrat que els resultats semblen dispars comparats entre si, s'ha de considerar que es tracta de models diferents. Els diferents resultats a cada model ajuda a conèixer amb més detall el comportament del sistema, la seva reactivitat a cada etapa intermèdia i global així com el mecanisme complet.

Capítol 5 - Comparació entre sistemes

Analitzats els processos corresponents a la col·lisió de l'*iso*-cloropropà individualment per a cadascun dels tres ions mitjançant les diverses metodologies exposades, resulta d'interès comparar entre si els diferents ions emprats.

Així, experimentalment, s'han determinen diferències significatives i progressives a mesura que augmenta la mida de l'ió. Tal com s'observa, les reaccions de deshidrohalogenació es veuen afavorides pels ions petits, on la major reactivitat la mostra el cas del Li^+ (amb molta diferència), seguida del Na^+ (una reactivitat baixa) i finalment el K^+ (reactivitat pràcticament nul·la). Tenint en compte la similitud topològica entre les superfícies d'energia potencial per als tres casos, aquest comportament s'explica des de l'energia d'enllaç de l'ió alcalí a la molècula $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ essent aquesta més favorable pel Li^+ i menys pel K^+ per motius de mida atòmica. Així, el Li^+ al ser més afí a enllaçar-se amb la molècula neutra, té més probabilitat d'evolucionar a través de la superfície d'energia potencial per esdevenir als productes de les deshidrohalogenacions. Per contra, el K^+ en no enllaçar-se amb el $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ utilitza la major part de l'energia de la col·lisió per excitar vibracionalment la molècula i provocar el trencament d'enllaços augmentant la probabilitat d'obtenció dels canals dissociatius (3-K) i (4) així com la detecció del fragment C_3H_5^+ no observat pels casos de Li^+ i Na^+ . Pel que fa al Na^+ , al trobar-se entre els altres dos alcalins, els seus resultats són intermedis entre ells, és a dir, hi ha una important reactivitat per les deshidrohalogenacions (inferior al Li^+) i per les dissociacions (inferior al K^+). D'altra banda, en el que respecta als llindars energètics també s'observa un increment per a tots els canals a mesura que creix la mida de l'ió, fet clarament relacionat a l'afinitat d'enllaç del metall alcalí al fragment $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ prèviament explicat.

Els resultats obtinguts per part dels càlcul de la caracterització de la superfície d'energia potencial sota nivell de teoria MP2 i base TZV expliquen molt correctament els valors de les seccions eficaces reactives mesurades. Així, malgrat que la topologia de la superfície és similar en tots tres casos, l'adducte corresponent a la geometria M1 esdevé menys profund a mesura que la mida de l'ió alcalí és incrementada empitjorant l'estabilitat del citat adducte. Per altra banda, la barrera del mecanisme complet (en tots els casos la geometria TS1) augmenta amb la grandària de l'ió alcalí a impactar (en el Li^+ la barrera del TS1 es troba directament sota reactius). Aquest fet justifica com la reactivitat, en general per tots els canals, disminueix com més gran és l'ió fet servir com a reactiu. Finalment, pels productes succeeix quelcom semblant; el liti proporciona els productes a una energia més baixa (de fet, la reacció (1-Li) directament és exoèrgica) mentre que el potassi els produeix amb més alta. Aquesta situació energètica dels productes justifica els llindars observats (evidentment més baixos pel sodi i més alts pel potassi) i la gran diferència de reactivitat en funció de l'ió reaccionant.

En relació a la dinàmica directa, la comparació resulta més complicada de realitzar. Per una banda, es disposa del cas del liti i del sodi en el qual s'ha fet servir el

nivell DFT-B3LYP a un interval d'energies comprés entre 0.25 i 2.00 eV i per un altra el potassi el qual ha utilitzat el mateix nivell que a la caracterització de la superfície; l'MP2 i a un interval d'energies entre 5 i 10 eV. Pels dos primers casos s'utilitza DFT per una qüestió de cost computacional degut que l'MP2 per a les energies de col·lisió indicades necessita un temps de CPU al menys cinc vegades superior al B3LYP (funcional que presenta el millor ajust a la superfície *ab initio*). Pel potassi s'ha preferit mantenir l'MP2 degut que ni el B3LYP ni cap funcional DFT dels examinats s'ajustaven correctament al perfil MP2. No obstant, degut que l'interval d'energia adoptat (7.5-10.0 eV, escollit perquè experimentalment era l'interval més reactiu) és alt, la simulació de les trajectòries a nivell MP2 no requeria d'un temps de CPU excessiu i era viable computacionalment. Tenint en compte això, s'observa com pel Liti (Figura 57), el canal més reactiu ha estat el (3-Li), seguit del (0-Li), el (2-Li) i mol properament el (1-Li) mentre que pel sodi l'ordre descendent és (0-Na), (2-Na), (3-Na) i finalment (1-Na) (amb molt baixa reactivitat). La comparació resulta complicada degut a la sobreestimació de les trajectòries etiquetades pel canal (3-Li) per motius del mecanisme de reacció seguit i que caldria esperar una evolució a deshidrohalogenacions (majoritàriament canal (1-Li)). No obstant, la reactivitat teòrica del sodi en termes de probabilitat de reacció resulta comparable als valor experimentals mesurats, des d'un punt de vista qualitatiu. Pel que fa al cas del l'ió de potassi, l'adducte de geometria M1 (canal (0-K)) no ha estat detectat degut a les altes energies de col·lisió emprades mentre que, a diferència de l'experiment, sí s'han detectat deshidrohalogenacions. El motiu pel qual possiblement l'experiment no es detecten, ve donat pel fet que el K^+ no coordina amb cap dels fragments generats actuant com a catalitzador i es detecta la presència d'aquest ió essent etiquetada com a col·lisió no reactiva. El canal dissociatiu (3-K) ha estat detectat i s'observa un comportament amb l'energia qualitativament similar a l'experiment.

En referència als mecanismes de reacció s'han observat comportaments dispars malgrat que la topologia de la SEP sigui similar entre tots tres ions. Així, el mecanisme majoritari observat per la reacció amb liti no segueix el camí de mínima energia i és produït en dues etapes. En la primera, l'ió de liti extrau l'àtom de clor formant la diatòmica LiCl el qual en un segona etapa sostrau un dels protons enllaçats a un dels carbonis terminals. Aquest mecanisme resulta possible a baixes energies degut que l'entalpia de reacció pel canal (3-Li) es situa només a 0.54 eV de reactius. L'estretor de coll d'ampolla de la superfície justifica el mecanisme seguit. Per contra, el mecanisme observat pel cas del sodi segueix un altre camí. El majoritàriament observat porta als productes del canal (2-Na) i segueix el camí de mínima energia previst fins assolir la geometria M2 obtenint un adducte on la triatòmica HClNa⁺ es troba formada. Des d'aquest punt, en lloc de continuar a través del camí marcat pel TS2 i l'M3, la triatòmica directament dissocia fins assolir productes. Novament, per motius d'estretor del coll d'ampolla del camí de mínima energia es justifiquen aquests resultats essent la reactivitat del canal (1-Na) massa baixa per considerar un possible camí alternatiu addicional. Finalment, en relació al potassi, degut que les trajectòries han estat simulades a altes energies i com s'ha comentat prèviament, el potent impacte del potassi

(presentant, a més, poca afinitat per ser coordinat amb els fragments involucrats) excita vibracionalment l'*iso*-cloropropà provocant la deshidrohalogenació on el K^+ actua com a catalitzador. La simulació per dinàmica directa d'aquest sistema ha permès d'identificar aquest procés invisible experimentalment. En referència al mecanisme d'obtenció del $C_3H_7^+$ és pràcticament igual per a tots tres ions. Aquest és tan simple com dissociar la diatòmica MCl (amb M com metall alcalí) des de l'adducte M1 obtenint els corresponents fragments tal com es suposava des de la caracterització de les tres superfícies d'energia potencials per a cada cas.

En el que respecta a les distribucions energètiques de les trajectòries reactives s'han trobat similituds per a tots tres ions. Així, per a la energia rotacional, els fragments produïts tant per les deshidrohalogenacions com per les dissociacions han tendit a energies baixes i mostraven un ràpid decaïment d'ocurrències a mesura que augmenta l'energia. Respecte a la distribució vibracional també s'han obtingut resultats similars entre els diferents ions: mentre que els fragments diatòmics i triatòmics presenten tendència a ser formats amb una energia vibracional tendint a baixa, els fragments poliatòmics es formen amb una moderada vibració indicant que acostumen a absorbir l'energia produïda de la col·lisió en forma d'energia vibracional. Pels angles de dispersió hi ha similituds entre el cas de liti i sodi on l'interval d'energia pres resulta el mateix obtenint-se homogeneïtat en els angles de sortida degut a la llarga vida mostrada per l'adducte M1. Per contra, pel cas del potassi s'ha classificat el canal (1-K) en *backward* i el (2-K) en *forward* observant els resultats dels angles de dispersió les animacions d'aquestes trajectòries. L'alta energia a la qual es simulaven aquestes condicions propicia una curta vida per l'adducte M1 provocant un reactivitat directament influenciada per l'orientació inicial dels fragments just abans de la col·lisió. Finalment, pel que fa als paràmetres d'impacte finals mostren valors diversos en funció de l'ió a impactar. Els diferents mecanismes observats per a cada ió alcalí justifiquen aquests resultats. Així, per als canals del cas del liti, en general, s'han obtinguts valors al voltant de 2-6 Å, pel cas del sodi al voltant de 4-5 Å i pel potassi hi ha més diversitat en funció del canal produït. Aquests valors es justifiquen pels valors de les distàncies entre els àtoms implicats en la trencada d'enllaços que condueixen als corresponents canals de reacció.

Finalment es donarà per acabada aquesta secció de comparació entre sistemes en la qual s'analitzaran les similituds i diferències trobades per la simulació RRKM-KMC. S'ha observat pels sistemes de sodi i potassi uns resultats molt similars en els quals els productes $C_3H_6 + HCIM^+$ han estat majoritàries seguides del $C_3H_6M^+ + HCl$ i finalment $C_3H_7^+ + MCl$ (amb M com a metall alcalí). Amb unes reactivitats similars la principal diferència resideix en la necessitat del cas del K^+ de contenir una energia interna superior per a l'obtenció dels productes de reacció. Sorpren el fet per part de les deshidrohalogenacions (2-Na) i (2-K) resultin més reactives que la (1-Na) i la (1-K) respectivament, fet explicat per l'estretor del coll d'ampolla de la (1-Na) i la (1-K) en comparació als canals (2-Na) i (2-K). Per altra banda, els resultats obtinguts pel liti resulten molt diferents. Mentre l'energia és moderada, el canal (1-Li) resulta el més

reactiu, però la reactivitat del (3-Li) respon notablement amb un lleuger augment de l'energia de col·lisió, fet diferencial amb els casos de sodi i potassi (d'un requeriment energètic superior), però en concordança amb els resultats obtinguts a la dinàmica. La baixa energia requerida per assolir els productes del canal (3-Li) (només 0.54 eV) i l'amplada de coll d'ampolla per aquest camí de reacció justifiquen els resultats on el canal (2-Li) mostra una reactivitat presencial.

Capítol 6 - Resum i Conclusions

Amb el propòsit de fer una extracció dels punts més específics presentats en aquesta tesi doctoral s'exposa un resum emfatitzant les idees més rellevants:

- S'ha realitzat un estudi combinat experimental i teòric sobre els sistemes de deshidrohalogenació ió-molècula del compost d'*iso*-cloropropà induït per col·lisió dels ions Li^+ , Na^+ i K^+ .
- L'estudi experimental s'ha dut a terme mitjançant la mesura de les seccions eficaces reactives dels processos descrits utilitzant la tècnica dels feixos moleculars. L'estudi teòric ha consistit en l'exploració de la SEP per càlculs *ab initio*, simulacions de trajectòries via Dinàmica Directa i un estudi RRKM-KMC prenent reproduir les condicions experimentals.
- L'aparell RF-GIB ha facilitat les mesures experimentals que han permès calcular les seccions eficaces reactives en funció de l'energia de col·lisió per als diferents productes de reacció de cada sistema.
- L'exploració de les SEP ha proporcionat informació termodinàmica i cinètica sobre les tres deshidrohalogenacions estudiades i ha justificat les energies llindar mesurades experimentalment.
- La Dinàmica "on the fly" ha permès calcular seccions eficaces pel K^+ i probabilitats de reacció pel Na^+ i el Li^+ (degut a les dificultats per optimitzar correctament el paràmetre d'impacte per a cada energia de col·lisió) per a cada canal amb l'objectiu de realitzar una comparativa amb la part experimental.
- La visualització completa de les trajectòries ha proporcionat informació sobre els camins de reacció més freqüents (no sempre coincidents amb el camí de mínima energia).
- L'adducte col·lisió M1, precursor dels productes de reacció per cadascun dels tres ions, ha estat detectat tant en l'experiment com en la teoria.
- Mitjançant la dinàmica s'ha observat un camí de reacció no detectable experimentalment (canal 1.5-K) pel cas del K^+ on les energies de col·lisió emprades eren superior a les dels altres dos ions.
- Un nombre considerable de productes s'han obtingut mitjançant dinàmica directa amb una energia vibracional inferior al seu ZPE essent aquestes, per tant, quànticament prohibides. No obstant, tenint en compte que es tracta de

trajectòries quasiclàssiques s'ha optat per dos models per confeccionar l'estadística:

1. Mantenir totes les trajectòries independentment que respectin o no el ZPE degut que durant tota la trajectòria, llevat de l'instant inicial, s'utilitza mecànica clàssica amb totes les seves conseqüències.
 2. Eliminar les que violen l'energia ZPE per la impossibilitat de ser obtingudes en un experiment real.
- Les constants de velocitat en funció de l'energia interna per a les diferents etapes dels mecanismes dels 3 processos s'han calculat mitjançant la teoria RRKM. Posteriorment s'han fet servir per a dur a terme la simulació KMC amb la qual s'ha estimat l'evolució a reactius o productes de l'adducte M1.

A continuació s'exposen les conclusions més determinants extretes durant la realització de la recerca experimental:

- Hi ha una clara dependència de la reactivitat general amb la mida de l'ió alcalí. Les deshidrohalogenacions (1-M i 2-M) es troben afavorides pel Li^+ mentre que l'ió K^+ beneficia les dissociacions (3-M i 4-M).
- Cap dels adductes de col·lisió per als tres sistemes presenta energia lliandar, és a dir, es tracta de reaccions desproveïdes de barrera energètica.
- La detecció dels adductes de col·lisió (M1) suggereix que aquestes presenten una llarga vida mitja.
- La barrera energètica, tant dels canals de deshidrohalogenació com els dissociatius, augmenta a mesura que s'incrementa la mida de l'ió tal com les energies lliandar mesurades revelen.
- L'energia lliandar i la producció d'un determinat canal, per a una energia donada, són independents entre si. Aquest fet indica que la topologia de la SEP resulta més determinant per a la productivitat d'un determinat canal que la barrera energètica que la delimita.

I finalment s'exposen les conclusions extretes durant la realització de la recerca teòrica:

- Similarment a l'experiment, la reactivitat depèn de la mida de l'ió alcalí essent els canals 1-M i 2-M en afavorits pel Li^+ i els canals (3-M i 4-M) per l'ió K^+ .
- La barrera energètica dels processos augmenta a mesura que s'incrementa la mida de l'ió així com la seva endotermicitat tal com indica la caracterització *ab initio* de la SEP.
- La caracterització *ab initio* ha revelat un mecanisme similar en el camí de mínima energia, on l'alcalí manté la distància amb l'*iso*-cloropropà en els punts estacionaris localitzats, pels cassos de Na^+ i K^+ . Per contra, el Li^+ necessita penetrar a l'interior de la molècula, arribant a situar-se entre el pla dels 3 carbonis, per conduir la reacció a l'IRC.
- Els tres ions mostren la possibilitat d'evolucionar a productes del canal (2-M) directament des del mínim M2 estalviant-se de travessar el TS2 i l'M3 via IRC.
- La detecció teòrica del canal 1.5-K pel cas del K^+ s'observa a energies de col·lisió superior a les dels altres dos ions. Seria necessari ampliar l'estudi de la dinàmica pel Li^+ i el Na^+ a energies de col·lisió més elevades per determinar si la producció d'aquest canal és més rellevant per l'energia o per la mida de l'ió.
- La comparació qualitativa de la probabilitat de reacció vers la secció eficaç reactiva pels cassos de Li^+ i Na^+ indica que el paràmetre d'impacte no depèn substancialment de l'energia de col·lisió.
- Globalment, els fragments produïts presenten tendència a formar-se amb moderada energia rotacional i una baixa energia vibracional. No obstant, ambdues magnituds es veuen incrementades en augmentar l'energia de col·lisió.
- L'estudi RRKM i el posterior KMC indiquen que els adductes de col·lisió M1 estabilitzats tendeixen a evolucionar cap als diferents canals de reacció sempre que el contingut d'energia interna resulti suficient.

Bibliografia

- (1) Lewis, G. N. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 762.
- (2) Linden, S. J. *Darke hieroglyphicks: Alchemy in English literature from Chaucer to the Restoration*; University Press of Kentucky, 1996.
- (3) Levine, R. D. *Molecular reaction dynamics*; Cambridge University Press, 2005.
- (4) Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*, 1208.
- (5) Rahman, A. *Physical Review* **1964**, *136*, A405.
- (6) Burkert, U.; Allinger, N. L. *Molecular mechanics*; American Chemical Society Washington, DC, 1982; Vol. 177.
- (7)
- (8) Minor, A. *Scanning* **2005**, *27*, 56.
- (9) Klemperer, W.; Vaida, V. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 10584.
- (10) Kingdon, J. B.; Ferland, G. J. *Astrophysical Journal* **1999**, *516*, L107.
- (11) Labuda, M.; Tergiman, Y. S.; Bacchus-Montabonel, M. C.; Sienkiewicz, J. E. *International Journal of Molecular Sciences* **2004**, *5*, 265.
- (12) Sabido, M.; de Andres, J.; Sogas, J.; Lucas, J. M.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Aguilar, A. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 5284.
- (13) McMahan, T. B.; Ohanessian, G. *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 2931.
- (14) Perel, J.; Daley, H. L.; Peek, J. M.; Green, T. A. *Physical Review Letters* **1969**, *23*, 677.
- (15) Aquilanti, V.; Casavecchia, P.; Grossi, G. *Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 3546.
- (16) Allison, J.; Ridge, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 7445.
- (17) Allison, J.; Ridge, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 4998.
- (18) Creasy, W. R.; Farrar, J. M. *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 5280.
- (19) Koizumi, H.; Armentrout, P. B. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12819.
- (20) Coletti, C.; Re, N. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 6563.
- (21) Lucas, J. M.; de Andrés, J.; Albertí, M.; Bofill, J. M.; Aguilar-Navarro, A. *International Journal of Quantum Chemistry*, n/a.
- (22) Batey, J. H.; Tedder, J. M. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1983**, 1263.
- (23) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (24) Curtis, T. S. *High Frequency Apparatus: Its Construction and Practical Application*; Everyday mechanics Company, Incorporated, 1916.
- (25) Bassi, D.; Tosi, P.; Schlogl, R. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1998**, *16*, 114.
- (26) Sabido, M.; Lucas, J. M.; de Andres, J.; Sogas, J.; Alberti, M.; Aguilar, A.; Bassi, D.; Ascenzi, D.; Franceschi, P.; Tosi, P.; Pirani, F. *Chemical Physics Letters* **2007**, *442*, 28.
- (27) Lopez, E.; Lucas, J. M.; de Andres, J.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 15977.
- (28) Heinz, O.; Reaves, R. T. *Review of Scientific Instruments* **1968**, *39*, 1229.
- (29) Ervin, K. M.; Armentrout, P. B. *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 166.
- (30) Teloy, E.; Gerlich, D. *Chemical Physics* **1974**, *4*, 417.

- (31) Tosi, P.; Fontana, G.; Longano, S.; Bassi, D. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989**, *93*, 95.
- (32) Gerlich, D. *Advances in Chemical Physics* **1992**, *82*, 1.
- (33) Tosi, P. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1667.
- (34) Pullins, S. H.; Dressler, R. A.; Torrents, R.; Gerlich, D. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2000**, *214*, 1279.
- (35) Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 2033.
- (36) Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 3259.
- (37) Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 3871.
- (38) Armentrout, P. B. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 219.
- (39) White, N. R.; Scott, D.; Huq, M. S.; Doverspike, L. D.; Champion, R. L. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 1108.
- (40) Chantry, P. J. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 2746.
- (41) Lifshitz, C.; Wu, R. L. C.; Tiernan, T. O.; Terwilliger, D. T. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *68*, 247.
- (42) Schlier, C. G. *Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2746.
- (43) Koizumi, H.; Armentrout, P. B. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12819.
- (44) Hideya, K.; Armentrout, P. B. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12819.
- (45) Rice, O. K.; Ramsperger, H. C. *Journal of the American Chemical Society* **1927**, *49*, 1617.
- (46) Szabo, A.; Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing.
- (47) Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69.
- (48) Møller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* **1934**, *46*, 618.
- (49) Manne, R. *Molecular Physics* **1972**, *24*, 935.
- (50) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford university press, 1989; Vol. 16.
- (51) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
- (52) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (53) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133.
- (54) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200.
- (55) Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098.
- (56) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623.
- (57) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*; Academic press.
- (58) Myers, J. K.; Pace, C. N. *Biophysical journal* **1996**, *71*, 2033.
- (59) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*; Access Online via Elsevier, 2001.
- (60) Liu, B. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 1925.
- (61) Truhlar, D. G.; Horowitz, C. J. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *68*, 2466.
- (62) Ponder, J. W.; Case, D. A. *Advances in protein chemistry* **2003**, *66*, 27.
- (63) Warshel, A.; Sharma, P. K.; Kato, M.; Parson, W. W. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics* **2006**, *1764*, 1647.
- (64) Liu, S.; Chen, J.; Zhang, Z.; Zhang, D. H. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 011101.
- (65) Meng, F.; Wang, T.; Wang, D. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 114307.

- (66) Song, H.; Lu, Y.; Lee, S.-Y. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 114307.
- (67) Cvitas, M. T.; Althorpe, S. C. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 024309.
- (68) Liu, S.; Xu, X.; Zhang, D. H. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 144302.
- (69) Fu, B.; Zhang, D. H. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 194301.
- (70) Monge-Palacios, M.; Rangel, C.; Corchado, J. C.; Espinosa-García, J. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 1887.
- (71) Espinosa-García, J.; Corchado, J. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 4455.
- (72) Monge-Palacios, M.; Rangel, C.; Corchado, J. C.; Espinosa García A, J. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 1887.
- (73) Corchado, J. C.; Bravo, J. L.; Espinosa-García, J. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 184314.
- (74) Bowman, J. M. *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *108*, 125.
- (75) Baldrige, K. K.; Gordon, M. S.; Steckler, R.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 5107.
- (76) Doubleday, C.; Bolton, K.; Peslherbe, G. H.; Hase, W. L. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9922.
- (77) López, J. G.; Vayner, G.; Lourderaj, U.; Addepalli, S. V.; Kato, S.; deJong, W. A.; Windus, T. L.; Hase, W. L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9976.
- (78) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- (79) Tipler, P. A.; Mosca, G. Física para la Ciencia y la Tecnología. Volumen 1A: Mecánica; Barcelona: Editorial Reverté, SA Tabla, 2004.
- (80) Sun, L.; Hase, W. L. *Rev. Comput. Chem.* **2003**, *19*, 79
- (81) Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Komornicki, A.; Lim, K. F.; Lu, D.-h.; Peslherbe, G. H.; Swamy, K. N.; Van de Linde, S. R.; Varandas, A. J. C. *QCPE Bull* **1996**, *16*, 43.
- (82) Bernholdt, D. E.; Apra, E.; Früchtl, H. A.; Guest, M. F.; Harrison, R. J.; Kendall, R. A.; Kutteh, R. A.; Long, X.; Nicholas, J. B.; Nichols, J. A. *International Journal of Quantum Chemistry* **1995**, *56*, 475.
- (83) Lourderaj, U.; Song, K.; Windus, T. L.; Zhuang, Y.; Hase, W. L. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 044105.
- (84) Kassel, L. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1927**, *32*, 225.
- (85) Eyring, H. *Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 107.
- (86) Laidler, K. J.; King, M. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 2657.
- (87) Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *Accounts of Chemical Research* **1980**, *13*, 440.
- (88) Bortz, A. B.; Kalos, M. H.; Lebowitz, J. L. *Journal of Computational Physics* **1975**, *17*, 10.
- (89) Larrivee, M. L.; Allison, J. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 7134.
- (90) Lucas, J. M.; de Andres, J.; Sogas, J.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Bassi, D.; Ascenzi, D.; Tosi, P.; Aguilar, A. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 10.
- (91) Lucas, J. M.; de Andres, J.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*, 13646.
- (92) Vanysek, P. *Vol* **1996**, *8*, 20.
- (93) Aguilar, J.; Lucas, J. M.; Andres, J. d.; Alberti, M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 18581.
- (94) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, 1347.

- (95) Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. In *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*; Elsevier, 2005; pp 1167.
- (96) Barnes; George, L.; Hase; William, L. *NH[4][+] + CH[4] Gas Phase Collisions as a Possible Analogue to Protonated Peptide/Surface Induced Dissociation*; American Chemical Society: Washington, DC, ETATS-UNIS, 2009; Vol. 113.
- (97) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 2936.
- (98) Kobayashi, Y.; Kamiya, M.; Hirao, K. *Chemical Physics Letters* **2000**, *319*, 695.
- (99) J. I. Steinfeld, J. S. F. a. W. H. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: New Jersey, 1989.
- (100) Varandas, A. J. C. *Chemical Physics Letters* **2007**, *439*, 386.
- (101) Bowman, J. M.; Gazdy, B.; Sun, Q. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 2859.
- (102) Peslherbe, G. H.; Hase, W. L. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 1179.
- (103) Ben-Nun, M.; Levine, R. D. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 8768.
- (104) Fichthorn, K. A.; Weinberg, W. H. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1090.
- (105) Aguilar, J.; de Andres, J.; Lucas, J. M.; Alberti, M.; Huarte-Larranaga, F.; Bassi, D.; Aguilar, A. *AIP Conference Proceedings* **2012**, *1501*, 1340.
- (106) Aguilar, J.; Lucas, J. M.; de Andres, J.; Alberti, M.; Bassi, D.; Aguilar, A. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 184310.
- (107) Aikens, C. M.; Webb, S. P.; Bell, R. L.; Fletcher, G. D.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Theoretical Chemistry Accounts* **2003**, *110*, 233.
- (108) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 2154.
- (109) Armentrout, P. B.; Rodgers, M. T. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 2238.
- (110) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639.
- (111) Dunning, T. H. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 716.
- (112) Rothman, M. J.; Lohr, L. L. *Chemical Physics Letters* **1980**, *70*, 405.
- (113) Fukui, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 4161.

