

13



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

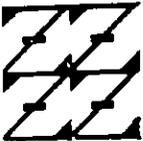
**“ESTUDIO QUÍMICO CUANTICO DE LA  
REACCIÓN DE LOS RADICALES DE TIPO  
PEROXILO CON EL NO<sub>3</sub>”**

299293

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A:  
**GARCÍA RAMOS NAPOLEÓN NICÉFORO**

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



ASESORA: DRA. GRACIELA BRAVO PEREZ

MÉXICO

2001.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/534/01**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: GARCIA RAMOS NAPOLEON NICEFORO**  
**P r e s e n t e .**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

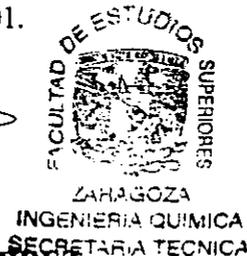
<b>Presidente:</b>	<b>Fis. Carlos Javier Martínez Gómez</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dra. Graciela Bravo Pérez</b>
<b>Secretario:</b>	<b>I.Q. Rafael Sánchez Dirzo</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Dominga Ortíz Bautista</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Cuauhtémoc Lagos Chávez</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**  
**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**  
México, D. F., 18 de Octubre del 2001.

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ**



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a mi asesora de tesis la Dra. Graciela Bravo Pérez, por su colaboración, su apoyo y paciencia durante el desarrollo de este trabajo.

Quiero agradecer al Dr. J. Raúl Álvarez Idaboy, al M. C. Armando Cruz Torres y a la Dra. Annia Galano Jiménez, por toda la ayuda que me prestaron. Todos forman actualmente el Grupo de Cinética Computacional del Instituto Mexicano del Petróleo.

Quiero expresar mi reconocimiento al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo, a través de su programa de becas para la realización de tesis de licenciatura.

Todo mi agradecimiento a los integrantes del jurado, por sus atenciones y tiempo para conmigo durante la revisión de este trabajo.

**A MIS PADRES:**

Por su profundo interés y confianza  
que siempre depositaron en mi.

**A MIS HERMANOS:**

Por que espero haber sido, ser y seguir  
siendo un ejemplo digno de ustedes.

**A MIS PROFESORES:**

Por la confianza y conocimientos  
que me brindaron desde el inicio  
de mi carrera hasta el termino  
de mi preparación profesional.

I. Q. Enrique Laguna Rodríguez

Q.F.B. Guadalupe Verónica Javier Basilio

M. en C. Gloria Peralta Otañez

Físico Carlos Javier Martínez Gómez

I.Q. José Antonio Zamora Plata

Dr. Roberto Mendoza Serna

I.Q. Dominga Ortiz Bautista

I.Q. Rene de la Mora Medina

I.Q. Raúl Ramón Mora Hernández

Etc.,

Etc.

**EN MEMORIA A:**

Químico Fernando Antonio Cantú Garza

**A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS:**  
Por su amistad y compartir grandes momentos.

Ricardo  
Gabriela  
Irene  
Josefina  
Edgar  
Salvador  
Omar  
Félix  
Hiram  
Carlos  
Ibette  
Etc.,  
Etc.

A: Lorena Anaya Chávez  
Por el cariño y el impulso que siempre  
tuvo a bien brindarme.

A: La Universidad Nacional Autónoma de México.

La Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

**A MIS AMIGOS:**

Por su valiosa y sincera amistad que de una u otra manera han contribuido a mi formación humana y profesional.

José L. Moreno  
Emmanuel Alvarez  
Víctor H. Vega  
Saúl Mendoza  
Justo J. Carrillo  
Ricardo Alvarez  
Hugo Carrillo  
Manuel U. Vázquez  
Carlos E. Bello  
Noé Zamora  
Guillermo Roldan  
Arturo González  
Mario Toriz  
Cristian López  
José Alvarez  
Etc.,  
Etc.

**EN MEMORIA A:**

Octavio Alvarez Chávez

## CONTENIDO

<b>Capítulo 1.- Introducción</b>	1
1.1.- La contaminación del aire	1
1.2.- Los efectos de la contaminación	2
1.2.1.- Efectos de la contaminación del aire sobre la salud humana	2
1.3.- Principales contaminantes	3
1.3.1.- Contaminación del aire por COVs	4
<b>Capítulo 2.- Antecedentes</b>	6
2.1.- Química de las emisiones contaminantes	6
2.1.1.- Formación de radicales NO <sub>3</sub> en la tropósfera	6
2.1.2.- Reacciones de COVs	6
2.2.- Interacción de los radicales RO <sub>2</sub> en la tropósfera	7
<b>Capítulo 3.- Fundamentos teóricos</b>	9
3.1.- La ecuación de Schrödinger	9
3.3.- Aproximación Born-Oppenheimer	13
3.3.- El método del campo autoconsistente Hartree-Fock	15
3.4.- Interacción de Configuraciones	19
3.5.- Teoría de Perturbación de Møller-Plesset	20
3.6.- Método de Grupo Acoplado	23
3.7.- Teoría del Funcional de la Densidad	27
<b>Capítulo 4.- Metodología</b>	29
4.1.- Programa Gaussian-98	29
4.2.- Procedimiento del cálculo	29
<b>Capítulo 5.- Resultados</b>	31
5.1.- Reacciones estudiadas	31
5.2.- Geometrías de reactivos y productos	37
5.3.- Geometrías de los estados de transición	40
5.4.- Geometrías de los prereactivos	43
5.5.- Gráficas de los valores de energía	45
5.6.- Calores de reacción	48
<b>Capítulo 6.- Conclusiones</b>	49
<b>Anexo A</b>	51
<b>Anexo B</b>	56
<b>Anexo C</b>	60
<b>Anexo D</b>	61
<b>Bibliografía</b>	62

## RESUMEN

La química juega un papel fundamental en nuestro medio ambiente. En las atmósferas contaminadas como las zonas urbanas, las concentraciones de los compuestos químicos llegan a tener concentraciones mas elevadas que los límites ambientales permitidos para la salud. De ahí que conocer los mecanismos químicos que gobiernan en estas atmósferas, es un tema de investigación de prioridad mundial fundamental.

En el presente trabajo se estudia la interacción química de los radicales peroxilo ( $RO_2$ ) con el nitrato  $NO_3$ , para el caso de  $R = H, CH_3$ , y  $C_2H_5$ . Estos radicales orgánicos juegan un papel importante en la química de las atmósferas contaminadas, como son las zonas urbanas. Su relevante abundancia proviene de oxidaciones ambientales con  $OH$  y  $NO_3$  de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), entre ellos, el radical alquilo (R.), el cual reacciona con  $O_2$ . El mecanismo químico entre los radicales peroxilo y el  $NO_3$  a partir de datos experimentales se explica como



En este trabajo se estudia teóricamente esta reacción con la metodología de cálculos moleculares y se determina el mecanismo químico para cada uno de los radicales R. Son reacciones de tipo exotérmico y de relevancia nocturna, ya que de noche es cuando la abundancia del  $NO_3$  es significativa, convirtiéndose en el principal oxidante de los COVs.

Se determinan las estructuras moleculares de los reactivos y productos, así como la existencia y estructura de un prereactivo con carácter muy similar al estado de transición. También se determina la estructura del estado de transición en las reacciones, y con ello, las energías de activación y entalpías de reacción. Las tres reacciones presentan un mecanismo químico muy similar. Se hace una comparación con los datos experimentales.

Este trabajo se desarrolla en 6 capítulos. Los resultados contribuyen a una base teórica que fundamenta futuras investigaciones tanto teóricas como experimentales dirigidas al estudio de la química ambiental. El contenido de estos capítulos se desglosa a continuación:

Uno.- Introducción. Se describen los efectos de la contaminación del aire y sus principales contaminantes. Dos.- Antecedentes. Se da un panorama general de las reacciones químicas nocturnas en la tropósfera, donde interviene el radical peroxilo y el  $NO_3$ . Tres.- Fundamentos teóricos. Explica los métodos teóricos aplicados para resolver la Ec. de Schrödinger de los sistemas moleculares e interacciones de las reacciones estudiadas. Cuatro. Metodología. Se describen los métodos empleados para determinar las estructuras moleculares, los caminos de reacción y sus mecanismos químicos. Cinco.- Resultados. Se presentan los datos obtenidos de estructuras moleculares, caminos de reacción y perfiles energéticos incluyendo reactivos, prereactivo, estados de transición y productos. Seis.- Conclusiones. Se discuten los resultados obtenidos en relación a la literatura y el acuerdo con los datos experimentales.

## NOMENCLATURA

$c = 3.00 \times 10^8$  m/s = Velocidad de la luz

$t$  = Tiempo

$\Psi$  = Función de onda dependiente del tiempo

$C$  = Constante

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

$\lambda = \hbar/p_x$  = Longitud de onda

$h = 6.626 \times 10^{-34}$  J·s = Constante de Planck

$\hbar = h/2\pi = h$  barra

$p_x = mv$  = Momentum

$m$  = Masa

$v$  = Velocidad

$E$  = Energía

$$i = \sqrt{-1}$$

$\hat{H}$  = Hamiltoniano

$\psi$  = Función de onda independiente del tiempo

$N$  = Número de electrones

$S$  = Número de núcleos

$r_{ik}$  = Distancia entre electrones

$R_k$  = Distancia entre núcleos

$M_k$  = Masa del núcleo

$Z$  = Número atómico

$\hat{F}$  = Operador Fock

$\hat{J}$  = Operador Coulomb

$\hat{K}$  = Operador intercambio

$\Phi$  = Orbital molecular

$\hat{T}^N$  = Operador Cluster

$T$  = Energía cinética

$\rho$  = Densidad electrónica

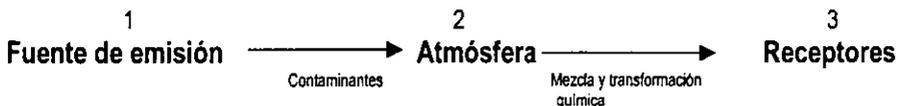
# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 LA CONTAMINACION DEL AIRE

La contaminación del aire puede definirse como cualquier condición atmosférica en la que ciertas sustancias alcanzan concentraciones lo suficientemente elevadas sobre su nivel ambiental normal como para producir un efecto en el hombre, los animales y la vegetación. Por "sustancias" entendemos cualquier elemento o compuesto químico, natural o artificial, capaz de permanecer o ser arrastrado por el aire. Estas sustancias pueden existir en la atmósfera en forma de gases, de gotas líquidas o partículas sólidas. Tal como se ha expresado, nuestra definición incluye cualquier sustancia, bien sea nociva o benigna; sin embargo, queremos limitar nuestra atención a aquellas sustancias que causan efectos nocivos.

La evolución de la contaminación del aire puede representarse como un sistema integrado por tres componentes básicos[1]:



La necesidad de acción, que es evidente, debe establecerse mediante un análisis científico y exhaustivo de todos los aspectos del problema.

La contaminación del aire se ha transformado en un problema mundial, ya que en último de los procesos, los contaminantes llegan a dispersarse en toda la atmósfera. Habitualmente, se piensa que la contaminación del aire es un fenómeno característico sólo de los grandes centros urbanos y de las regiones industrializadas, donde las concentraciones alcanzan con frecuencia valores varias veces superiores a los niveles ambientales.

## 1.2 LOS EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE

Existe evidencia real de que la contaminación del aire afecta la salud de las personas y de los animales, daña la vegetación, ensucia y deteriora los materiales, afecta al clima, reduce la visibilidad y la radiación solar, perjudica los procesos de producción, aumenta los riesgos y en general dificulta el disfrute de la vida y de las cosas.

Aunque algunos de estos efectos son específicos y mensurables, como en el caso de los daños causados en la vegetación, en los materiales, y la reducción de la visibilidad, la mayoría de ellos son difíciles de medir, como es el caso de los daños causados en la salud.

### 1.2.1 Efectos de la contaminación del aire sobre la salud humana

La proporción de un gas absorbido en las vías respiratorias y la que llega a las cavidades de los pulmones ésta regida por la ley de la solubilidad. Por ejemplo, el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) es muy soluble y, como consecuencia, será rápidamente absorbido en las vías respiratorias, causando un aumento de la resistencia de éstas (hinchazón), y estimulando la secreción de mucosidad. Por otro lado, el monóxido de carbono (CO), el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y el ozono ( $\text{O}_3$ ) son relativamente insolubles y pueden penetrar profundamente en el pulmón hasta las cavidades alveolares. El  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_3$  provocan edema pulmonar (hinchazón) que impide el intercambio de gases con la sangre. El CO pasa de las cavidades alveolares a la sangre, donde se combina con la hemoglobina del mismo modo que el oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Es importante hacer notar que un mismo efecto puede ser producido por más de un contaminante.

**Óxidos del nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ).**-No existe pruebas de que el monóxido de nitrógeno (NO) sea peligroso para la salud a los niveles de concentración encontrados en el aire. Sin embargo, el  $\text{NO}_2$  se transforma en los pulmones en nitroso aminas, algunas de las cuales pueden ser cancerígenas. Además, el  $\text{NO}_2$  puede pasar a la sangre donde forma un compuesto llamado meta hemoglobina. Se sabe que el  $\text{NO}_2$  irrita los alvéolos, produciendo síntomas parecidos a los del enfisema tras una exposición prolongada a concentraciones del orden de 1 ppm. Por otra parte los altos niveles de  $\text{O}_3$  troposférico (La tropósfera es la región de la tierra en la cual nosotros vivimos (de aproximadamente 10 Km. sobre la superficie terrestre))<sup>[2]</sup> que se registran en las ciudades en verano pueden aumentar la mortandad y los ingresos hospitalarios por asma y problemas respiratorios.

Por otra parte, varios de los contaminantes presentes en las emisiones de los vehículos son considerados cancerígenos o probables cancerígenos por el Centro Internacional de Investigación del Cáncer de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

### 1.3 PRINCIPALES CONTAMINANTES

Los focos de emisión de contaminantes se pueden clasificar en focos de origen natural, como las erupciones volcánicas, etc., y focos de origen antropogénico, los producidos por el hombre.

Dentro de los focos de origen antropogénico, podemos a su vez clasificarlos en fijos, móviles, multifocos, como se refleja en la Tabla 1.3.1.

<b>Tabla 1.3.1 FOCOS DE EMISIÓN ANTROPOGÉNICOS</b>	
<b>Focos Fijos</b>	
Industriales: Procesos Industriales, Incineradoras, Instalaciones de Combustión	
Domésticos: Instalaciones de Combustión	
<b>Focos Móviles</b>	
Automóviles, Aeronaves, Buques, Ferrocarriles.	
<b>Multifocos</b>	
Zonas Industriales y Áreas Urbanas.	

Se entiende por contaminantes primarios aquellos que son emitidos directamente desde los focos contaminantes y contaminantes secundarios a aquellos que se originan en la atmósfera por reacciones entre dos o más contaminantes primarios o entre un contaminante primario y otros constituyentes del aire.

Los principales contaminantes primarios se enlistan en la Tabla 1.3.2

<b>Tabla 1.3.2 CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS PRIMARIOS</b>	
<b>Grupo</b>	<b>Contaminantes</b>
Partículas	Cenizas, Aerosoles, Amianto...
Compuestos de S	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, Mercaptanos
Compuestos de N	NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Compuestos de C	CO, CO <sub>2</sub>
Orgánicos	Compuestos orgánicos volátiles (COVs), Aldehídos...
Halogenados	HF, HCl, Cl <sub>2</sub>
Metales Pesados	Pb, Cr, Cu, Mn, V, As, Cd, Hg

**Contaminación fotoquímica.**- los  $\text{NO}_x$  emitidos a la atmósfera pueden reaccionar, en presencia de  $\text{O}_2$  y luz ultravioleta, con los hidrocarburos, dando lugar a oxidantes, que son los causantes de la llamada contaminación fotoquímica.

El mecanismo de formación de los oxidantes fotoquímicos es complejo, realizándose por etapas a través de una serie de reacciones químicas. Algunos de los procesos implicados son la formación de  $\text{O}_3$  a partir de  $\text{NO}_2$  con luz, la formación de radicales libres para dar lugar a productos finales ó reaccionar con otros radicales, con los contaminantes primarios y con los constituyentes del aire, dando lugar a una mezcla de productos oxidantes, entre ellos destacan el Nitrato de Peroxiacetilo (NPA o PAN), el Nitrato de Peroxipropionilo (NPP), y el Nitrato de Peroxibenzilo (NPBz).

La formación de los oxidantes se ve favorecida en situaciones estacionarias de altas presiones asociadas a una fuerte insolación y vientos débiles que dificultan la dispersión de los contaminantes primarios.

Estos oxidantes fotoquímicos se caracterizan por tener una gran estabilidad. Una serie de estos compuestos, los clorofluorocarbonos (CFCs), son los máximos responsables de la disminución de la capa de  $\text{O}_3$ , ya que les da tiempo a ascender hasta donde ésta se sitúa [3]. Otro problema es lo que se conoce con el nombre de Smog (smoke + fog), que es la nube negra que se concentra en las grandes ciudades.

### 1.3.1 Contaminación del aire por COVs

Los COVs son compuestos de carbono que al reaccionar con hidróxidos ( $\text{HO}_x$ ),  $\text{NO}_x$  y otros químicos que se encuentran en la atmósfera forman  $\text{O}_3$ , uno de los principales componentes del smog .

La emisión de COVs presenta problemas en el medio ambiente y la emisión de estos ocurre por varias razones, principalmente combustibles muy volátiles emiten elevadas cantidades de COVs. La industria automotriz en nuestro país es una de la principales generadora de COVs en operaciones de recubrimientos (pintado) de carrocerías de automóviles.

Las reacciones de radicales libres, son la fuerza motriz para la mayoría de los procesos químicos en la atmósfera. Investigaciones recientes muestran que la concentración de radicales peroxilos ( $\text{RO}_2$ ) y radicales nitrato ( $\text{NO}_3$ ) en la tropósfera nocturna exceden los niveles a los del día<sup>[4]</sup>, sobre todo en áreas urbanas. En la Tabla 1.3.3 se reportan las concentraciones de los radicales más reactivos en la tropósfera que deben considerarse cuando se evalúa la química ambiental<sup>[5]</sup>.

**Tabla 1.3.3 Radicales más reactivos en la tropósfera**

Radical	$\text{O}_3$	$\text{OH}$	$\text{HO}_2$	$\text{NO}_3$
Concentración (moléculas/ $\text{cm}^3$ )	$5 \times 10^{12}$	$1 \times 10^7$	$2 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{10}$

## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1. QUÍMICA DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES

En la tropósfera son generados los compuestos químicos como resultado de las actividades humanas. En ella se lleva una serie de reacciones complejas y transformaciones, que resultan en la formación de O<sub>3</sub> en áreas urbanas.

##### 2.1.1. Formación de radicales NO<sub>3</sub> en la tropósfera

La presencia de NO en la tropósfera es de gran importancia en la generación de radicales nitrato a través de las reacciones<sup>[6]</sup>:



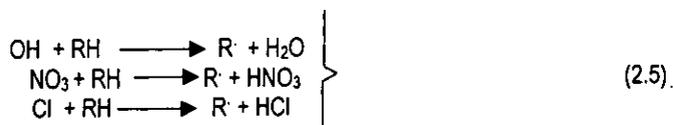
durante el día el NO<sub>3</sub> se fotóliza rápidamente:



siendo más estable durante la noche, por lo tanto se encuentra en mayor concentración<sup>[4]</sup>.

##### 2.1.2. Reacciones de COVs

Los COVs participan en las reacciones atmosféricas en mecanismos complejos, los cuales se comprenden parcialmente. Los alcanos(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) reaccionan con los radicales OH en el día, NO<sub>3</sub> en la noche y con átomos de Cl como se muestra<sup>[6]</sup>:



el radical alquilo (R) reacciona rápidamente con O<sub>2</sub> para formar el radical peroxilo.

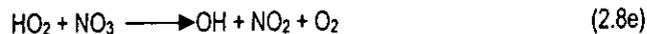
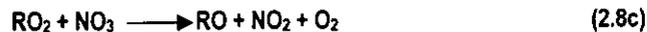


## 2.2. INTERACCIÓN DE LOS RADICALES RO<sub>2</sub> EN LA TROPÓSFERA

Durante el día el radical peroxilo interviene en la producción de O<sub>3</sub> dentro del siguiente ciclo de reacciones<sup>[7]</sup>:



mientras que en la noche; Las reacciones entre los radicales peroxilo, tales como metilperoxilo (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), etilperoxilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) y el radical hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>), y el radical NO<sub>3</sub> tienen un papel importante en la generación de radicales HO<sub>x</sub> (OH, HO<sub>2</sub>) en la tropósfera nocturna, por medio del siguiente ciclo de reacciones<sup>[8]</sup>:



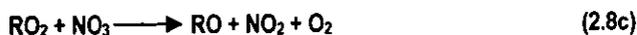
donde R = H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Es de gran importancia conocer la interacción química que sucede entre los radicales peroxilos con NO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>.

Se han realizado las investigaciones experimentales<sup>[10]</sup> para determinar las constantes de velocidad de la reacción (2.8c) dada la importancia que presenta como precursor en la producción de HO<sub>x</sub> durante la tropósfera nocturna. Es de gran interés conocer el mecanismo químico de esta reacción ya que en la actualidad no se conoce, y tampoco se sabe si el mecanismo cambia en los distintos R = H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Hasta ahora se creyó que ésta es una reacción elemental, que pasa de reactivos a productos directamente sin intervenir un prereactivo. Los experimentos realizados únicamente se han dirigido a determinar la constante de velocidad y las entalpías de reacción.

Este mecanismo y otras propiedades electrónicas de las estructuras involucradas pueden ser determinados a partir de los métodos químico cuánticos, los cuales se enfocan a resolver la ecuación de movimiento de un sistema cuántico de partículas. Una de las formas de comprensión de las propiedades de estos sistemas, es basándose en la mecánica cuántica que rige el comportamiento de las partículas atómicas, moleculares y sus interacciones.

Así se pueden estudiar las reacciones químicas, los mecanismos químicos que las rigen y sus energías.

En particular se estudia la reacción:



donde R = H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Estos son los únicos radicales que se han estudiado experimentalmente<sup>[11]</sup>. Esta es una reacción que desempeña un papel importante en la química nocturna. Se aplicará la metodología de cálculos moleculares para determinar el mecanismo de reacción, las estructuras moleculares, energías de activación y entalpías de reacción. Los resultados se compararán con los datos experimentales.

# CAPITULO 3

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1. LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Uno de los primeros desarrollos de la mecánica cuántica fue llevada a cabo por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926 al deducir la ecuación que obedece la función de onda asociada con una partícula[12]. Tomando como punto inicial una ecuación fundamental para una onda que se desplaza sobre el eje x que viaja en el vacío a una velocidad c, esta ecuación es[13]:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (3.1)$$

Schrödinger reemplazó esta ecuación por:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (3.2)$$

donde  $\Psi(x, t)$  es una función que describe el comportamiento de una partícula (electrón) y está en función de la distancia x y del tiempo t. Una solución de la ecuación (3.2) es[14]:

$$\Psi(x, t) = Ce^{i\alpha} \quad (3.3)$$

donde C es una constante, i es  $\sqrt{-1}$  y  $\alpha$  es la fase dada por:

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (3.4)$$

Esta función  $\Psi(x, t)$  recibe el nombre de eigenfunción o función de onda de la partícula. La siguiente etapa en el argumento de Schrödinger fue sustituir la relación de De Broglie para  $\lambda = \hbar/p_x$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de una partícula,  $\hbar = h/2\pi$  (h es la constante de Planck) y  $p_x = mv$  (m = masa y v = velocidad). También introduce la relación Planck-Bohr para  $v = E/h$  y la ecuación (3.4) se transforma en:

$$\alpha = \frac{xP_x - Et}{\hbar} \quad (3.5)$$

y  $E$  es la energía del sistema de una partícula.

La diferenciación parcial de  $\Psi$  con respecto a  $t$  da :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\Psi \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i\Psi \left( \frac{-E}{\hbar} \right) \quad (3.6)$$

Esta ecuación al reordenarse da:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi \quad (3.7)$$

que es la ecuación de eigenvalor, donde el eigenvalor de la energía  $E$  está dado por el operador:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.8)$$

Lo que significa que se toma la derivada parcial de la función  $\Psi$  con respecto a  $t$  y el resultado se multiplica por  $-\hbar/i$  para obtener el valor de  $E$ . En consecuencia, la ecuación (3.7), indica que si se lleva a cabo esta operación sobre la función  $\Psi$ , se obtiene la energía  $E$  multiplicada por la eigenfunción  $\Psi$ .

También se puede tomar la derivada parcial de  $\Psi$  con respecto a  $x$ , se obtiene:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i\Psi \frac{\partial \alpha}{\partial x} = i\Psi \left( \frac{p_x}{\hbar} \right) \quad (3.9)$$

que reordenando da:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi \quad (3.10)$$

el operador de momento lineal  $p_x$  está dado por:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.11)$$

y que cuando opera sobre la función  $\Psi$  da el valor del momento lineal multiplicado por la función.

Poniendo al electrón en un potencial conservativo  $V(x)$ , que bien puede ser producido por otra partícula, da una expresión para la energía que es:

$$E = -\frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad (3.12)$$

cuya representación por medio de operadores es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathcal{V} \quad (3.13)$$

y se dice que  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema de una partícula. Aplicando  $\hat{H}$  a una función de onda equivalentemente a como se hizo en (3.7) obtenemos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathcal{V}(x) \right] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.14)$$

que es la ecuación de Schrödinger para una dimensión (  $x$  ) generada bajo el potencial  $\mathcal{V}$  . Esta ecuación se puede extender a tres dimensiones usando:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.15)$$

Este es el operador Laplaceano. La función  $\Psi ( x, t )$  y  $\mathcal{V} ( x )$  son ahora reemplazadas por  $\Psi ( x, y, z, t )$  y  $\mathcal{V} ( x, y, z )$  y la ecuación (3.14) se transforma en:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathcal{V} \right] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.16)$$

Esta es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para tres dimensiones.

En muchos problemas, como los relacionados con las estructuras de átomos y moléculas, se separa la parte temporal de la espacial y se trata solamente el caso estacionario. La función  $\Psi ( x, y, z, t )$  dependiente del tiempo puede expresarse como:

$$\Psi ( x, y, z, t ) = \psi ( x, y, z ) e^{i\omega t} \quad (3.17)$$

donde  $\psi ( x, y, z )$  es la función independiente del tiempo.

Sustituyendo la ecuación (3.7) en (3.14) dá:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(x, y, z) \right] \psi = E \psi ( x, y, z ) \quad (3.18)$$

es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, es decir,

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.19)$$

### 3.2 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER

Extendiendo ahora el problema de un electrón a N en un sistema molecular de S núcleos y ejercidos por el potencial electrostático de Coulomb, el operador Hamiltoniano se expresaría así:

$$\hat{H}_T = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^S \frac{1}{2} \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.20)$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término es la energía cinética de los núcleos, el tercer término es la energía potencial de atracción núcleo-electrón, el cuarto término es la energía potencial de repulsión entre núcleos y el último término es la energía potencial de repulsión entre electrones.  $M_k$  es la masa del k-ésimo núcleo,  $Z_k$  es el número atómico del k-ésimo núcleo,  $r_{ik}$  es la distancia entre el i-ésimo electrón y el k-ésimo núcleo,  $r_{ij}$  es la distancia entre el i-ésimo y el j-ésimo electrón y  $R_{kl}$  es la distancia entre el k-ésimo y l-ésimo núcleo.  $r$  son coordenadas electrónicas y  $R$  son coordenadas nucleares.

Puesto que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente en relación a estos últimos y por lo tanto, se puede considerar que los electrones se mueven bajo la influencia del campo eléctrico generado por los núcleos fijos. Con esta consideración, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer (BO)[15], el segundo término de la ecuación (3.20) puede despreciarse. Así mismo, el cuarto término de esta expresión puede considerarse de magnitud constante. Entonces, la parte electrónica de (3.20) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{\text{Elec.}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.21)$$

y  $\hat{H}_{\text{Elec.}}$  se define como el Hamiltoniano electrónico, dado que solo contiene términos que describen a los N electrones del sistema, los cuales se mueven bajo la influencia generada por los S núcleos fijos.

La aproximación Born-Oppenheimer permite plantear la ecuación de Schrödinger en términos del Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{\text{Elec}} \psi_{\text{Elec}} = E_{\text{Elec}} \psi_{\text{Elec}} \quad (3.22)$$

donde la función de onda electrónica  $\psi_{\text{Elec}}$  depende de las coordenadas electrónicas ( $\mathbf{r}_i$ ) y paraméricamente de las coordenadas de los núcleos ( $\mathbf{R}_k$ ) es decir.

$$\psi_{\text{Elec}} = \psi_{\text{Elec}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_k\}) \quad (3.23)$$

Una vez resuelto el problema electrónico, el valor de energía total del sistema se obtiene de la suma de la energía electrónica y el término de repulsión entre los núcleos.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{Elec}} + \sum_{k < l}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.24)$$

En lo sucesivo estaremos siempre dentro de la aproximación BO.

### 3.3 EL METODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE HARTREE-FOCK

La solución electrónica de la ecuación de Schrödinger para más de un electrón no es exacta. Douglas R. Hartree fue capaz de desarrollar un método intuitivo para resolver la ecuación de Schrödinger para estos casos[12]. De acuerdo a Hartree, la función de onda electrónica es un producto de orbitales (atómicos o moleculares, según se trate un sistema de un átomo o de un arreglo molecular).

$$\psi = \Phi_1\Phi_2\Phi_3\cdots\Phi_N \quad (3.25)$$

Donde se asume que  $\Phi_1$  contiene al electrón 1,  $\Phi_2$  al electrón 2, y así sucesivamente hasta el N-electrón.  $\Phi_i(x, y, z)$  es una eigenfunción de un Hamiltoniano con un electrón.

La función  $\psi$  de Hartree propuesta como un producto de funciones electrónicas independientes no satisface el principio de antisimetría.

Las funciones monoeléctricas que describen de forma completa a un electrón, depende tanto de las coordenadas espaciales ( $x, y, z$ ), como de las coordenadas spin  $\alpha$  ( $\omega$ ) o  $\beta$  ( $\omega$ ). A este tipo de funciones de onda monoeléctricas se les conoce como spin-orbitales  $\chi = (x)$ , es decir  $\chi = \Phi\alpha$  ó  $\chi = \Phi\beta$ . Los spin-orbitales dependen de las tres coordenadas electrónicas  $n_i$  y de la coordenada de spin  $\omega_i$  para el electrón  $i$ . Estas cuatro coordenadas se representa colectivamente por  $\tau_i$ .

$$\tau_i = \{ n_i, \omega_i \} \quad (3.26)$$

Así, la función de onda electrónica para un sistema de N electrones es entonces una función de  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N$ , es decir:

$$\psi = \psi(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N) \quad (3.27)$$

Como consecuencia de la indistinguibilidad de los electrones dentro del sistema y de que el cuadrado de la función de onda debe ser invariante ante el intercambio de las coordenadas de los electrones, la ecuación (3.27) debe satisfacer el principio de antisimetría, el cual establece que:

$$\psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = -\psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad (3.28)$$

es decir, el intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones debe traducirse en un cambio de signo de la función de onda y esto es conocido como el principio de Pauli o el principio de antisimetría.

Empleando la aproximación de partícula independiente propuesta por Hartree y dentro de la aproximación spin-orbital, una forma de construir funciones de onda antisimétricas para un sistema de N electrones, es mediante un determinante de la forma:

$$\psi(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\tau_1)\chi_1(\tau_1)\dots\chi_k(\tau_1) \\ \chi_1(\tau_2)\chi_1(\tau_2)\dots\chi_k(\tau_2) \\ \vdots \\ \chi_1(\tau_N)\chi_1(\tau_N)\dots\chi_k(\tau_N) \end{vmatrix} \quad (3.29)$$

donde  $(N!)^{-1/2}$  es un factor de normalización. Este arreglo para la función de onda que tiene N electrones que ocupan N-spin-orbitales se conoce como determinante de Slater, el cual cumple con el principio de antisimetría.

Los determinantes de Slater también satisfacen el principio de exclusión, el cual establece que solo un electrón puede ser descrito por un spin-orbital. Existe una forma abreviada de expresar los determinantes de Slater en donde solo se escriben los elementos de la diagonal del determinante

$$\psi(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N) = | \chi_1(\tau_1)\chi_1(\tau_2)\dots\chi_k(\tau_N) | \quad (3.30)$$

Vladimir A. Fock introduce un nuevo operador  $\hat{F}$ , conocido como el operador de Fock monoeléctrico, el cual incluye el intercambio de electrones y resuelve las ecuaciones de Hartree-Fock (HF), en las cuales cada spin-orbital es una eigenfunción de  $\hat{F}$ .

$$\hat{F}(i) \chi_i(i) = \epsilon_i \chi_i(i) \quad (3.31)$$

El eigenvalor  $\epsilon_i$  es la energía del  $\chi_i$  orbital. El operador Fock es definido como:

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{Z_i} \frac{Z_i}{r_i} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - \hat{K}_j) \quad (3.32)$$

donde el operador Coulomb  $\hat{J}_i$  y el operador intercambio  $\hat{K}_i$  son definidos como:

$$\hat{J}_i \chi(i) = \left[ \int \chi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(j) d\tau \right] \chi_i(i) \quad (3.33)$$

$$\hat{K}_i \chi(i) = \left[ \int \chi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(j) d\tau \right] \chi_i(j) \quad (3.34)$$

El primer término de la ecuación (3.32) es la energía cinética de un electrón, el segundo término es la energía potencial para la atracción entre un electrón y el núcleo. El operador Coulomb  $\hat{J}_i$  es la energía potencial de interacción entre el electrón  $i$  debido a la presencia de otro electrón ocupando el spin-orbital  $\chi_i$ , el factor 2 es porque asumimos que hay dos electrones en cada orbital espacial ( por simplicidad hemos elegido para explicar la metodología de un sistema de electrones apareados, donde esto se le llama un sistema de capa cerrada ).

El operador intercambio  $\hat{K}_i$  no tiene interpretación física, pero cumple con el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de electrones.

El operador de Fock se construye a partir de sus propias eigenfunciones. De allí que, la ecuación HF se resuelve iterativamente mediante el procedimiento conocido como el método de campo autoconsistente (SCF). Básicamente este método consiste en hacer una suposición inicial de spines-orbitales, calcular el campo promedio y entonces resolver la ecuación de eigenvalores para obtener un nuevo conjunto de spines-orbitales. Con el nuevo conjunto de spines-orbitales, se calcula el campo promedio para obtener un nuevo conjunto de spines-orbitales, repitiendo este proceso hasta que se alcanza la autoconsistencia.

La función de onda obtenida mediante SCF es la aproximación variacional del sistema molecular. En la práctica, la forma simple para describir a los orbitales moleculares  $\Phi$ , es a través del método de combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO). Entonces escribimos el orbital molecular  $\Phi$  como:

$$\Phi = \sum_{u=1}^k C_u \phi_u \quad (3.35)$$

como lo indica, se supone que el orbital molecular  $\Phi$  se obtiene de la combinación lineal de los orbitales atómicos  $\phi_{ui}$ , en esta expresión la  $C_{ui}$  son los coeficientes que indican los pesos relativos de cada orbital atómico  $\phi_{ui}$ .

Si el conjunto de funciones de base  $\phi_{ui}$  es completo, el orbital sería representado de forma exacta por esta expansión. Sin embargo, normalmente, es necesario truncar la expansión a un número finito  $k$  de funciones de base. Usualmente, el conjunto de funciones de base son funciones gaussianas de la forma:

$$\phi_{ui}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2) \quad (3.36)$$

Mediante el procedimiento SCF se encuentran los coeficientes de las combinaciones lineales asociadas a la ecuación (3.35) para los diferentes orbitales que minimizan mediante el proceso variacional HF la energía del sistema.

Hay una expresión alternativa para determinar la energía total del sistema.

$$\varepsilon_i = \int \chi_i \hat{F} \chi_i d\tau \quad (3.37)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.38)$$

En la ecuación (3.38)  $\varepsilon_i^0$  representa la energía de un electrón que interviene con los demás y el segundo término es la suma de las energías de Coulomb e intercambio donde intervienen todos los electrones.

Ahora, si todos los orbitales son doblemente ocupados, esto es que cada uno tiene un electrón  $\alpha$  y un  $\beta$ , la suma de las energías orbitales de todos los electrones es la energía total del sistema:

$$E = \sum_i^N 2\varepsilon_i^0 - \sum_{i=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.39)$$

### 3.4 INTERACCION DE CONFIGURACIONES

Nos interesamos en obtener la energía de correlación ( $E_{corr}$ ), la cual es definida como la diferencia entre la energía no relativista del sistema ( $\epsilon_0$ ) y la energía Hartree-Fock ( $E_0$ ) [16].

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \quad (3.40)$$

Nosotros emplearemos el método de interacción de configuraciones (CI), que es una aproximación tradicional para describir la correlación electrónica en moléculas en las cuales uno describe la función de onda como una sumatoria de varios determinantes Slater, con coeficientes que deben ser optimizados. Entonces, escribimos:

$$\psi = \sum_k C_k D_k \quad (3.41)$$

donde los determinantes  $D_k$  incluyen la solución HF y otros determinantes obtenidos de excitaciones de uno o más electrones de orbitales ocupados a los orbitales no ocupados. Una expansión CI en la cual se incluyen todas las posibles excitaciones es conocida como una CI total.

### 3.5 TEORIA DE PERTURBACIÓN DE MØLLER-PLESSET (MP)

Físicos y químicos tienen que desarrollar diferentes métodos en teoría de perturbaciones al tratar con sistemas de varias partículas interactuantes (electrones en un átomo o molécula) y estos métodos constituyen la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (Many-Body Perturbation Theory (MBPT)). En 1934, Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbación de átomos y moléculas en el cual la función de onda no perturbada es la función de HF  $C_0 D_0$  en (3.41) y esta forma de MBPT es conocida como la teoría de perturbaciones de Møller- Plesset (MP) [16]. Las ecuaciones HF para un electrón  $i$ , en una molécula de  $N$  electrones sabemos que es:

$$\hat{F}(i)\chi(i) = \varepsilon_i \chi(i) \quad (3.31)$$

donde

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^{N/2} [2j_j(i) - k_j(i)] \quad (3.32)$$

Asumimos que el Hamiltoniano MP no perturbado es la suma de los operadores Fock para un electrón  $\hat{F}(i)$  en (3.40):

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (3.42)$$

y la función de onda HF  $\Phi_0$  es el determinante Slater  $|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n|$  de spin-orbitales. Por ejemplo, esta expansión para un sistema de cuatro electrones queda:

$$[\hat{F}(1) + \hat{F}(2) + \hat{F}(3) + \hat{F}(4)]\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\chi_4(4) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\chi_4(4)$$

$\Phi_0$  es una eigenfunción de  $\hat{H}^0$  de eigenvalor  $E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$ .

Puesto que  $\Phi_0$  es una combinación lineal de estos  $N!$  términos, la ecuación de eigenvalores para el Hamiltoniano no perturbado de orden cero queda como:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left( \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) \Phi_0 \quad (3.43)$$

El  $\hat{H}'$  de perturbación, es la diferencia entre el Hamiltoniano electrónico molecular  $\hat{H}$  y el  $\hat{H}^0$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{i>l} \frac{1}{r_{li}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [j_l(i) - k_l(i)] \quad (3.44)$$

La corrección MP de primer orden para la energía es  $E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ , donde hemos definido  $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$ . Ahora tenemos:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

pero  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$  es la integral variacional para la función de onda de HF  $\Phi_0$  y por lo tanto es igual a la energía HF:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}. \quad (3.45)$$

La eigenfunción  $\Phi_0$  de orden cero del  $\hat{H}^0$  tiene el eigenvalor  $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$ . Por lo tanto  $E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ .

Al mejorar la energía de HF, debemos encontrar la corrección de segundo orden para la energía,  $E_0^{(2)}$ , esto es :

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (3.46)$$

Entendemos que las funciones  $\psi_s^{(0)}$  no perturbadas son determinantes de Slater formados de N spines-orbitales diferentes. Denotamos con i,j,k,l,... a los spines-orbitales ocupados en la función HF  $\Phi_0$  con a,b,c,... a los spines-orbitales no ocupados. Cada función de onda no perturbada puede ser clasificada por el número de spines-orbitales que contiene a esta. Este número se llama el nivel de excitación.  $\Phi_a^s$  denota un determinante con una excitación que difiere de  $\Phi_0$  únicamente en reemplazar  $\chi_i$  por  $\chi_a$ .  $\Phi_{ij}^{ab}$  denota una doble excitación.

La función de la doble excitación  $\Phi_{ij}^{ab}$  es una eigenfunción de  $\hat{H}^0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{F}(i)$  con un eigenvalor diferente al de  $\Phi_0$  al reemplazar  $\varepsilon_i$  por  $\varepsilon_a$  y  $\varepsilon_j$  por  $\varepsilon_b$  y empleado la ecuación (3.48), obtenemos:

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{\sigma=N+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.47)$$

donde N es el número de electrones y

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \iint \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(1) \chi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.48)$$

Considerando la energía molecular como  $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ , se obtiene un cálculo denominado como MP2 o MBPT(2), donde el 2 indica la inclusión de correcciones de energía a segundo orden.

### 3.6 METODO DE GRUPO ACOPLADO

El método de grupo acoplado (Coupled-Cluster (CC) en inglés) para tratar sistemas de partículas interactuando fue propuesto para átomos por Coester y Kümmel [16]. Los métodos CC para cálculos moleculares fueron desarrollados por Čížek, Paldus, Sinanoglu, y Nesbet en los años sesenta[17].

La ecuación fundamental en la teoría CC es

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (3.49)$$

donde  $\psi$  es la función de onda molecular y  $\Phi_0$  es la función de onda de HF. El operador  $e^{\hat{T}}$  se puede expandir en una serie de Taylor:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (3.50)$$

donde  $\hat{T}$  es conocido como el operador Cluster y se puede escribir como:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.51)$$

$N$  es el número de electrones de la molécula y los operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$  son definidos más adelante. La función de onda  $\psi$  en (3.49) se normaliza al final del cálculo. El operador  $\hat{T}_1$  representa la excitación de una partícula y el operador  $\hat{T}_2$  representa la excitación de dos partículas con respecto a la configuración de referencia  $\Phi_0$ , es decir:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N t_i^a \Phi_i^a \quad (3.52)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (3.53)$$

$\Phi_i^a$  es un determinante de Slater con la excitación de un electrón de  $\chi_i(1)$  al  $\chi_a(1)$  y  $t_i^a$  es un coeficiente numérico cuyo valor depende de  $i$  y  $a$ , los cuales deben ser determinados para satisfacer

la ecuación (3.49). El operador  $\hat{T}_i$  es transformado a un determinante de Slater  $|\chi_i \dots \chi_N| = \Phi$  dentro de una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater con una excitación.  $\Phi_{ij}^{ab}$  es un determinante de Slater con los spines-orbitales ocupados  $\chi_i$  y  $\chi_j$  reemplazados por los spines-orbitales virtuales  $\chi_a$  y  $\chi_b$  respectivamente.  $t_{ij}^{ab}$  es un coeficiente numérico. Definiciones semejantes se aplican para  $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_N$ .

El efecto del operador  $e^{\hat{T}}$  en (3.49) es para expresar  $\psi$  como una combinación lineal de determinantes que incluye a  $\Phi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los spines-orbitales ocupados a los spines-orbitales virtuales.

La intención de un calculo CC es encontrar los coeficientes  $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc} \dots$  para todo  $i, j, k, \dots$  y todo  $a, b, c, \dots$ . Estos coeficientes son llamados amplitudes y una vez encontrados, la función de onda  $\psi$  en (3.49) es conocida.

En lugar de incluir todos los operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots, \hat{T}_N$ , se aproxima el operador  $\hat{T}$  para incluir únicamente algunos de estos operadores.

La más importante contribución a  $\hat{T}$  viene de  $\hat{T}_2$  [18]. La aproximación  $\hat{T} \approx T_2$  corresponde a una:

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \quad (3.54)$$

y es la aproximación conocida como método de grupo acoplado doble (CCD). Expandiendo nuevamente  $\hat{T}_2$  en una serie de Taylor.

$$e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots, \quad (3.55)$$

la correspondiente función de onda  $\psi_{CCD}$  contiene determinantes con sustituciones dobles, sustituciones cuádruples, sustituciones hexadruples y así sucesivamente.

Las sustituciones cuádruples son las siguientes en importancia. Las excitaciones cuádruples en CCD son producidas por el operador  $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$ . Ahora se requiere encontrar las amplitudes CCD. Sustituyendo esta aproximación en la ecuación (3.49) en la ecuación dá:

$$\hat{H}e^{\hat{T}_1}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}_1}\Phi_0 \quad (3.56)$$

multiplicando por  $\Phi_0$  e integrado se obtiene:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle \quad (3.57)$$

Las funciones  $\hat{T}_2\Phi_0, \frac{1}{2}\hat{T}_2^2\Phi_0$ , y así sucesivamente, contienen únicamente determinantes Slater con al menos un orbital excitado. Los determinantes Slater con orbitales excitados son ortonormales a  $\Phi_0$ , por lo tanto,  $\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$  y de (3.57) obtenemos:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = E_{CCD} \quad (3.58)$$

multiplicando la ecuación (3.56) por  $\Phi_y^{ab}$  y dada la integración, queda:

$$\langle \Phi_y^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = E_{CCD} \langle \Phi_y^{ab} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle. \quad (3.59)$$

Empleado (3.58) para eliminar  $E_{CCD}$  de (3.59), obtenemos:

$$\langle \Phi_y^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_y^{ab} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle \quad (3.60)$$

La primera integral del lado derecho de (3.60) es:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_1} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \dots \right) \Phi_0 \rangle$$

cortado en el segundo término tenemos que:

$$= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle = E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \quad (3.61)$$

donde  $E_{HF}$  es la energía HF. La integral del lado izquierdo de (3.60) es:

$$\langle \Phi_y^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_y^{ab} | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle. \quad (3.62)$$

Empleando la ortogonalidad entre determinantes de Slater, tenemos que:

$$\langle \Phi_y^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_y^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \quad (3.63)$$

empleado de (3.61) a (3.63) en (3.60), se obtiene:

$$\langle \Phi_y^{ab} | \hat{H} (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2) \Phi_0 \rangle = (E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle) \langle \Phi_y^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \quad (3.64)$$

Con  $i = 1, \dots, n-1$ ;  $j = 1 + 1, \dots, n$ ;  $a = n + 1, \dots$ ;  $b = a + 1, \dots$

Empleamos la definición (3.53) para  $\hat{T}_2$  en (3.64), el resultado es un conjunto de ecuaciones no lineales simultáneas para las amplitudes desconocidas  $t_y^{ab}$ , cuya forma es:

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=s}^m b_{rst} x_s x_t + c_r = 0, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (3.65)$$

donde  $x_1, x_2, \dots, x_m$  son las amplitudes  $t_y^{ab}$  desconocidas. Las cantidades  $a_{rs}$ ,  $b_{rst}$ , y  $c_r$  son constantes que involucran las energías orbitales y  $m$  es el número de amplitudes.

El siguiente paso es mejorar el método CCD incluyendo el operador  $\hat{T}_1$  y tomando  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  en  $e^{\hat{T}}$ . Así obtenemos el método CC con singulente y doblete (CCSD). Con  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ , se obtiene el método CC con singulente, doblete, y triplete (CCSD(T)).

### 3.7 TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Los métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) son fundamentados en el teorema de Hohenberg-Kohn (HK), en la cual, la energía electrónica de un átomo o molécula puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica  $\rho$  de la molécula<sup>[18]</sup>. El término funcional es referido a una función de una función. Esto significa que la energía tiene una funcional con dependencia en  $\rho$ , entonces  $\rho$  es una función de las coordenadas de los electrones. Primero escribimos la expresión para la energía electrónica total:

$$E = T + V_{nuc} + V_{rep} + E_{xc} \quad (3.66)$$

donde  $T$  es la energía cinética electrónica,  $V_{nuc}$  es la energía de atracción de cada electrón al núcleo,  $V_{rep}$  es la energía de repulsión interelectrónica de Coulomb y  $E_{xc}$  es la energía de intercambio-correlación. El segundo y el tercer término en esta expresión están dados por:

$$V_{nuc} = -\sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} d\tau \quad (3.67)$$

$$V_{rep} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.68)$$

notamos que  $V_{nuc}$  y  $V_{rep}$  son funcionales de  $\rho$ . La energía cinética  $T$  debe expresarse en términos de la densidad electrónica, aunque la expresión general es muy complicada y poco desarrollada. Una expresión apropiada para electrones es:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i \nabla^2 \phi_i d\tau \quad (3.69)$$

la cual contiene a la función de onda. Aunque una expresión en términos de la densidad también es:

$$T = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3} d\tau \quad (3.70)$$

El último término en la ecuación (3.66) representa los efectos de intercambio y correlación en la energía. No existe una expresión exacta para  $E_{xc}$ , pero existe una variedad de expresiones que la aproximan por diferentes métodos.

La aproximación más sencilla es conocida como la aproximación de la densidad local (LDA) y es expresada como:

$$E_{xc} = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\tau, \quad (3.71)$$

$\alpha$  se toma como la unidad para un electrón en fase gaseosa y valores alrededor de 0.7 son comúnmente empleados para moléculas<sup>[16]</sup>. La aproximación LDA no es de gran exactitud, es útil al determinar propiedades y energías de disociaciones de moléculas. Por lo tanto, es posible mejorar la calidad de los resultados al adicionar términos de corrección a la ecuación (3.70) que dependen del gradiente de la densidad electrónica. Esto nos permite una solución exacta a la ecuación de Schrödinger.

Si las ecuaciones (3.67), (3.68), (3.70) y (3.71) son sustituidas dentro de la ecuación (3.66) la energía es expresada únicamente en términos de la densidad electrónica, lo cual significa que no necesitamos determinar la función de onda. En la práctica es común determinar la densidad en funciones de onda obtenidas autoconsistentemente (SCF). Esta teoría es de Kohn y Sham e involucra también resolver una ecuación monoelectrónica:

$$\hat{F}\phi = \epsilon\phi \quad (3.72)$$

donde

$$\hat{F}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum_j J(\mathbf{r}) + V_{xc} \quad (3.73)$$

y

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (3.74)$$

Una vez que los orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i$  son determinados, la densidad electrónica es obtenida de la suma de los orbitales ocupados:

$$\rho = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (3.74)$$

Estos métodos son de gran utilidad para la solución de las ecuaciones de la química cuántica para calcular propiedades de moléculas o átomos. En el caso de reacciones químicas, el cálculo químico cuántico permite calcular las propiedades de las diferentes especies químicas. Una aplicación de esta metodología es la aproximación BHANDHLYP<sup>[19]</sup>, que es la que se empleó en este trabajo.

## CAPITULO 4

### METODOLOGÍA

#### 4.1 Programa Gaussian-98

Los cálculos de orbitales moleculares o ab initio se llevaron a cabo con el programa GAUSSIAN-98<sup>[19]</sup>, el cual se encuentra instalado en la supercomputadora CRAY dentro del Instituto Mexicano del Petróleo. Este programa cuenta también con una variedad de métodos semiempíricos.

El programa Gaussian-98 es capaz de predecir propiedades moleculares y de las reacciones químicas, incluyendo:

- Energías y estructuras moleculares
- Energías y estructuras de estados de transición

incluye además un tratamiento estadístico y termodinámico (por ejemplo  $T = 298.15$  K y  $P = 1.0$  atm) para estimar constantes de velocidad (ver anexo B).

#### 4.2 Procedimiento de cálculo

- A) Se propone una geometría molecular inicial para cada reactivo y producto y se optimiza con programa gaussian-98, obteniendo las energías de cada sistema molecular, por separado. Esta optimización se realiza nivel MP2 y BHANDHLYP. Una vez obtenidas las geometrías óptimas, se mantienen fijas y se realiza un cálculo CCSD(T) que mejora la aproximación de la energía electrónica.
- B) Para cada geometría óptima se lleva a cabo un cálculo de frecuencias. Estas tienen que ser positivas para comprobar que sea un mínimo local sobre la superficie de potencial.
- C) Con las geometrías optimizadas se propone una geometría inicial que se asume debería ser parecida a la del Estado de Transición ( TS por sus siglas en inglés ) esto para cada reacción.
- D) La geometría propuesta en C se optimiza mediante un cálculo con el programa gaussian-98 que busca la estructura de un máximo en la superficie de potencial ( ver anexo A3 ). Una de

las frecuencias es negativa y sus desplazamientos atómicos deben corresponder a la tendencia de los productos esperados.

- E) Cuando la energía del TS es menor que los reactivos se procede a buscar el prereactivo en las reacciones.
- F) Una vez obtenidos los valores de energías totales de reactivos, prereactivo, TS, y productos, se determinan las energías relativas de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$E_a = TS - \Sigma \text{Reactivo}$$

$$\Delta H_R = \Sigma \text{Productos} - \Sigma \text{Reactivos}$$

$$\Delta E_1 = TS - \text{Prereactivo}$$

$$\Delta E_2 = \Sigma \text{Reactivos} - \text{Prereactivo}$$

$$\Delta E_3 = TS - \Sigma \text{productos}$$

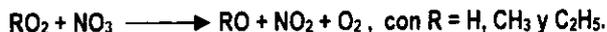
Las energías relativas se determinarán en Kcal/mol.

## CAPITULO 5

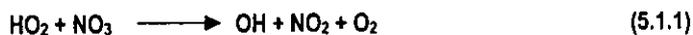
### RESULTADOS

#### 5.1 Reacciones estudiadas

Los reactivos y productos de las reacciones estudiadas son:



Para la primera reacción,



los valores de las energías totales (hartrees) de reactivos, TS, prereactivo, y productos, así como las energías relativas (Kcal/mol)\* obtenidas de las optimizaciones geométricas llevadas a cabo con el método MP2, y recalculado en la geometría óptima con la aproximación CCSDT se incluyen en la Tabla 5.1.1a. La corrección al punto cero (ZPE por su siglas en ingles) también ha sido considerada. Datos equivalentes sin incluir cálculos del TS y con optimización geométrica llevadas a cabo con el método BHANDHLYP se presentan en la Tabla 5.1.1b.

---

\* Estas dos unidades de energía para energías totales y relativas se empleará a lo largo de la tesis.

Tabla 5.1.1a. Energías para la reacción  $\text{HO}_2 + \text{NO}_3$ , con optimización MP2.

	MP2	ZPE	MP2+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
<b>HO<sub>2</sub></b>	-150.587980	0.014677	-150.573303	-150.614150	-150.599473
<b>NO<sub>3</sub> (D3h)</b>	-279.663449	0.018601	-279.644848	-279.666706	-279.648105
<b>ΣReactivos</b>	-430.251429		-430.218151	-430.280856	-430.247578
<b>Productos</b>					
<b>HO</b>	-75.574390	0.008778	-75.565612	-75.589170	-75.580392
<b>NO<sub>2</sub></b>	-204.660817	0.010503	-204.650314	-204.673125	-204.662622
<b>O<sub>2</sub></b>	-150.029940	0.003306	-150.026634	-150.037420	-150.034114
<b>ΣProductos</b>	-430.265147		-430.242560	-430.299715	-430.277128
<b>TS</b>	-430.258760	0.029099	-430.229661	-430.286390	-430.257291
<b>Prereactivo</b>	-430.273953	0.032911	-430.241042	-430.317724	-430.284813
<b>E<sub>a</sub></b>	-4.600272		-7.222634	-3.472638	-6.095000
<b>ΔH<sub>r</sub></b>	-8.608175		-15.316879	-11.834202	-18.542906
<b>ΔE<sub>1</sub></b>	9.533752		7.141686	19.662383	17.270316
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	14.134024		14.364320	23.135020	23.365316
<b>ΔE<sub>3</sub></b>	4.007903		8.094245	8.361564	12.447906

Tabla 5.1.1b. Energías para la reacción  $\text{HO}_2 + \text{NO}_3$ , con optimización BHANDHLYP.

	BHANDHLYP	ZPE	B+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
<b>HO<sub>2</sub></b>	-150.871627	0.015045	-150.856582	-150.613806	-150.598761
<b>NO<sub>3</sub> (C<sub>2v</sub>)</b>	-280.132377	0.014045	-280.118332	-279.662501	-279.648456
<b>ΣReactivos</b>	-431.004004		-430.974914	-430.276307	-430.247217
<b>Productos</b>					
<b>HO</b>	-75.723455	0.008843	-75.714612	-75.589119	-75.580276
<b>NO<sub>2</sub></b>	-205.011939	0.009442	-205.002497	-204.670549	-204.661107
<b>O<sub>2</sub></b>	-150.288815	0.004134	-150.284681	-150.036276	-150.032142
<b>ΣProductos</b>	-431.024209		-431.001790	-430.295944	-430.273525
<b>Prereactivo</b>	-431.026551	0.035560	-430.990991	-430.313005	-430.277445
<b>ΔH<sub>r</sub></b>	-12.67851569		-16.8646316	-12.3224041	-16.50851993
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	14.1484567		10.0884702	23.0283436	18.96835717

Para la segunda reacción:



los valores de energías MP2 y BHANDHLYP respectivamente se representan en las Tablas 5.1.2a. y 5.1.2b.

**Tabla 5.1.2a. Energías de la reacción  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$ , con optimización MP2.**

	MP2	ZPE	MP2+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-189.771900	0.044105	-189.727795	-189.818170	-189.774065
NO <sub>3</sub> (D3h)	-279.663449	0.018601	-279.644848	-279.666706	-279.648105
ΣReactivos	-469.435349		-469.372643	-469.484876	-469.422170
<b>Productos</b>					
CH <sub>3</sub> O	-114.762630	0.037833	-114.724797	-114.798480	-114.760647
NO <sub>2</sub>	-204.660817	0.010503	-204.650314	-204.673125	-204.662622
O <sub>2</sub>	-150.029940	0.003306	-150.026634	-150.037420	-150.034114
ΣProductos	-469.453387		-469.401745	-469.509025	-469.457383
<b>TS</b>	-469.445030	0.057868	-469.387162	-469.499250	-469.441382
<b>Prereactivo</b>	-469.458404	0.061133	-469.397271	-469.519928	-469.458795
<b>E<sub>a</sub></b>	-6.074919		-9.110810	-9.019822	-12.055713
<b>ΔH<sub>R</sub></b>	-11.319016		-18.261781	-15.153727	-22.096492
<b>ΔE<sub>1</sub></b>	8.392312		6.343494	12.975641	10.926823
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	14.467232		15.454304	21.995463	22.982535
<b>ΔE<sub>3</sub></b>	5.244097		9.150971	6.133905	10.040780

Tabla 5.1.2b. Energías de la reacción  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$ , con optimización BHANDHLYP.

	BHANDHLYP	ZPE	BH+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
<b>CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	-190.163402	0.04468	-190.118722	-189.817611	-189.772931
<b>NO<sub>3</sub> (C<sub>2v</sub>)</b>	-280.132377	0.014045	-280.118332	-279.662501	-279.648456
<b>ΣReactivos</b>	-470.295779		-470.237054	-469.480112	-469.421387
<b>Productos</b>					
<b>CH<sub>3</sub>O</b>	-115.023182	0.038137	-114.985045	-114.798133	-114.759996
<b>NO<sub>2</sub></b>	-205.011939	0.009442	-205.002497	-204.670549	-204.661107
<b>O<sub>2</sub></b>	-150.288815	0.004134	-150.284681	-150.036276	-150.032142
<b>ΣProductos</b>	-470.323936		-470.272223	-469.504958	-469.453245
<b>Prereactivo</b>	-470.315684	0.063951	-470.251733	-469.515052	-469.451101
<b>ΔHR</b>	-17.668785		-22.068882	-15.591101	-19.991198
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	12.490577		9.211212	21.925182	18.645817

Para la tercera reacción:



los valores correspondientes de las energías de los métodos MP2 y BHANDHLYP se representan respectivamente en las Tablas 5.1.3a. y 5.1.3b.

Tabla 5.1.3a. Energías de la reacción  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_3$ , con optimización MP2.

	MP2	ZPE	MP2+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	-228.972640	0.073307	-228.899333	-229.036700	-228.963393
<b>NO<sub>3</sub> (D3h)</b>	-279.663449	0.018601	-279.644848	-279.666706	-279.648105
<b>ΣReactivos</b>	-508.636089		-508.544181	-508.703406	-508.611498
<b>Productos</b>					
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O</b>	-153.961110	0.067812	-153.893298	-154.015230	-153.947418
<b>NO<sub>2</sub></b>	-204.660817	0.010503	-204.650314	-204.673125	-204.662622
<b>O<sub>2</sub></b>	-150.029940	0.003306	-150.026634	-150.037420	-150.034114
<b>ΣProductos</b>	-508.651867		-508.570246	-508.725775	-508.644154
<b>TS</b>	-508.645520	0.086819	-508.558701	-508.717910	-508.631091
<b>Prereactivo</b>	-508.654218	0.089787	-508.564431	-508.734853	-508.645066
<b>E<sub>a</sub></b>	-5.918042		-9.111438	-9.101398	-12.294794
<b>ΔH<sub>r</sub></b>	-9.900845		-16.356035	-14.036760	-20.491950
<b>ΔE<sub>1</sub></b>	5.458078		3.595629	10.631893	8.769445
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	11.376120		12.707067	19.733291	21.064239
<b>ΔE<sub>3</sub></b>	3.982803		7.244597	4.935362	8.197157

Tabla 5.1.3a. Energías de la reacción  $C_2H_5O_2 + NO_3$ , con optimización BHANDHLYP.

	BHANDHLYP	ZPE	BH+ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
<b>Reactivos</b>					
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	-229.466932	0.074249	-229.392683	-229.035906	-228.961657
<b>NO<sub>3</sub> (C<sub>2v</sub>)</b>	-280.132377	0.014045	-280.118332	-279.662501	-279.648456
<b>ΣReactivos</b>	-509.599309		-509.511015	-508.698407	-508.610113
<b>Productos</b>					
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O</b>	-154.326401	0.067341	-154.25906	-154.015556	-153.948215
<b>NO<sub>2</sub></b>	-205.011939	0.009442	-205.002497	-204.670549	-204.661107
<b>O<sub>2</sub></b>	-150.288815	0.004134	-150.284681	-150.036276	-150.032142
<b>ΣProductos</b>	-509.627155		-509.546238	-508.722381	-508.641464
<b>Prereactivo</b>	-509.615418	0.093139	-509.522279	-508.729345	-508.636206
<b>ΔHR</b>	-17.473630		-22.102767	-15.043913	-19.673050
<b>ΔE<sub>2</sub></b>	10.108551		7.068267	19.413889	16.373605

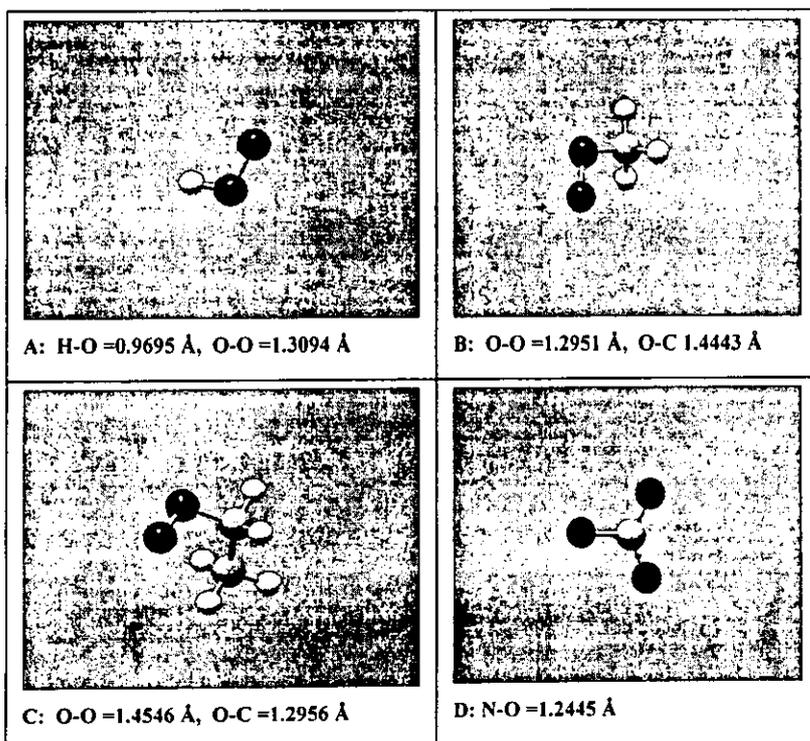
## 5.2 Geometrías de reactivos y productos

Las geometrías que reportamos a continuación son las optimizadas con el método MP2, y se muestran en las siguientes secciones.

Cualitativamente las estructuras optimizadas, con el método MP2 y BHANDHLYP no cambian. Cuantitativamente el método BHANDHLYP contrae los enlaces C-C, C-H, C-O en un 1% y O-O en un 0.5%, y el ángulo R-O-O por ejemplo, se ve ligeramente más relajado en 0.79 %.

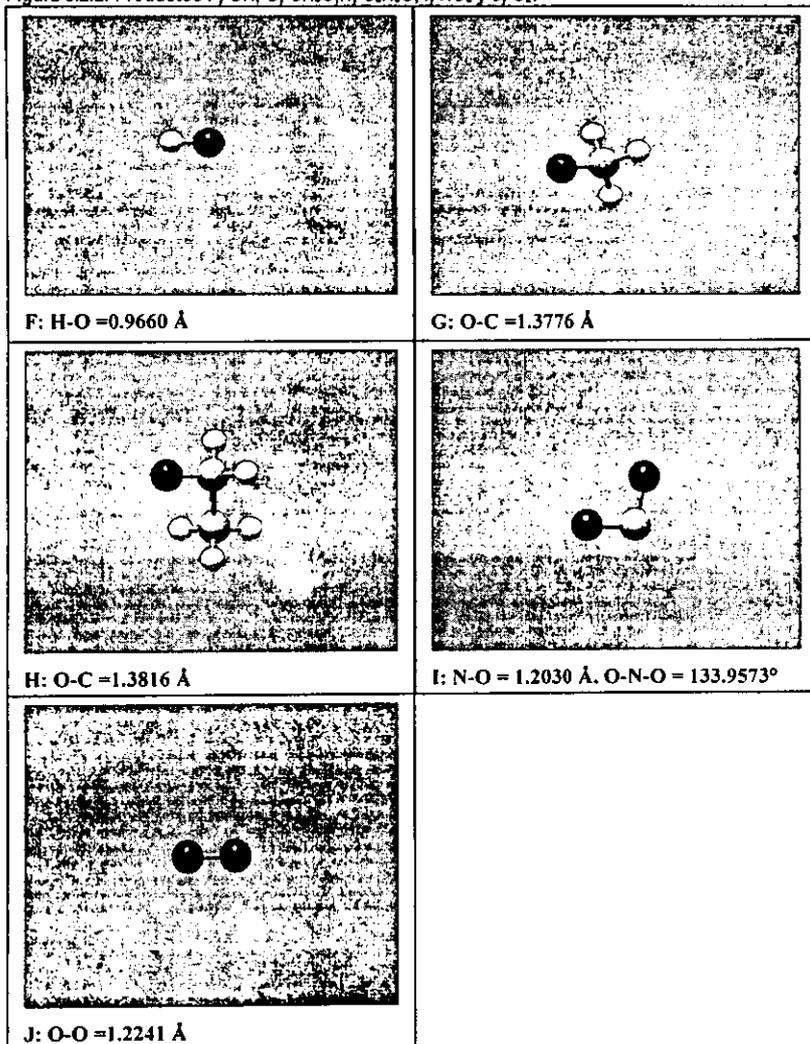
Las geometrías para los reactivos y productos de las tres reacciones estudiadas se muestran en las figuras 5.2.1. y 5.2.2.

Figura 5.2.1.- Reactivos A) HO<sub>2</sub>, B) CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> y D) NO<sub>3</sub>.



En la figura 5.2.1. podemos notar como el enlace de la molécula O<sub>2</sub> se relaja a medida que la contraparte orgánica de la estructura crece.

Figura 5.2.2.-Productos F) OH, G) CH<sub>3</sub>O, H) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, I) NO<sub>2</sub> y J) O<sub>2</sub>.



Se pueden hacer algunas comparaciones con respecto a estas dos figuras. Se puede saber la energía de amarre de O a RO para formar RO<sub>2</sub>. Analicemos el caso de R = H. El cálculo del átomo de oxígeno dá un valor de E<sub>0</sub> = -74.919.

Entonces la energía de amarre de radical RO<sub>2</sub> es de -0.09459 hartrees. Esto es el valor de la diferencia de energía entre RO<sub>2</sub> y la suma de las energías de RO y O.

Otros aspectos estructurales también se pueden comparar. Por ejemplo, el enlace H-O no se modifica por la presencia del segundo oxígeno ( esto de la comparación de RO a RO<sub>2</sub> ), pero el enlace O-C en la estructura B con respecto a G disminuye 0.0667 Å y el enlace O-C aumenta 0.086 Å en la estructura C con respecto a la estructura H. El enlace N-O disminuye 0.0915 Å en la estructura I con respecto a D, y el ángulo O-N-O aumenta en 13.9573°.

Los momentos dipolares de RO obtenidos a nivel MP2 y BHANDLYP se lista a continuación

Molécula	Momento dipolar (Debye)	
	MP2	BHANDLYP
HO	1.8591	1.8047
CH <sub>3</sub> O	1.9788	2.0124
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2.0097	1.9782

y para el complejo RO<sub>2</sub>, donde son:

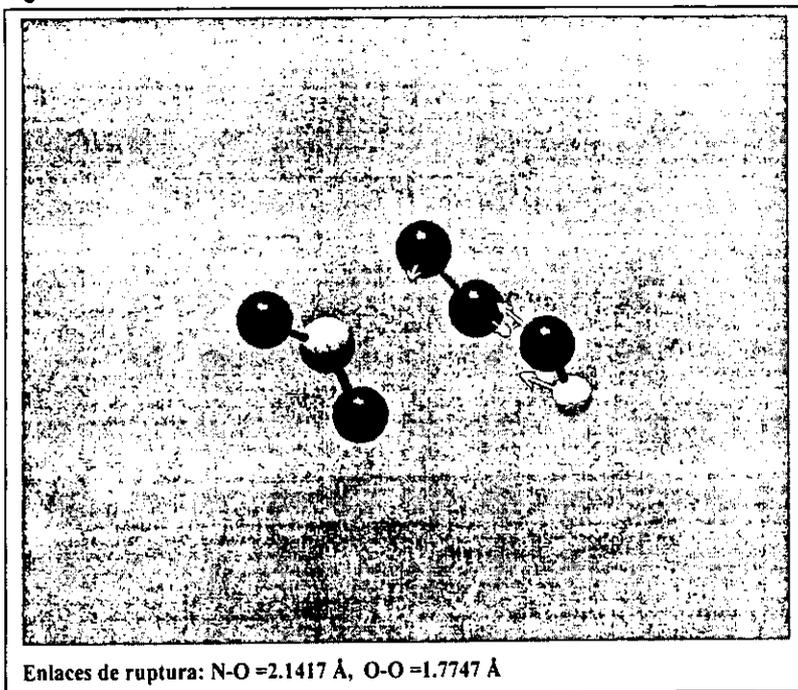
Molécula	Momento dipolar (Debye)	
	MP2	BHANDLYP
HO <sub>2</sub>	2.0996	2.2453
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.5306	2.6744
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	2.5991	2.7446

Vemos mayores momentos dipolares suceden en RO<sub>2</sub>, con respecto RO, tanto en MP2 y BHANDLYP. Esto se ve reflejado en las estructuras mostradas en la figura 5.2.1, donde vemos que el oxígeno menos ligado busca siempre la orientación más alejada con respecto al resto de la estructura.

### 5.3 Geometrías de los Estados de Transición (TS).

Las geometría optimizada para el TS de la reacción  $\text{HO}_2 + \text{NO}_3$  es:

Figura 5.3a. TS de  $\text{HO}_2 + \text{NO}_3$ .

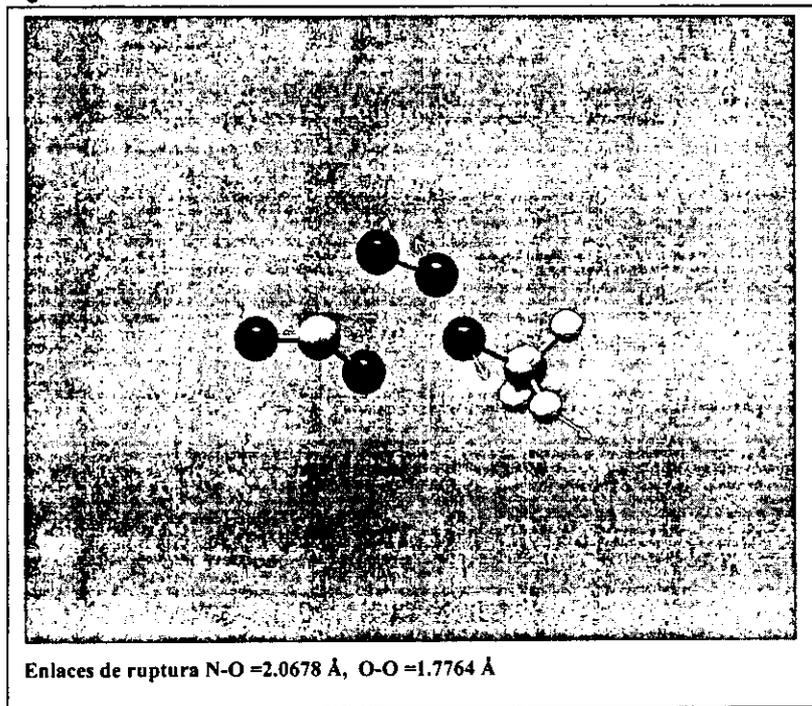


A partir del cálculo de frecuencias para estas estructuras, indicamos con flechas los desplazamientos atómicos que corresponden al modo de vibración con eigenvalor negativo. Esto se indicará en cada uno de los TS de las tres reacciones estudiadas ( figuras 5.3a, 5.3b y 5.3c).

Subrayamos que los desplazamientos atómicos de estos modos corresponden efectivamente a las tendencias de formación y ruptura de enlaces que darán origen a los productos. Este aspecto es indispensable para poder llevar a cabo la elección del TS correspondientes a la reacción estudiada.

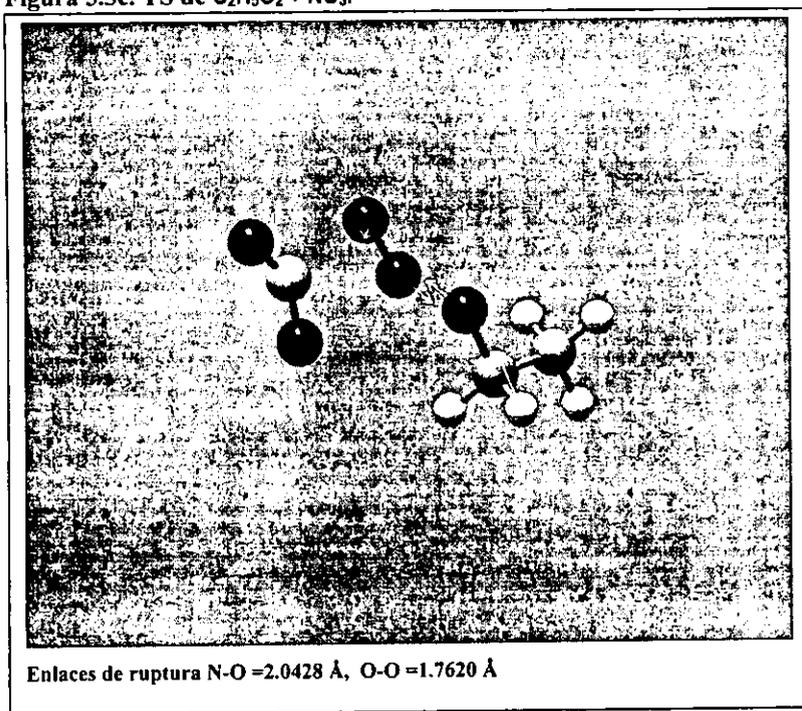
La geometría optimizada para el TS para la reacción  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$  es:

Figura 5.3b. TS de  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$ .



Las geometría optimizada para el TS para la reacción  $C_2H_5O_2 + NO_3$  es:

**Figura 5.3c. TS de  $C_2H_5O_2 + NO_3$ .**



Las distancias de los enlaces de ruptura N-O para la reacción 2 y 3 son parecidos mientras que en la reacción 1 ésta aumenta. La ruptura O-O es muy similar. El momento dipolar aumenta notablemente al incluir átomos de C en la reacción, como lo muestra la Tabla 5.3d.

**Tabla 5.3d Momentos dipolares de los TS.**

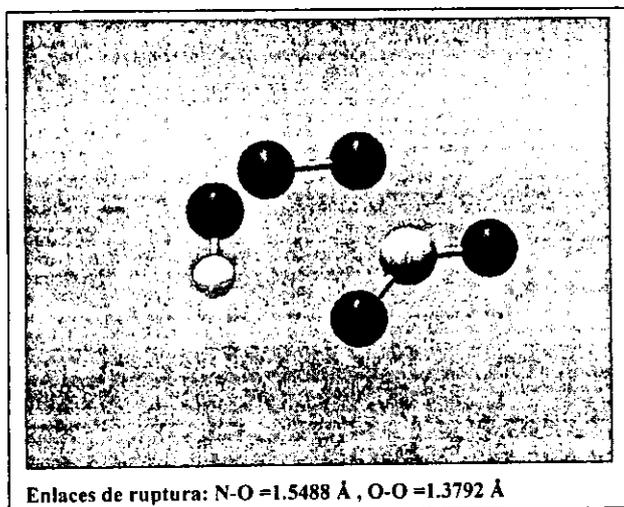
	Momento dipolar (Debye) a nivel MP2
$HO_2 + NO_3 \longrightarrow OH + NO_2 + O_2$	1.8772
$CH_3O_2 + NO_3 \longrightarrow CH_3O + NO_2 + O_2$	2.2979
$C_2H_5O_2 + NO_3 \longrightarrow C_2H_5O + NO_2 + O_2$	2.2818

#### 5.4 Geometrías de los prereactivos

Como la energía de activación reportada en las Tablas 5.1.1a., 5.1.2a., y 5.1.3a., resulta ser negativa, hubo necesidad de buscar un intermedio estable. Este se encontró para la tres reacciones y resulto tener características muy similares a las estructuras del TS.

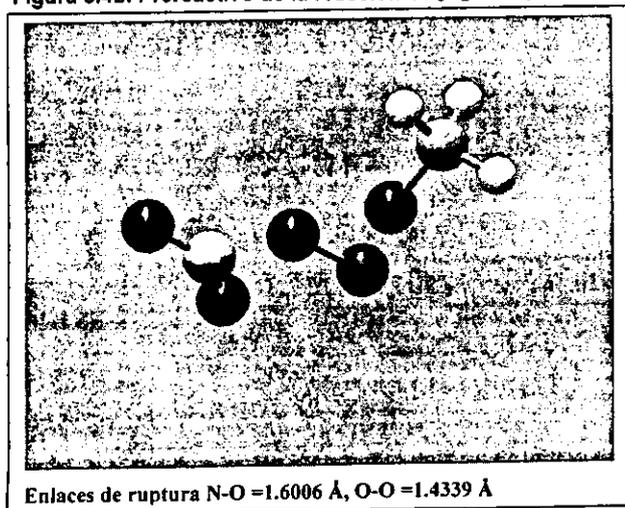
La geometría optimizada para el prereactivo de la reacción  $\text{HO} + \text{NO}$  se muestra en la figura 5.4a.

Figura 5.4a. Prereactivo de la reacción  $\text{HO}_2 + \text{NO}_3$ .



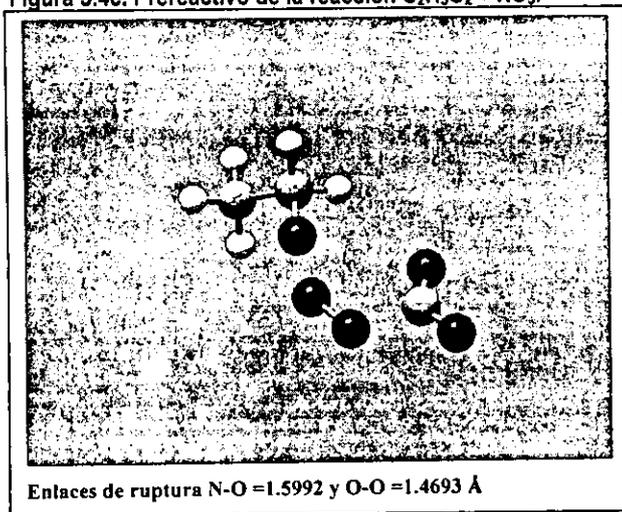
La geometría optimizada para el prereactivo de la reacción  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$  se puede ver en la figura 5.4b.

Figura 5.4b. Prereactivo de la reacción  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$ .



La geometría optimizada para el prereactivo de la reacción  $C_2H_5O_2 + NO_3$  se muestra en la figura 5.4c.

**Figura 5.4c. Prereactivo de la reacción  $C_2H_5O_2 + NO_3$ .**



Para las tres reacciones los enlaces de ruptura N-O y O-O son muy similares y notablemente más contraídos que con respecto a las estructuras del TS. Similarmente al comportamiento en los TS, los momentos dipolares aumentan al incluir moléculas con carbonos en la reacción, ver tabla 5.4d., y este cambio es más notable en los prereactivos que en el TS, como era de esperarse, porque son complejos estables, es decir son estructuras en equilibrio ( mínimos locales).

**Tabla 5.4d. Momentos dipolares de los prereactivos.**

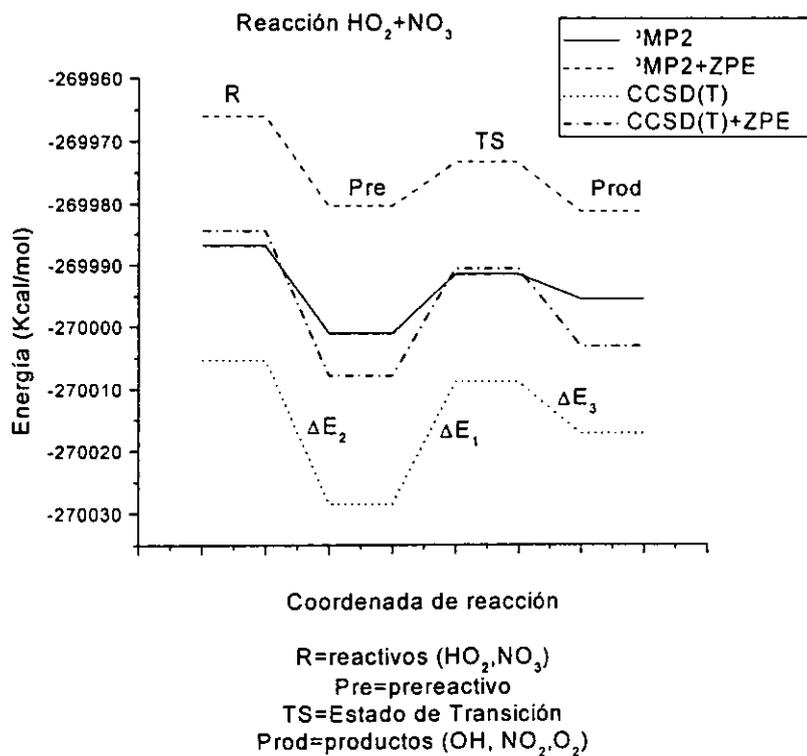
	Momento dipolar (Debye)
$HO_2 + NO_3 \longrightarrow OH + NO_2 + O_2$	1.6007
$CH_3O_2 + NO_3 \longrightarrow CH_3O + NO_2 + O_2$	2.8036
$C_2H_5O_2 + NO_3 \longrightarrow C_2H_5O + NO_2 + O_2$	2.8044

También se puede observar que en la primera reacción el momento dipolar es mayor en el TS que en el prereactivo, mientras que para la segunda y la tercera, el momento dipolar es mayor en los prereactivos.

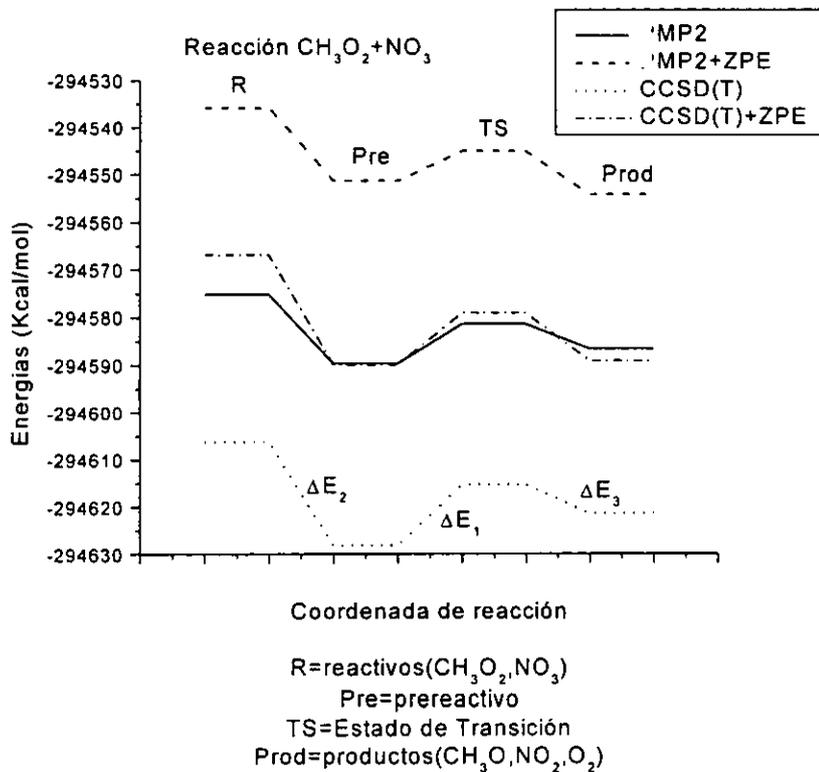
## 5.5- Gráficas de los valores de energía

En las siguientes gráficas se muestran los valores de energía para reactivos, prereactivo, TS y productos, para cada una de las reacciones, con los referidos métodos de aproximación empleadas.

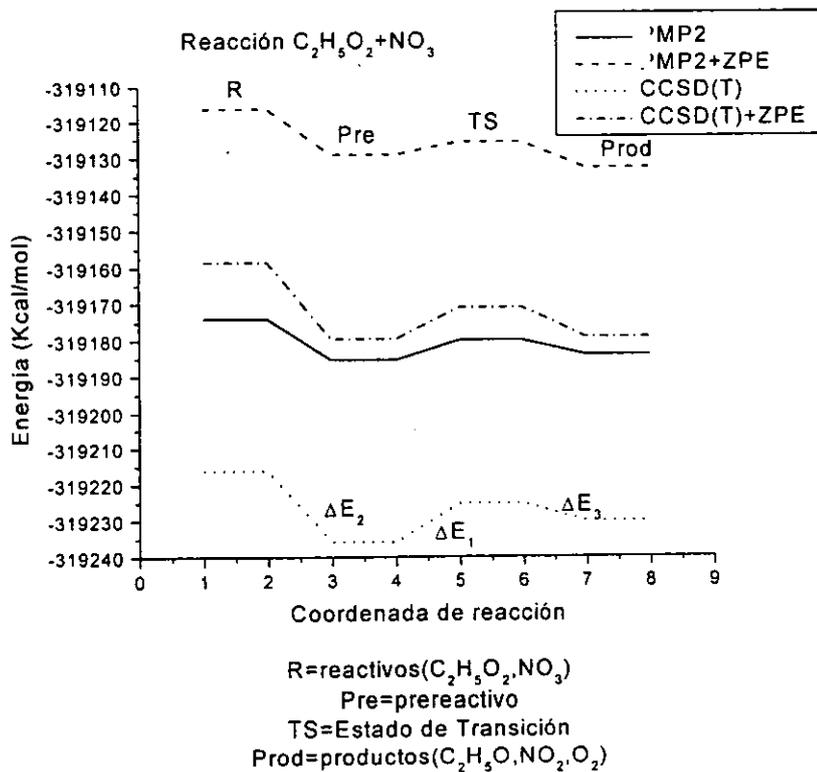
Para la reacción 5.1.1.



Para la reacción 5.1.2:



Para la reacción 5.1.3:



Lo cual nos permiten establecer el mecanismo de reacción más claramente.

## 5.6.- Calores de reacción

Los datos de  $\Delta H_R$  en las diferentes aproximaciones y su comparación con el dato experimental se ve en la siguiente tabla, con los números redondeados a números enteros.

Vemos que todas las aproximaciones dan datos subvaluados, aunque la tendencia  $\Delta H_R (CH_3) < \Delta H_R (C_2H_5) < \Delta H_R (H)$  se mantiene para todos los casos y concuerda con la tendencia experimental.

Visto esto cuantitativamente la aproximación MP2 será lo más cercano al experimental. Analizado más en particular las magnitudes de cambio al ir de  $\Delta H_R (H)$  a  $\Delta H_R (CH_3)$  ( $\delta_1$ ), y  $\Delta H_R (CH_3)$  a  $\Delta H_R (C_2H_5)$  ( $\delta_2$ ), (valores entre paréntesis en la tabla), vemos que la relación  $\delta_1 / \delta_2$  más cercana a la experimental se obtiene con los métodos CCSD(T) y CCSD(T) + ZPE. Podemos sin embargo despreciar el método CCSD(T) + ZPE de observar que es aun mucho más subvaluado que el CCSD(T). De aquí que podemos tomar como mejor aproximación la metodología CCSD(T) para la discusión de los perfiles de reacción.

Tomemos de esta aproximación los datos ( $\Delta E_2, \Delta E_1$ ) de las tres reacciones. Esto es (23, 19), (22,13), y (20, 11), para las reacciones 1, 2, y 3 respectivamente.

Esto nos confirma la gran estabilidad del prereactivo ROOOONO\* con respecto tanto con a los reactantes como al TS.

Además  $\Delta E_2 - \Delta E_1 = 4, 9, 9$  Kcal/mol, respectivamente para las tres reacciones, lo cual nos indica un comportamiento del perfil de reacción similar para los casos 2 y 3, que es cuando en el reactante intervienen radicales orgánicos.

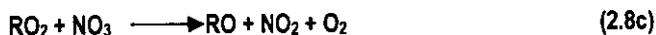
Y el valor más profundo en el prereactivo aparece para la primera reacción.

$\Delta H^s$ de reacción				
MP2	MP2 + ZPE	CCSD(T)	CCSD(T) + ZPE	Experimental
-9	-15	-12	-19	-4
(2)	(3)	(3)	(3)	(5)
-11	-18	-15	-22	-9
(1)	(2)	(1)	(1)	(1)
-10	-16	-14	-21	-8

## CAPITULO 6

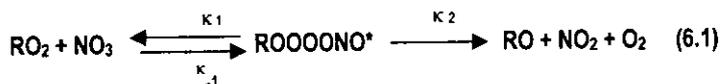
### CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos obtenidos al aplicar cálculos moleculares se puede realizar una comparación con los resultados de las investigaciones experimentales, al estudiar la reacción:



donde R = H, CH<sub>3</sub>, y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

A partir de los datos obtenidos en este estudio, establecemos que el mecanismo de reacción entre radicales peroxilo y nitrato es el siguiente:



lo cual nos muestra que la reacción no es elemental, como se suponía a nivel experimental [20 8 11], dado que existe un prereactivo ( **ROOOONO\*** ) estable antes de llegar a los productos. El enlace **RO--OOONO** que existe en el prereactivo es lo suficientemente fuerte, de energía 14.134024, 14.467232 y 11.376120 Kcal/mol, respectivamente para R = H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

La idea de buscar un prereactivo fueron los resultados de las tablas 5.1.1a., 5.1.2a., y 5.1.3a., con energías de activación negativas. Era necesario determinar al menos un prereactivo para explicar el mecanismo. A su vez, la ecuación de Arrhenius no es aplicable para determinar las constantes de velocidad, ya que para ello es necesario que el valor de la energía de activación sea positivo.

Las constantes  $\kappa$  (cm<sup>3</sup>/moléculas seg) experimentales reportadas a una temperatura de 298 °K y presión a vacío, para las reacciones son: ( 3.6 ± 0.9 ) × 10<sup>-12</sup>, ( 1.2 ± 0.5 ) × 10<sup>-12</sup> y ( 2.3 ± 0.5 ) × 10<sup>-12</sup>, para 5.1.1., 5.1.2., y 5.1.3., respectivamente[11].

Estos valores de las constantes fueron obtenidas con el programa de simulación FACSEMILE, y asumiendo dos reacciones en paralelo,  $RO_2 + NO_3$  y  $RO NO_2$ , donde RO también se suma de los productos de la primera reacción.

Los datos de calores de reacción que hemos presentado en los resultados también dan un buen acuerdo con los experimentos.

La interacción de los radicales  $RO_2$  y  $NO_3$  es de gran importancia en la química nocturna debido a que al reaccionar, sus productos son precursores en la formación de  $HO_x$  dentro del ciclo de reacciones que se llevan a cabo durante la noche.

Se deben seguir monitoreando las atmósferas contaminadas para tratar de aclarar los mecanismos y procesos fundamentales de la atmósfera. Esto apoyará a los modelos y predicciones reales. Comprender el funcionamiento de la atmósfera es un trabajo complejo que requiere de esfuerzos intermultidisciplinarios.

Mediante la contribución de este trabajo hemos visto que gran parte de la química se puede explicar desde el punto de vista químico cuántico de resolver la ecuación de Schrödinger.

## ANEXO A

### A1 Optimización geométrica

Existen varios procedimientos matemáticos para encontrar un mínimo en la de energía total de un sistema molecular asumiendo una geometría molecular inicial. El proceso de encontrar un mínimo a lo largo de la superficie de energía potencial es conocido como optimización geométrica y la geometría encontrada proporcionará una energía mínima. El manejo de esta información es dificultosa porque para  $n$  átomos la superficie de energía potencial es una función de  $3N - 6$  ( $3N - 5$  para moléculas lineales) grados de libertad, y uno tiene que explorar todas las regiones de la superficie que son accesibles.

La energía  $E$  obtenida bajo la aproximación de Born-Oppenheimer es una función paramétrica de las coordenadas nucleares, denotadas aquí como  $\mathbf{X}^\dagger = (\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_{3n})$ , donde  $n$  será el número de átomos en la molécula. Deseamos llegar de  $E(\mathbf{X})$  a  $E(\mathbf{X}_1)$ . Definimos  $\mathbf{q} = (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X})$ . Expandiendo la energía en series de Taylor alrededor  $\mathbf{X}$ , queda:

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}) + \mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}(\mathbf{X}) + 1/2 \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} + \dots \quad (\text{A.1.1})$$

donde el gradiente  $\mathbf{f}$  es:

$$f_i = \partial E(\mathbf{X}) / \partial X_i$$

e  $i$  se refiere a cada una de las coordenadas. El Hessiano ( $\mathbf{H}$ ) es:

$$H_{ij} = \partial^2 E(\mathbf{X}) / \partial X_i \partial X_j$$

En la aproximación de la forma cuadrática y para  $\mathbf{X} = \mathbf{X}_e$ , donde  $\mathbf{X}_e$  describe un punto estacionario, y por lo tanto  $\mathbf{f}(\mathbf{X}_e) = 0$ , se tiene:

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}_e) + 1/2 \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{X}_e) \mathbf{q}$$

de manera similar

$$f(\mathbf{X}_1) = \mathbf{f}(\mathbf{X}) + \mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} \quad (\text{A.1.2})$$

para el punto  $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_e$

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = -\mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} \quad (\text{A.1.3})$$

La solución de la ecuación (A.1.3), es el punto inicial de los procedimientos empleados para encontrar extremos de funciones de varias variables, donde la forma funcional de  $E(\mathbf{X})$  no es explícita en  $\mathbf{X}$ . Si  $H$  es no singular entonces:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X})\mathbf{f}(\mathbf{X}) \quad (\text{A.1.4})$$

lo cual permite la solución para  $\mathbf{X}_0$  desde cualquier punto  $\mathbf{X}$  suficientemente próximo para que la función de energía sea muy parecida a una aproximación cuadrática. Similarmente, un estimado de  $E(\mathbf{X}_0)$ , se obtiene:

$$E(\mathbf{X}_0) = E(\mathbf{X}) - 1/2\mathbf{q}^T\mathbf{H}(\mathbf{X})\mathbf{q} \quad (\text{A.1.5})$$

## A2 Derivación analítica

Nosotros tenemos que realizar el cálculo de  $\mathbf{f}$  y  $\mathbf{H}$  en química cuántica. Una aproximación directa simple es una diferenciación numérica de la energía. Alternativamente, es posible obtener estas derivadas por métodos de derivación analítica.

La energía HF depende explícitamente de los coeficientes de los orbitales moleculares ocupados,  $\mathbf{C}$ , y de  $\mathbf{X}$ . Esta derivada esta dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \frac{\partial E}{\partial X_A} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial E}{\partial C_{\mu\nu}} \frac{\partial C_{\mu\nu}}{\partial X_A} \quad (\text{A.1.6})$$

donde  $\frac{\partial E}{\partial X_A}$  representa la derivada de todos los términos con dependencia explícita en la coordenada nuclear  $X_A$ , y donde se usa la regla de la cadena por la dependencia implícita de los coeficientes de los orbitales con la geometría. Como  $\frac{\partial E}{\partial C_{\mu\nu}} = 0$  es la condición para la solución HF, la ecuación (A.1.6) se reduce a:

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \frac{\partial E}{\partial X_A} \quad (\text{A.1.7})$$

Esto nos permite ignorar a un primer orden el cambio en los coeficientes de los orbitales con respecto a un cambio en la geometría. La energía total del sistema de capa cerrada en la aproximación HF, puede escribirse como:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) + V_{NN} \quad (\text{A.1.8})$$

donde hemos definido:

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

la matriz densidad como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

e introducimos la notación:

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = (\mu\nu \alpha\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \sigma\nu)$$

Diferenciando la ecuación (A.1.8), se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X_A} &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial (\mu\nu | \sigma\lambda)}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{P_{\nu\mu}}{\partial X_A} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.1.9})$$

La ecuación (A.1.9) sugiere que las derivadas de los coeficientes son necesarias. Expandiendo los dos últimos términos de (A.1.9) obtenemos:

$$\begin{aligned} &= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma}^{N/2} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} H_{\mu\nu}^{core} C_{\nu\sigma} + 4 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_a^{N/2} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) C_{\nu a} \\ &= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_a^{N/2} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} \left[ H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) \right] C_{\nu a} \\ &= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_a^{N/2} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} F_{\mu\nu} C_{\nu a} \end{aligned}$$

$$= 4 \sum_a^{N/2} \epsilon_a \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu\sigma}$$

donde

$$S_{\mu\nu} = \int dr \phi_\mu^*(r) \phi_\nu(r)$$

Para evaluar la derivada de los coeficientes se usa la condición de ortonormalidad de los orbitales moleculares :

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu\sigma} S_{\mu\nu} C_{\nu b} = \delta_{\sigma b}$$

diferenciando:

$$2 \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu\sigma}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu\sigma} = - \sum_{\mu\nu} C_{\mu\sigma} C_{\nu\sigma} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A}$$

Combinado estos resultados se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X_A} &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial (\mu\nu | \lambda\sigma)}{\partial X_A} \\ &- \sum_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NV}}{\partial X_A} \end{aligned} \quad (A.1.10)$$

donde se ha definido:

$$Q_{\nu\mu} = 2 \sum_a^{N/2} \epsilon_a C_{\mu\sigma} C_{\nu\sigma}$$

Entonces la derivada de la energía puede ser calculada empleando los coeficientes orbitales moleculares.

### **A3 Cálculo de frecuencias**

Una vez que se obtiene la energía de un estado estacionario, se lleva a cabo el cálculo de las frecuencias vibracionales de la geometría óptima dentro de la aproximación armónica. Para esto se emplean las metodologías presentadas en los anexos A1 y A2.

Si las frecuencias resultantes de este cálculo son positivas, se trata de una geometría molecular que en la superficie de energía potencial corresponde a un mínimo. Si una de las frecuencias de vibración es negativa se trata de un punto silla en la superficie de potencial que puede ser identificado como un TS de una reacción.

De manera independiente, el programa gaussian-98 tiene un algoritmo para calcular puntos estacionarios que sean máximos en la superficie de potencial. Este algoritmo se usa cuando se hace el cálculo de las estructuras TS. El procedimiento matemático que lo antecede es muy parecido al descrito brevemente en las metodologías de los anexos A1 y A2.

La diferencia entre un mínimo local y una estructura TS lo dictará el cálculo de frecuencias posterior. Una estructura TS debe contener una frecuencia negativa.

## ANEXO B

### LOS GRUPOS DE SIMETRÍA

La simetría molecular y la manera de especificarla con precisión matemática es importante por diversas razones. Todas las funciones de onda moleculares (las que gobiernan la distribución de los electrones) deben ajustarse, rigurosamente, estos requerimientos matemáticos basados en las simetrías descritas en la teoría de grupos. Y las moléculas se ajustan a ellas de manera natural.

#### Operaciones y elementos de simetría

Cuando se dice que una molécula tiene simetría, se quiere decir que ciertas partes de la misma se pueden intercambiar con otras sin alterar la identidad ni la orientación de la molécula. Considérese por ejemplo, una molécula trigonal-bipiramiral como el  $\text{PF}_5$  (Figura B1). Los tres enlaces ecuatoriales P-F, a  $F_1$ ,  $F_2$ , y  $F_3$ , son equivalentes. Tienen la misma longitud, interacciones, y el mismo tipo de relación espacial con el resto de la molécula.

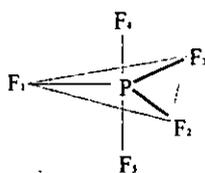


Figura.- B1

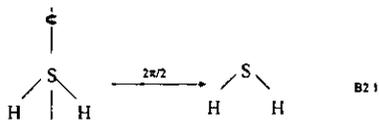
Cualquier permutación de estos tres enlaces entre sí conduce a una molécula imposible de distinguir de la original. De manera similar, los enlaces axiales P-F, a  $F_4$  y  $F_5$  son equivalentes; pero, los enlaces axiales y ecuatoriales son diferentes, ( por ejemplo, tienen longitudes diferentes ), y si uno de un tipo se intercambiara con uno de otro tipo, la molécula se perturbará notablemente.

Un conjunto de operaciones de simetría es la herramienta formal matemática que usa la teoría de grupos.

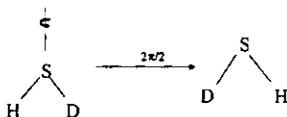
Las operaciones de simetría son maneras geoméricamente definidas para intercambiar las partes equivalentes de una molécula. Existen cuatro tipos de operaciones que se usan convencionalmente y que son básicas:

1. **Rotación simple alrededor de un eje que pase por la molécula, con un ángulo  $2\pi/n$ .** Esta operación se denomina rotación propia y se simboliza con  $C_n$ . Si se repite la operación  $n$  veces, la molécula volverá por supuesto a su orientación original.
2. **Reflexión de todos los átomos por un plano que pase por la molécula.** Esta operación se denomina reflexión y se simboliza por  $\sigma$ .
3. **Reflexión de todos los átomos a través de un punto de la molécula.** Esta operación se denomina inversión y se simboliza por  $i$ .
4. **Rotación impropia** la que resulta de rotar la molécula y luego reflejar todos los átomos a través de un plano perpendicular a ese eje, siendo indistinto el orden en que se efectúen estas operaciones parciales. Esta operación se simboliza por  $S_n$ .

Si la molécula es igual antes y después de efectuar una de estas operaciones entonces la molécula es simétrica ante estas operaciones de simetría.. Por ejemplo, considérese la rotación de la molécula  $H_2S$  en  $2\pi/2$  alrededor de un eje que pase por S y biseque la línea entre los átomos de H (figura B2). Esta operación intercambia los átomos H e intercambia los enlaces S-H. Como estos átomos y enlaces son equivalentes, no existe diferencia después de efectuar la operación. Sin embargo, en el caso de la molécula de HSD, la operación correspondiente reemplaza el enlace S-H por el enlace S-D, y viceversa, y se puede ver que a la molécula le ha ocurrido un cambio. Por lo tanto, el  $H_2S$  cumple con la operación de simetría y el HSD no lo es.



B2.1



B2.2

Figura - B2. La operación  $C_2$  lleva  $H_2S$  a la misma orientación:  
 Imposible de distinguir de la orientación original, pero el HSD  
 Pasa a una geometría que se ve que es diferente.

La reflexión a través de planos de simetría perpendiculares al plano XY, específicamente, en los planos XZ y YZ se definirá como  $\sigma_{XZ}$  y  $\sigma_{YZ}$ .

El conjunto de operaciones de simetría que se ejecutan sobre una molécula se llama grupo de simetría. Una operación que resulta de la combinación de dos también es una operación de simetría.

Por ejemplo, se puede decir que  $S_n$  es el producto directo (X) de  $C_n$  por  $\sigma_h$ :

$$C_n \times \sigma_h = \sigma_h C_n = S_n$$

Es también evidente que

$$\sigma(YZ) \times C_2(Z) = C_2(Z) \times \sigma(YZ) = \sigma(XZ).$$

Estos productos directos se resumen en la forma tabular anexa. Nótese que se incluye la operación identidad, E. El producto directo de cualquier otra operación no trivial por E, tiene que ser la propia operación no trivial, como se indica.

	E	$C_2(Z)$	$\sigma(XZ)$	$\sigma(YZ)$
E	E	$C_2(Z)$	$\sigma(XZ)$	$\sigma(YZ)$
$C_2(Z)$	$C_2(Z)$	E	$\sigma(YZ)$	$\sigma(XZ)$
$\sigma(XZ)$	$\sigma(XZ)$	$\sigma(YZ)$	E	$C_2(Z)$
$\sigma(YZ)$	$\sigma(YZ)$	$\sigma(XZ)$	$C_2(Z)$	E

Evidentemente, el conjunto de operaciones  $E$ ,  $C_2(Z)$ ,  $\sigma(XZ)$  y  $\sigma(YZ)$ , posee las cuatro propiedades interesantes que se indica a continuación:

1. Hay una operación  $E$ , la identidad, que es trivial y no produce cambio. Su producto por cualquier otra operación es simplemente la otra operación.
2. Hay una definición en la manera de multiplicar operaciones: se aplican sucesivamente. El producto de dos cualesquiera es una de las restantes. En otras palabras, esta colección de operaciones es autosuficiente, estando todos sus posibles productos dentro de la misma.
3. Cada una de las operaciones tiene una inversa, esto es, una operación por la que se puede multiplicar la operación original para obtener  $E$  como producto. En este caso, cada operación es su propia inversa como se muestra por la presencia de  $E$  en todas las posiciones diagonales de la tabla anterior.
4. Si se forma un triple producto, las operaciones se pueden asociar parcialmente, por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 & \sigma(XZ) \times \sigma(YZ) \times C_2(Z) \\
 &= [\sigma(XZ) \times \sigma(YZ) \times C_2(Z) = C_2(Z) \times (C_2(Z))] \\
 &= \sigma(XZ) \times [\sigma(YZ) \times C_2(Z)] = \sigma(XZ) \times \sigma(XY) \\
 &= E
 \end{aligned}$$

todo esto usando los productos directos de la tabla anterior.

Las operaciones que tienen esta propiedad se dice que obedecen la ley asociativa de la multiplicación.

Las cuatro propiedades que se acaban de enumerar tienen importancia fundamental. Son las propiedades que debe tener cualquier colección de operaciones de simetría para constituir un grupo matemático. Los grupos que consisten en operaciones de simetría o, a veces un grupo puntual es el que deja fija la molécula en un cierto punto del espacio. Todas las operaciones de simetría que ella satisface.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA.**

## ANEXO C

### ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La secuencia de las etapas individuales que lleva a la formación de los productos en una reacción química es el mecanismo de la reacción. Si se conoce el mecanismo, casi siempre es posible usar una ecuación para la velocidad de la reacción. La constante de velocidad  $\kappa$  incluye efectos de la concentración de los reactantes, que influyen en la velocidad de la reacción. La variable más importante es la temperatura.

La relación entre  $\kappa$  y la temperatura para un proceso elemental está dada por la forma general de la ecuación de Arrhenius:

$$\kappa = Ae^{-E_a/RT} \quad (C.1)$$

en donde A es una constante independiente de la temperatura y normalmente se conoce como "factor de frecuencia".  $E_a$  se identifica como la energía de activación y es la mínima energía requerida para romper enlaces e iniciar una reacción química. En el caso teórico  $E_a$  se obtiene de la diferencia de energía entre el TS y los reactantes. T es la temperatura a la que se realiza la reacción y R es la constante de los gases.

## ANEXO D

### CALORES DE REACCIÓN

Examinaremos, ahora, los cambios de energía a que dá lugar una reacción química conocida.

El calor de una reacción química se representa por  $\Delta H_R$ . Se debe entender muy claramente que este calor de reacción es una medida de la diferencia entre la energía potencial química de los productos y reactantes. Para el caso general de una reacción:

$$\Delta H_R = H_{\text{productos}} - H_{\text{reaccionantes}} \quad (\text{D.1})$$

Si

$$H_{\text{productos}} < H_{\text{reaccionantes}}$$

$\Delta H_R < 0$  y la reacción es exotérmica. Es decir que hay desprendimiento de energía.

Si

$$H_{\text{productos}} > H_{\text{reaccionantes}}$$

Entonces,  $\Delta H_R > 0$  y la reacción es endotérmica. Requiere de energía para llevarse a cabo.

---

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Seinfeld John H. Contaminación Atmosférica-Fundamentos Físicos y Químicos. Instituto de estudios de administración local, Madrid, 1978.
- <sup>2</sup> Chameides William L. & Davis Douglas D. "C&EN" Oct. 4, 38-52(1982).
- <sup>3</sup> Chimal, C. La jornada semanal. Feb. 4 (1998)
- <sup>4</sup> Mihelcic, D., Kemp, D., Müsgen, P., Patz, H. P. & Volz-Thomas A. "J. Atmos. Chem." 16,313-335(1993).
- <sup>5</sup> Finlayson-Pitts, B. J & Pitts J. M. Atmospheric Chemistry. John Wiley & Sons, USA, 1986.
- <sup>6</sup> Atkinson, R. Atmos. Environ. August, 1-105(1998)
- <sup>7</sup> Helleis, F., Moortgat, G. K., Crowley, J. N. "J. Phys. Chem." 100, 17846-17854(1996).
- <sup>8</sup> Daële, V., Laverdet, G., Le Bras, G., Poulet, G. "J. Phys. Chem." 99, 1470-1477(1995).
- <sup>9</sup> Platt, U., Le Bras, G., Poulet, G., Burrows, J.P., Moortgat, G. "Nature" (London). 08, 147-149(1990).
- <sup>10</sup> Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R.A., Kerr, J.A., Rossi, M. J. & Troe J. "J. Phys. Chem." Ref. Data". 28, 316-317(1999).
- <sup>11</sup> Ray, A., Daële, V, Vassalli, I., Poulet, G. & Le Bras G. "J. Phys. Chem." 100, 5737-5744(1996)
- <sup>12</sup> Pilar F. L. Elementary Quantum Chemistry. Mc Grow Hill. USA, 1968.
- <sup>13</sup> Cruz G. D, Chamizo A. J. Y Garritz A. Estructura Atómica: En Enfoque Químico. Addison-Wesley Iberoamericana. Argentina, 1987.
- <sup>14</sup> Ohanian C. H. Modern Physics. Prentice Hall. USA, 1995.
- <sup>15</sup> Rauk Arvi. Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry. John Wiley & Sons, inc. New York, 1998.
- <sup>16</sup> Levine I. N. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 5<sup>th</sup> ed. USA, 2000.
- <sup>17</sup> Purvis, G. D. & Bartlett R. J. "J. Chem. Phys." 76, 1910-1918(1982)
- <sup>18</sup> Ratner M. A. & Schatz G. C. Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry. Prentice Hall. USA, 2001.
- <sup>19</sup> Frisch A., Frisch, M.J. Gaussian-98 User's Reference. January(1999)
- <sup>20</sup> Mellouki, A. , Le Bras, G. & Poulet, G. J. Phys. Chem. 92,2229-2234(1988)