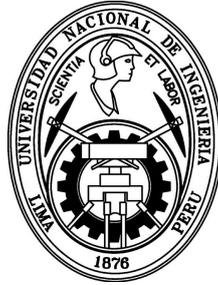


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**ENERGÉTICA MOLECULAR DE ESPECIES ORGÁNICAS e
INORGÁNICAS CON IMPACTO ATMOSFÉRICO**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO
DE MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

JHONATAN ELIEL MARTÍNEZ ORÉ

ASESOR

Dr. JUAN ZENON DÁVALOS PRADO

CO-ASESOR

HECTOR RAUL LORO RAMÍREZ

LIMA-PERÚ

2018

Índice

1	INTRODUCCIÓN. Fundamentos	7
1.1	Planteamiento del Problema	9
1.2	Objetivos	10
2	MARCO TEÓRICO	11
2.1	Química computacional. Metodologías ¹⁶	11
2.2	Aproximaciones básicas de Born-Oppenheimer y de Hartree-Fock	12
2.3	Métodos basados en la función de onda Ψ	14
2.3.1	Métodos de Hertree-Fock (HF)	14
2.3.2	Métodos <i>ab initio</i>	16
2.4	Métodos basados en la función de la densidad (DFT)	18
2.4.1	Aproximaciones DFT	19
2.4.2	funcionales más usuales: B3LYP	19
2.5	Teoría Gaussian-n (n=3,4)	20
2.5.1	Descripción de la teoría Gaussian-3 (G3)	20
2.5.2	Descripción de la teoría Gaussian-4 (G4)	23
3	Metodología	25
3.1	Detalles computacionales. Procedimiento	25
3.2	Determinación computacional de entalpías estándar de formación en fase gaseosa, $\Delta_f H_m^o(\mathbf{g})$. Método de Atomización	25
3.3	Especies atmosféricas estudiadas	27
4	Resultados y Discusiones	28
4.1	Especies del tipo C_x, H_y, O_z	28
4.2	Especies Nitrogenadas	31
4.2.1	Especies del tipo $H_x N_y O_z$	35
4.2.2	Especies del tipo $H_x C_y N_z O_w$	39
4.3	Especies fluoradas	41
4.3.1	Especies fluoradas del tipo $F_x O_y N_z$	43
4.3.2	Especies fluoradas del tipo $C_x H_y F_z O_w$	47
5	Conclusiones	50

Apéndice

A Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 y G4

54

Índice de Figuras

2.1	Datos experimentales y calculados para la corrección Spin-Órbita en el método G3 ¹	22
4.1	Geometría molecular de especies tipo $C_xH_yO_z$ calculados a nivel G4	30
4.2	$\Delta_f H_m^o$ experimentales de especies nitrogenadas vs los calculados usando metodología Gn (n=3,4)	34
4.3	Distribución de la desviación $\Delta = [\Delta_f H_m^o(g)_{calc} - \Delta_f H_m^o(g)_{exp}]$ obtenidos mediante metodologías Gn (n=3,4) respecto de los correspondientes valores experimentales.	35
4.4	Geometría molecular de especies tipo $C_xH_yO_z$ calculados a nivel G4	36
4.5	Geometría molecular de especies tipo $H_xC_yN_zO_w$ calculados a nivel G4	40
4.6	$\Delta_f H_m^o$ experimentales de especies fluoradas vs los calculados usando metodología Gn (n=3,4)	42
4.7	Distribución de la desviación $\Delta = [\Delta_f H_m^o(g)_{calc} - \Delta_f H_m^o(g)_{exp}]$ obtenidos mediante metodologías Gn (n=3,4) respecto de los correspondientes valores experimentales.	43
4.8	Geometría molecular de especies que contienen (F,N,O) calculados a nivel G4	48
4.9	Geometría molecular de especies que contienen (C,H,F,O) calculados a nivel G4	49

Índice de Tablas

4.1	Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ a 298K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de especies que contienen H_x , C_y y O_z experimentales, calculados usando metodología Gn ($n=3,4$) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.	29
4.2	Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de especies nitrogenadas experimentales, calculados usando metodología Gn ($n=3,4$) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.	32
4.3	Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de especies fluoradas experimentales, calculados usando metodología Gn ($n=3,4$) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.	45
A.1	Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 de las especies tipo $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ y nitrogenadas	55
A.2	Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 de las especies fluoradas	56
A.3	Resultados del cálculo computacional, a niveles G4 de las especies tipo $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ y nitrogenadas	57
A.4	Resultados del cálculo computacional, a niveles G4 de las especies fluoradas	58

RESUMEN

En este trabajo se estudia las propiedades termoquímicas de especies (moléculas y radicales) nitrogenadas y fluoradas con impacto atmosférico. Para este fin se calcularon sus correspondientes entalpías de formación estándar en fase gas y a $T = 298.15$ K, $\Delta_f H_m^o(g)$, usando la metodología Gaussian-n (Gn, n=3,4) desarrollada por Pople y col. que combina teorías DFT y *ab-initio* en reacciones de atomización.

Encontramos que la metodología G4 reproduce mejor que G3 los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ experimentales de las especies estudiadas y proporciona datos tan precisos y fiables como las obtenidas con metodologías más potentes (basadas en la teoría Coupled-Cluster) pero muy restringidas.

La información obtenida ha permitido no sólo cuantificar la estabilidad termodinámica intrínseca de la especie estudiada, sino también cuantificar y caracterizar, desde el punto de vista termodinámico, una serie de reacciones atmosféricas con presencia de especies nitrogenadas y fluoradas, para varias de las cuales la literatura no reporta dato experimental alguno.

ABSTRACT

We studied thermochemistry properties of nitrogenated and fluorated species (molecules and radicals) with atmospheric impact. For this reason, it is calculated the gas-phase standard enthalpy of formation at $T=298.15$ K, $\Delta_f H_m^o(g)$, using Gaussian-n methodology (Gn, n=3,4) developed by Pople et al, which combines DFT and *ab-initio* theories in atomization reactions.

We have found that G4 methodology reproduces better $\Delta_f H_m^o(g)$ experimental values of studied species than G3 methodology, in fact, G4 provides data as accurate and reliable as those obtained with more powerful methodologies such as those based on the coupled-cluster theory (which are very restrictive).

The information obtained has allowed us to quantify the intrinsic thermodynamic stability of the studied species, also it was used for quantify and characterize some atmospheric reactions from thermodynamic point of view with presence of nitrogenated and fluorated species.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN. Fundamentos

En la atmósfera se producen numerosas reacciones químicas, en fase gaseosa, en las que participan una gran variedad de especies (moléculas, radicales, etc.) orgánicas e inorgánicas altamente reactivas y provenientes de fuentes naturales y antropogénicas (relacionadas con la actividad humana) tales como combustión de hidrocarburos, quema de biomasa; emisiones marinas, volcánicas, industriales e incluso domésticas. Un gran número de estos contaminantes están presentes como trazas (concentraciones muy por debajo de ppm, en el rango de ppb y ppt) y suelen reaccionar entre sí o con otras especies (OH, O₃, NO_x, etc.) a través de procesos térmicos (incluidos los espontáneos) y/o de fotólisis en los distintos estratos de la atmósfera. Muchos de estos procesos son verdaderos ciclos catalíticos de reactividad química que caracterizan la naturaleza oxidativa de la atmósfera y definen parámetros del cambio climático.

A diferencia de las fuentes naturales, que establecen de alguna manera un equilibrio de destrucción/formación de especies contaminantes, la actividad humana rompe ese status termodinámico particularmente a partir de la Revolución Industrial, en la que se empieza a usar carbón y posteriormente hidrocarburos como fuente básica de energía y pero también fuente de emisiones crecientes de contaminantes atmosféricos como CO, CO₂ y particularmente las especies nitrogenadas (objeto de este trabajo), como el dióxido de nitrógeno NO₂, un contaminante típico de atmósferas urbanas, producido por la combustión de hidrocarburos en vehículos y plantas industriales.

Entre los contaminantes nitrogenados que reaccionan directamente con el ozono O₃ está el ácido nitroso HONO₃, un compuesto que participa en ciclos reactivos cuando interactúa con NO₂. Hay también una considerable variedad de compuestos orgánicos volátiles (VOCs por su acrónimo en inglés) nitrogenados en la atmósfera que reaccionan tanto con O₃, OH, NO₂, N₂O, etc. Es el caso del acetonitrilo CH₃CN que forma parte de los gases de efecto invernadero y se genera a partir de la reacción fotolítica de los radicales cianometilo

CH₂CN e hidroxiperoxilo HO₂.²

El empleo de compuestos orgánicos en la industria o en la agricultura, como es el caso del ácido cianhídrico HCN, que se utiliza en la industria de tintes, explosivos o plásticos contribuye a la degradación de la capa de ozono troposférico, si bien es cierto no directamente, ya que esta molécula se produce a partir de CH y N₂ en un proceso que genera a su vez N atómico que reacciona con O₃ para formar el radical nitrato NO₃.³ Estudios recientes proponen que el HCN también se genera a partir de la oxidación del CO₂ y demás compuestos derivados de la combustión de hidrocarburos⁴. Otro ejemplo es el radical cianuro CN, ampliamente utilizado en la minería como parte del proceso de lixiviación, proceso que si no es debidamente controlado causa la contaminación de suelos, agua y aire. El cianuro reacciona con un gran número de compuestos y radicales (OH, O₂, NO₂, etc.) presentes en la atmósfera y toma parte en procesos como lluvias ácidas, calentamiento global o degradación de la capa de ozono. En la agricultura también se utilizan compuestos nitrogenados que pueden ocasionar daños al medio ambiente, como es el caso del nitrato de amonio NH₄NO₃, que en su descomposición genera nitramida NH₂NO₂⁵, el cual a su vez produce óxido nitroso N₂O, especie que produce en ciclos reactivos, óxidos nocivos de N_xO⁶.

Entre los contaminantes halogenados destacan los derivados de hidrocarburos que incluyen F, Cl, Br y I. Las especies que contienen F son menos conocidas y estudiadas que las que contienen los otros halógenos, razón por la cual abordamos en este trabajo el estudio de la energética de varios de ellos, como la del monofluoruro de dioxígeno (OFO) que puede liberar F atómico reaccionando con diversas especies atmosféricas⁷; HOOF que reacciona con HOF, HO₂, HO, etc.^{8,9}, el radical difluoroamino (NF₂) que se forma de la disociación de N₂F₄¹⁰, los *trans,cis*- FONO que contribuyen al efecto invernadero, el nitrosilfluoruro (FNO) que reacciona con ozono O₃, los FOOF, FOOOF, FO, FO₂, FOF, CF_x (x=1, 2, 3, 4), CH₂F, CH₂F₂, CFO y así una larga lista de especies altamente reactivas y dañinas particularmente para el ozono troposférico y que muchas de ellas provienen de los conocidos HFC's (productos ampliamente usados en sistemas de refrigeración).

La modelización de la química atmosférica con presencia de especies involucradas en procesos que determinan la naturaleza oxidativa de la atmósfera requiere el conocimiento de parámetros químico-físicos precisos y fiables, p. ejm. datos energéticos como entalpías de formación en fase gaseosa $\Delta_f H_m^o(g)$ que proporcionan información sobre la estabilidad termodinámica intrínseca de la especie considerada; energías de disociación (BDE) que dan cuenta de energías de enlaces intramoleculares, etc. Existen bases de datos, como la del NIST¹¹, Pedley¹², JPL¹³ o Gurvich¹⁴ -entre otras- que recogen información de valores experimentales de $\Delta_f H_m^o(g)$ y entalpías de disociación BDE, de una amplia gama de especies, incluidas aquellas con relevancia atmosférica. Sin embargo muchos de estos valores

son controvertidos y/o presentan errores e imprecisiones significativas en su determinación dado que están basados en experimentos poco precisos y/o difíciles de realizar. En este contexto y en la actualidad, la determinación computacional de propiedades químico-físicas, como las de la estabilidad termodinámica, de una amplia gama de especies es viable y dependiendo del grado de complejidad y alcance de los métodos utilizados, se puede obtener información fiable y precisa.

Los cálculos computacionales tienen su fundamento tanto en la Mecánica Cuántica como en la Clásica e incluyen metodologías que van desde las puramente clásicas (métodos de mecánica molecular) hasta las cuánticas, como las metodologías DFT y *ab-initio*. Estas últimas metodologías se utilizan para la obtención de estructuras y parámetros energéticos, como $\Delta_f H_m^o(g)$ y BDE, cuantificando determinadas reacciones, como p. ejm. las denominadas “reacciones de atomización”¹⁵. Es de destacar la disponibilidad de métodos específicos como el Gaussian-n (modelo químico Gn, n=1,...,4) desarrollado por Pople y col.¹⁶ para determinar magnitudes energéticas moleculares con elevada precisión¹⁷. Este modelo sirve también como referencia para el desarrollo de metodologías mucho más “precisas” -basadas en la teoría Couple-Cluster¹⁸ particularmente aplicables a especies “pequeñas”, esto es las que incluyen unos pocos átomos.

1.1 Planteamiento del Problema

De todo lo anteriormente expuesto podemos afirmar que es de suma importancia conocer las propiedades químico-físicas, en particular las energéticas, de especies con impacto atmosférico, que pese a sus concentraciones muy bajas (del orden de los ppb y ppt) son capaces de desencadenar reacciones químicas cíclicas que definen la naturaleza oxidativa de la atmósfera.

La caracterización y cuantificación termodinámica de estas reacciones y también el conocimiento de la dinámica y cinética de sus correspondientes mecanismos, requieren el uso de metodologías de cálculo energético precisos y fiables, dado que la literatura científica recoge más bien escasa información experimental. En este contexto la determinación precisa y fiable de entalpías de formación, $\Delta_f H_m^o(g)$, de las especies estudiadas es clave para una mayor comprensión de sus reactividades químicas; dado que esta magnitud no sólo cuantifica la estabilidad termodinámica intrínseca de la especie, sino también permiten determinar otras magnitudes energéticas importantes como son las entalpías o energías de disociación, BDE.¹⁷

1.2 Objetivos

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

- Determinar entalpías estándar de formación en fase gas, $\Delta_f H_m^o(g)$, de contaminantes atmosféricos nitrogenados y halogenados (en particular fluorados) utilizando la metodología de cálculo computacional Gaussian-n (G3, G4) en reacciones de atomización.
- Caracterizar desde el punto de vista termodinámico reacciones que involucran las especies estudiadas.
- Establecer correlaciones lineales entre los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ experimentales y calculados. Comparar los resultados obtenidos con ambos niveles de cálculo, G3 y G4.
- Determinar la versatilidad de las metodologías Gn (n=3, 4), comparando con otras basadas en teorías Coupled-Cluster CC de muy alto nivel de cálculo.
- Expandir la base de datos de propiedades termoquímicas incluyendo valores precisos y fiables de $\Delta_f H_m^o(g)$ de especies contaminantes, que ayuden a una mayor comprensión del impacto atmosférico que ellas producen.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Química computacional. Metodologías¹⁶

La química computacional es la encargada de obtener parámetros químico-físicos a partir de cálculos computacionales, y está basada tanto en la mecánica cuántica como en la clásica. Sin duda este campo se ha constituido en la actualidad como una poderosa herramienta, que permite estudiar, entre otras, propiedades estructurales, energéticas o de reactividad de una amplia variedad de especies que van desde las más simples hasta las de mayor complejidad (polímeros, clusters, etc.).

Los métodos computacionales son cada vez más completos y eficaces debido a que se actualizan continuamente de manera sistemática, gracias a las crecientes mejoras en la capacidad de cómputo (hardware y software) de los ordenadores, tanto es así que cálculos relativamente complejos que antes tomaban un gran periodo de tiempo, o casi imposibles de calcular, en la actualidad son viables incluso en PC's personales.

En este trabajo consideraremos métodos computacionales que tienen su base en la Mecánica Cuántica; esto es cálculos que se aproximan a la solución de la ecuación de Schrodinger, que como se sabe tienen soluciones analíticas sólo para el átomo de H o átomos hidrogenoides,

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

(H = operador hamiltoniano, Ψ = función de onda electrónica, E = energía del sistema considerado)

Para otras especies, como átomos multielectrónicos o especies moleculares, la complejidad del sistema es considerable debido a las diversas interacciones de sus componentes (núcleos y electrones), y la "solución" de esta ecuación involucra métodos aproximados, los que se pueden agrupar y resumir en 3 grades metodologías:

- Métodos basados en la función de onda Φ .

- Métodos basados en el funcional de densidad (DFT)
- Métodos semiempíricos y mecánica molecular.

En este trabajo nos limitaremos a describir los dos últimos métodos, que tienen su fundamento en dos aproximaciones básicas, descritas a continuación.

2.2 Aproximaciones básicas de Born-Oppenheimer y de Hartree-Fock

1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación está basada en el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear debido a la gran diferencia de masas entre ellos ($m_n \gg m_e$). Esto hace que se considere al núcleo se encuentre fijo respecto al movimiento de los electrones ($V_n \approx \text{cte}$), de modo que la función de onda Ψ completa queda expresada en términos de las funciones Φ (electrónica) y χ (nuclear) expresadas en términos de las coordenadas r y R , electrónicas y nucleares, respectivamente,:

$$\Psi(r, R) \approx \Phi(r, R)\chi(R) \quad (2.2)$$

La ec. de Schrodinger queda expresada en otras dos ecuaciones, una puramente electrónica y otra puramente nuclear.

Un modo de simplificar la ec. de Schrodinger, es expresarla en forma su adimensional, para lo cual se redefinen las coordenadas y el término energético como sigue:

- Unidad de longitud
radio de Bohr (a_o)

$$a_o = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.5\text{\AA}$$

donde m_e es la masa del electrón y e^2 es la carga del electrón.

- Coordenadas

$$x' = \frac{x}{a_o}; y' = \frac{y}{a_o}; z' = \frac{z}{a_o}$$

- unidad de energía

Definida por la repulsión coulombiana separada por 1 bohr denominada Hartree.

$$1\text{Hartree} = 27.2114 \text{ eV} = 2625.5 \text{ kJ.mol}^{-1} = 627.51 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

2. Aproximación Hartree-Fock (HF)

Este método ocupa una posición clave en el conjunto de Métodos de cálculo en Química Cuántica. Es no-relativista y tiene en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer y se origina con el desarrollo por parte de Hartree de un método aproximado para calcular las energías y configuraciones de átomos polielectrónicos. La aproximación HF básicamente considera que un sistema atómico puede describirse admitiendo que cada electrón se encuentra en un estado estacionario dentro de un campo generado por el núcleo y los demás electrones (“aproximación del campo central”).

Se establece que la función de onda más simple Ψ_0 que permite describir el estado fundamental de un sistema de N electrones y que cumple el Principio de exclusión de Pauli es un determinante de Slater, formado por las funciones espín orbitales ϕ_i (x_k), que describen tanto la distribución espacial $\psi_i(r)$ (r) de los electrones como su parte espinorial $\alpha(\omega)$ ó $\beta(\omega)$, que depende de las coordenadas de espín, ω . (Teoría del Orbital Molecular).

Los orbitales pueden ser clasificados como doblemente ocupados, simplemente ocupados o vacíos. Muchas moléculas tienen un número par de electrones en su estado fundamental (energía más baja) y pueden ser representados por funciones de onda de capa cerrada con orbitales doblemente ocupados o vacíos.

El método de Hartree define el hamiltoniano para sistemas polielectrónicos como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_L \frac{Z_L}{r_{iL}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

La última expresión de esta ecuación (interacción entre electrones: correlación electrónica) se sustituye por un operador monoeléctrico \hat{J} y el de intercambio \hat{K} , que definen los operadores Hartree y Fock, respectivamente:

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} \hat{J}_{ij} \quad \text{Operador de Hartree} \\ \hat{F}_i &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad \text{Operador de Fock} \\ E_{total}^{HF} &= \sum_i^{n_e} H_i + \frac{1}{2} \sum_i^{n_e} \sum_{j \neq i}^{n_e} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

La diferencia entre el método de Hartree y el de Hartree-Fock es que en este último las ecuaciones monoeléctricas incluyen las integrales de intercambio, que apare-

cen debido al intercambio de partículas indistinguibles. Los orbitales Hartree Fock son la mejor aproximación a los orbitales atómicos reales y son muy similares a los hidrogenoides.

2.3 Métodos basados en la función de onda Ψ

2.3.1 Métodos de Hartree-Fock (HF)

El método de Hartree-Fock (HF), proporcionó la primera descripción cuantitativa de la estructura electrónica de átomos polieletrónicos; sin embargo las soluciones obtenidas para la ecuación de Schrödinger no tienen una forma analítica cerrada, la cual limita su aplicabilidad a sistemas más complejos. Esta limitación fue resuelta por Roothaan y Hall, quienes propusieron desarrollar los orbitales de Fock en términos de un conjunto de funciones χ_μ (monoeléctricas) de forma analítica conocida y denominadas funciones de base, las que expresan ϕ_i como una combinación lineal de las funciones (LCAO):

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.5)$$

La búsqueda de la función de onda ϕ_i se reduce a la determinación de los coeficientes numéricos $c_{\mu i}$ que combinan las funciones de base χ_μ para describir dicha función de onda.

2.3.1.1 Funciones de base. Bases de Pople y Huzinaga-Dunning

Dos tipos de funciones base son las más conocidas: Orbitales atómicos tipo Slater (STO) y funciones atómicas tipo Gauss (gaussianas o de Pople, GTO)

1. Conjunto de base mínima

También conocidas como STO-nG, en las que se simula las bases STO utilizando n-funciones GTO. La base más conocida es STO-3G, en el que se emplean tres gaussianas primitivas por función, aproximando así los resultados a los orbitales tipo Slater.

2. Conjunto de bases extendidas, de valencia desdoblada (SV) o de Pople

Los orbitales internos se describen con una única función y los orbitales de valencia con más de una función. Lleva la notación K-LMN++G** ó KLMP++G(idf,jpd), donde K, L, M y N indican el número de gaussianas primitivas (GTO) para, respectivamente: electrones internos tipo sp, orbitales de valencia internos tipos s y p, orbitales de valencia intermedios, orbitales de valencia externos. El signo + significa la adición de funciones difusas 1p a átomos pesados (distintos de H); el 2^{do} signo +

es la adición de una función difusa 1s a átomos de H. El signo * es la adición de una función polarizada 1d a átomos pesados (1f a los de transición), el 2^{do} signo * es la adición de una función polarizada 1p a átomos de H. Estos últimos símbolos también se pueden expresar como “idf” que es la adición de “i”-funciones “d” y una función f de polarización a átomos pesados. “jpd” significa la adición de “j” funciones-p and una función-d de polarización a átomos de H.

Así una base 6-31G indica que el orbital interno se representa mediante una combinación lineal (CL) de 6 gaussianas (GTO), y los orbitales de valencia por dos funciones, una CL de 3 gaussianas GTO y otra de 1 gaussiana.

3. Funciones de polarización

Añade orbitales con un momento angular mayor que el requerido para la descripción de cada átomo, por ejemplo una base polarizada añade una función-p a un H; d a los del 2do periodo (Li...C, N, O, ...Cl) y f a un metal de transición. Así una base 6-31 G* ó 6-31G(d) es una base 6-31G pero añadiendo funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo.

4. Funciones difusas

Son versiones más extendidas que las funciones tipo s y p usuales y se denotan por signos +. Permiten que los orbitales ocupen una gran región del espacio. Las funciones difusas son muy importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como moléculas cargadas, sistemas en estado excitado, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripción de acidez absoluta, etc. Así la base 6-31+G es una base 6-31G pero una función difusa s y p a los átomos pesados ($Z > 2$).

5. Bases de Huzinaga-Dunning

Todas las bases de Pople, anteriormente descritas, fueron optimizadas al nivel Hartree-Fock. Huzinaga y Dunning crearon conjunto de bases optimizadas usando funciones de onda correlacionadas (CISD). Estas bases se denotan como cc-pVXZ, donde “cc” indica que es una base de correlación consistente, “pV” indica que es una base de valencia polarizada, “XZ” indica el número de zeta (X= D doble zeta, T triple zeta, Q cuádruple zeta,...). El prefijo aug- se usa para añadir funciones difusas

2.3.1.2 Método Hartree-Fock-Roothaan. Sistemas de capa cerrada y abierta

1. Método restringido de Hartree-Fock (RHF)

Es un método orientado para sistemas con todos sus orbitales apareados también llamado de capa cerrada, el cual parte de la ecuación matricial de Roothaan queda

expresada como:

$$FC = SCE \quad (2.6)$$

donde F es la representación matricial del operador de Fock en la base de los orbitales atómicos, c el vector de los coeficientes de la expansión para el orbital correspondiente y S la matriz del solapamiento.

2. Método no restringido Hartree-Fock (UHF)

Es orientado a sistemas con sistemas que tiene orbitales desapareados o de capa abierta, donde la ecuación matricial de Roothaan es expresada como:

$$RC = SCE \quad (2.7)$$

donde R es un operador de acoplamiento obtenido a partir de los operadores de Fock. Este método contempla la interacción de electrones que están situados entre dos orbitales distintos.

2.3.2 Métodos *ab initio*

La ventaja computacional que representaban el uso de gaussianas GTO para intentar resolver la ecuación de Schrödinger en problemas electrónicos, permitió resolver ecuaciones básicas de la mecánica cuántica, sin recurrir a aproximaciones, salvo las intrínsecas a los algoritmos numéricos utilizados. Este procedimiento conoce como *ab initio*, que en latín significa *a primeros principios*. Según R. Parr el término surgió por 1era vez en una carta que D. Craig (alumno de Coulson) envió a R. Parr (1951, Universidad de Carnegie Mellon, Pittsburgh-USA).

John A. Pople se embarcó en la tarea de escribir un programa que permitiera la solución *ab initio* de problemas de estructura electrónica: En 1970, junto con W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield y M.D. Newton hacen público el acceso al programa **Gaussian 70**. Este programa se ha mantenido a lo largo de los años y su versión actual, G09 (GD01), es quizá el programa de química teórica con la mayor cantidad y variedad de métodos para estudiar problemas de estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos.

Los métodos *ab initio* permiten resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall, con la precisión deseada, usando un conjunto de funciones de base suficientemente grande, y son una herramienta ideal para desarrollar los primeros modelos interpretativos capaces de explicar fenómenos químico-físicos tales como efectos inductivos, hiperconjugativos, aromaticidad, etc., aparte de proporcionar geometrías de sistemas sin información experimental alguna. Estos métodos son rigurosos en su base física (dado que incluyen efectos de correlación electrónica), y proporcionan, dependiendo del nivel de cálculo, resultados mucho más co-

herentes con la evidencia experimental, pero con la contrapartida de incrementar de un modo muy significativo el esfuerzo computacional.

El gran mérito de John Pople, premio Nobel de Química en 1998 y discípulo de Lennard-Jons, es haber adaptado la teoría de perturbaciones propuesta inicialmente por Möller y Plesset (años treinta), para dar cuenta de la correlación electrónica. Nace así la metodología MPn (n = 2, 3, 4..) capaz de recuperar más del 90% de la correlación electrónica a partir de funciones de onda Hartree-Fock.

A continuación se describen los métodos ab initio más importantes

2.3.2.1 Métodos perturbacionales. Teoría de perturbaciones Möller-Plesset, MPn

Es una aproximación alternativa a la correlación electrónica, añadiendo parámetros más altos a la teoría Hartree-Fock como una corrección no interactiva. Esta perturbación es expresada como:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.8)$$

donde λV es la perturbación aplicada a H_0 . La energías y las funciones de onda son desarrollados en la serie de Taylor en λ :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.9)$$

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \lambda\Phi^{(1)} + \lambda\Phi^{(2)} + \dots \quad (2.10)$$

Es decir que en MPn el término n indica el orden de perturbación aplicada.

2.3.2.2 Método de Interacción de configuraciones (CISD,MCSCF)

1. CISD

Este método describe al sistema basándose en todas las configuraciones posibles de los N electrones que los componen. Sin embargo en este proceso se tienen que cubrir todas las excitaciones posibles, para esto se trunca el número de excitaciones a simples y dobles (CISD). De este modo logra describir sistemas que están fuera del alcance de HF.

2. MCSCF

El método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) surge a partir de que el método HF no es capaz de dar una solución a sistemas dominados por varias configuraciones, por lo que este modelo propone hacer un cálculo CI optimizado variacionalmente de los orbitales moleculares y los coeficientes para cada

configuración electrónica. Al igual que los CISD, cada función de onda es escrita como una combinación lineal de las matrices de Slater. Este método incluye la correlación electrónica por lo que es capaz de describir configuraciones degeneradas.

2.3.2.3 Método del Cluster Acoplado (CC)

A diferencia de los métodos perturbacionales, este optimiza la función de onda de forma exponencial, que es definida como:

$$\Phi_{cc} = e^T \Phi_0 = (1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots)\Phi_0 \quad (2.11)$$

donde T es el la suma de operadores de couple-cluster

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (2.12)$$

Cada operador de cluster T_i aplicado a la función de onda de referencia provoca todas las excitaciones de orden i , dada la complejidad de cálculo, suele truncarse a simples y dobles (CCSD).

2.4 Métodos basados en la función de la densidad (DFT)

En esta teoría la energía del sistema se obtiene, no a través de un conocimiento de la función de onda (resolviendo la ecuación de Schrödinger), sino de la función de densidad electrónica, ρ y resolviendo las ecuaciones de Kohn-Shan. La gran ventaja de esta metodología es que mientras la función de onda Ψ es de $3N$ dimensiones, donde N es el número de electrones, la función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ es simplemente un función tridimensional.

El advenimiento de la DFT abrió la posibilidad de calcular sistemas poliatómicos y polieletrónicos, inabordables, debido a su coste computacional, si se recurre a la metodología *ab initio*. La base de la teoría del funcional de la densidad DFT es el teorema de Hohenberg-Kohn, en el cual la energía del estado electrónico fundamental de un sistema se puede determinar si se conoce su densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y se establece una correspondencia uno-a-uno entre la densidad electrónica y la energía en el estado fundamental, $E = E(\rho)$. El teorema no dice cuál es la forma exacta del funcional o cómo construirlo.

E es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.13)$$

donde $T(\rho)$ es la energía cinética, $E_n[\rho]$ el funcional de la interacción núcleo-electrón y $E_e[\rho]$ las interacciones electrón-electrón.

2.4.1 Aproximaciones DFT

Kohn y Sham aproximan el funcional $E[\rho]$ a un sistema de $2N$ electrones no interactuantes de tal forma que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, coincida con la del real, $\rho(\mathbf{r})$, en el que sí hay interacciones. $E[\rho]$ se reagrupa en los siguientes términos,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

donde $T_s[\rho]$ es una aproximación a la energía cinética real $T(\rho)$, $J[\rho]$ es la interacción coulombica electrón-electrón clásica y $E_{xc}[\rho]$ es el funcional de intercambio y correlación. Este último engloba el resto de la energía cinética, que no se tenía en cuenta en $T_s[\rho]$ por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción electrón-electrón no clásica.

$E_{xc}[\rho]$ se separa en dos contribuciones,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.15)$$

donde $E_x[\rho]$ y $E_c[\rho]$ son funcionales de intercambio y de correlación, respectivamente.

Si se supone que en cada punto la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ depende únicamente de la densidad en este punto, a la aproximación se la denomina Aproximación de Densidad Local (LDA). Esta ha probado ser una vía confiable del que se obtiene resultados bastante precisos.

Otras aproximaciones como la del “gradiente generalizado, GGA” parten del funcional LDA y añaden términos de corrección de la densidad electrónica ρ y su gradiente (variación de la densidad con la posición).

2.4.2 funcionales más usuales: B3LYP

Los denominados métodos de funcionales híbridos, son los más habitualmente usados. Estos incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_x^{HF}) en el funcional de intercambio. De entre estos funcionales, el más utilizado es el propuesto por Becke (B3) en 1993 en el que el funcional se expresa como:

$$E_{xc}^{B3} = E_x^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^B + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.16)$$

donde a_0 , a_x y a_c son coeficientes que se obtienen a partir de un ajuste a datos experimentales termodinámicos. El funcional de correlación utilizado para el ajuste es el PW91.

A menudo, este funcional de intercambio se combina con el funcional de correlación LYP, con lo que el método toma el nombre de B3LYP.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + 0.20 (E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + 0.72\Delta E_x^{B88} + 0.81\Delta E_c^{LYP} \quad (2.17)$$

donde los parámetros son obtenidos empíricamente de modo que los resultados ajusten 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1^{ra} fila de la Tabla periódica.

2.5 Teoría Gaussian-n (n=3,4)

Esta metodología introducida por Pople y colaboradores en el que se combinan metodologías *ab initio* y DFT, logrando así un método factible con el que se obtiene un error menor a 4 kJ.mol⁻¹. Esta metodología viene mejorándose con cada nueva versión, siendo G4 la más actualizada. Esto se ha visto reflejado en una mejora sustancial en el error presentado en sus cálculos (< 2 kJ.mol⁻¹).

2.5.1 Descripción de la teoría Gaussian-3 (G3)

Los métodos más avanzados de la metodología Gaussian-n son las versiones G3 y G4. La Teoría G3 puede calcular energías moleculares de especies que incluyen elementos de las 1era (Li-F) y 2da fila (Na-Cl) de la tabla periódica.

A continuación se describe brevemente las rutinas que ejecuta el método G3¹

1. Halla la estructura de equilibrio a partir de Hartree-Fock (HF), a nivel 6-31G, spin restringido (RHF) para estados singletes, es decir para moléculas en la que todos sus electrones están apareados, y spin sin restricción para el resto de estados (UHF).
2. Con la base HF/6-31G(d) en la estructura de equilibrio, se calcula las frecuencias armónicas, teniendo en cuenta el factor de corrección correspondiente a este base. Con estas frecuencias se obtiene la energía del punto cero E(ZPE), también conocida como la energía fundamental.
3. La geometría de equilibrio es refinada al nivel MP2(full)/6-31G(d), usando todos los electrones para el cálculo de la correlación de la energía, esta será la geometría final que se usará para el resto de cálculos.

4. A continuación se realiza el cálculo de las energías de punto único (SPE), el cual calcula la densidad de carga de la función de onda, en este paso se utilizan bases de alto nivel, el primero dado por la teoría de perturbación de Moller-Plesset con la base 6-31(d), esta teoría contribuye al cálculo de la correlación electrónica, siendo añadido al método Hartree-Fock.

Por lo que la energía hallada inicialmente es modificada como sigue:

(a) Una corrección para funciones difusas ($\Delta E(+)$)

$$\Delta E(+) = E[MP4/6 - 31G + G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)] \quad (2.18)$$

(b) Para funciones con alta polarización en no hidrogenoides y p -funciones en hidrogenoides $\Delta E(2df, p)$

$$\Delta E(2df, p) = E[MP4/6 - 31G + G(2df, p)] - E[MP4/6 - 31G(d)] \quad (2.19)$$

(c) Una corrección para la correlación más allá del cuarto orden de perturbación, usando el método de la configuración cuadrática, $\Delta E(QCI)$

$$\Delta E(QCI) = E[QCISD(T)/6 - 31G + G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)] \quad (2.20)$$

(d) Una corrección para los efectos de bases para funciones de alta polarización y funciones difusas:

$$\begin{aligned} \Delta E(G3_{Large}) = E[MP2_{full}/G3_{large}] & \quad (2.21) \\ & - E[MP2/6 - 31G(2df, p)] \\ & - E[MP2/6 - 31G(d)] + E[MP2/6 - 31G(d)] \end{aligned}$$

5. Finalmente las cuatro correcciones del paso anterior son combinadas con la energía dada por la base MP4/6-31G(d), al cual se adiciona la corrección spin-órbita, $\Delta E(SO)$, del que se obtiene:

$$\begin{aligned} E_{combinado} = E[MP4/6 - 31G(d) + \Delta E(+)] & \quad (2.22) \\ & + \Delta E(2df, p) \\ & + \Delta E(QCI)\Delta E(G3_{large}) + \Delta E(SO) \end{aligned}$$

Este método utiliza la corrección spin-órbita hallada experimentalmente o de cálculos teóricos, siendo este la mejora más resaltante con respecto a G2. En general estos datos al tener un margen de error menor 1 kcal/mol, esta desviación no se suele considerar para efectos globales del cálculo. El cual puede apreciarse a continuación:

Atomic species	$E_0(G3)$	$\Delta E(SO)^a$	Atomic species	$E_0(G3)$	$\Delta E(SO)^a$
H (2S)	-0.501 00	0.0	N ⁺ (3P)	-54.031 23	-0.43
He (1S)	-2.902 35	0.0	O ⁺ (4S)	-74.533 12	0.0
Li (2S)	-7.465 13	0.0	F ⁺ (3P)	-99.045 19	-0.67
Be (1S)	-14.659 72	0.0	Ne ⁺ (2P)	-128.079 32	-1.19
B (2P)	-24.642 57	-0.05	Na ⁺ (1S)	-161.916 23	0.0
C (3P)	-37.827 72	-0.14	Mg ⁺ (2S)	-199.621 31	0.0
N (4S)	-54.564 34	0.0	Al ⁺ (1S)	-241.988 47	0.0
O (3P)	-75.030 99	-0.36	Si ⁺ (2P)	-288.923 62	-0.93
F (2P)	-99.684 21	-0.61	P ⁺ (3P)	-340.731 90	-1.43
Ne (1S)	-128.872 34	0.0	S ⁺ (4S)	-397.583 73	0.0
Na (2S)	-162.104 15	0.0	Cl ⁺ (3P)	-459.517 25	-1.68
Mg (1S)	-199.907 42	0.0	Ar ⁺ (2P)	-526.792 64	-2.18
Al (2P)	-242.207 47	-0.34	Li ⁻ (1S)	-7.492 39	0.0
Si (3P)	-289.222 27	-0.68	B ⁻ (3P)	-24.650 09	-0.03 ^b
P (4S)	-341.116 43	0.0	C ⁻ (4S)	-37.871 58	0.0
S (3P)	-397.961 11	-0.89	O ⁻ (2P)	-75.080 14	-0.26 ^b
Cl (2P)	-459.990 96	-1.34	F ⁻ (1S)	-99.809 19	0.0
Ar (1S)	-527.369 22	0.0	Na ⁻ (1S)	-162.130 06	0.0
He ⁺ (2S)	-1.999 42	0.0	Al ⁻ (3P)	-242.221 75	-0.28 ^b
Li ⁺ (1S)	-7.266 79	0.0	Si ⁻ (4S)	-289.272 90	0.0
Be ⁺ (2S)	-14.312 14	0.0	P ⁻ (3P)	-341.143 70	-0.45 ^b
B ⁺ (1S)	-24.340 00	0.0	S ⁻ (2P)	-398.037 01	-0.88 ^b
C ⁺ (2P)	-37.415 71	-0.2	Cl ⁻ (1S)	-460.123 60	0.0

Figura 2.1: Datos experimentales y calculados para la corrección Spin-Órbita en el método G3¹

6. Se añade una corrección de alto nivel (HLC), a fin de que se pueda subsanar las deficiencias en el cálculo de la energía.

$$E_e(G3) = E_{combinado} + E_{HLC} \quad (2.23)$$

donde $HLC = -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para moléculas y para átomos $HLC = -Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$, incluidos átomos iónicos. Además n_β y n_α son los números de valencia. Así, A es la corrección para los pares de electrones de valencia apareados en moléculas, B es la corrección para los electrones desapareados; C es la corrección para los pares de electrones de valencia apareados en átomos y D es la corrección para los pares de electrones desapareados en átomos. Los valores considerados para estos parámetros son: A=6.386 mHartrees, B=2.977 mHartrees, C=6.219 mHartrees y D=1.185 mHartrees. Estos valores son elegidos de forma que la desviación sea mínima con respecto a los datos experimentales.

7. Finalmente, la energía total a 0K es obtenida por adición de la energía a punto cero:

$$E_0(G3) = E_e(G3) + E(ZPE) \quad (2.24)$$

donde $E_0(G3)$ se denomina energía G3.

Hasta hace unos años este método era uno de los métodos más avanzados para obtener cálculos computacionales, reemplazando así a la teoría G2, ya que este contemplaba un

error de aproximadamente de 2 kcal/mol¹⁸.

2.5.2 Descripción de la teoría Gaussian-4 (G4)

La teoría G4 fue desarrollado para el cálculo de energías de compuestos que contienen átomos de la 1era (Li-F), 2da (Na-Cl) y 3ra (K, Ca y Ga-Kr) fila de la tabla periódica. G4 modifica G3 en las siguientes etapas:¹⁹

1. La geometría de equilibrio se determina mediante el funcional DFT, B3LYP con base 6-31G(2df,p). Como se sabe, las teoría MP2 se usa para la optimización de geometría en G1, G2 y G3.
2. Las frecuencias armónicas, escaladas por el factor 0.9854, se determinan al nivel B3LYP/6-31G(2df,p) que cubre algunas deficiencias de este nivel. Estas frecuencias proporcionan la energía de punto cero, $E(\text{ZPE})$ con el que se obtiene E_o . Este es uno de los cambios más importantes respecto de la teoría G3, en el que se utiliza la base HF/6-31G*.
3. Se calcula la energía límite de Hartree-Fock, $E(\text{HF/limit})$, que no se incluye en las teorías G1, G2 y G3. Esta energía se calcula usando el esquema de la extrapolación lineal de dos puntos y la base Dunning, aug-cc-pVnZ:

$$E_{HF/aug-cc-pVnZ} = E_{HF/limit} + B \exp(-\alpha n) \quad (2.25)$$

donde n es el número de contracciones en la capa de valencia y α es un parámetro ajustable.

4. Se calcula una serie de energías de correlación “single point” mediante la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset, MP4/6-31G(d). Esto es modificado por correcciones de cálculos adicionales:

- (a) Funciones difusas

$$\Delta E(+) = E[\text{MP4/6-31+G}(d)] - E[\text{MP4/6-31G}(d)] \quad (2.26)$$

- (b) Funciones altamente polarizadas

$$\Delta E(2df, p) = E[\text{MP4/6.31G}(2df, p)] - E[\text{MP4/6.31G}(d)] \quad (2.27)$$

- (c) Una corrección para la correlación más allá del cuarto orden de la teoría de

perturbaciones, usando la teoría coupled cluster.

$$\Delta E(CC) = E[CCSD(T)/6 - 31G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)] \quad (2.28)$$

- (d) Una corrección para bases largas y para la no adición causada por las bases separadas para funciones difusas y altamente polarizadas:

$$\begin{aligned} \Delta E(G3_{LargeXP}) = & E[MP2_{full}/G3_{LargeXP}] - E[MP2/6 - 31G(2df, p)] \\ & - E[MP2/6 - 31 + G(d)] + E[MP2/6 - 31G(d)] \end{aligned} \quad (2.29)$$

este paso puede denominarse como un tratamiento "small core" de la correlación.

5. La energía MP4/6-31G(d) y las cuatro correcciones de correlación antes descritas se combinan con la energía HF límite (paso 3) límite y la corrección spin-órbita ΔE (SO):

$$\begin{aligned} E_{combinado} = & E[MP4/6 - 31G(d)] + \Delta(E) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(CC) \\ & + \Delta E(G3_{LargeXP}) + \Delta E(HF) + \Delta E(SO) \end{aligned} \quad (2.30)$$

6. Se adiciona el cálculo HLC, que cubre deficiencias de los cálculos anteriores:

$$E_e(G4) = E_{combinado} + E(HLC) \quad (2.31)$$

La parametrización usada en G4 es $-An_\beta$ para capas cerradas de moléculas, $-A'n_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para sistemas de capas abiertos y $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ para átomos. Los coeficientes A, A', B, C y D son valores que minimizan la desviación, en G4: A=6.947 mHartree, B=2.441 mHartree, C=7.116 mhartree, D=1.414 mhartree, A'=7.128 mHartree.

7. finalmente la ennergía a 0K es obtenida adicionando la energía en punto cero, obtenida de la la frecuencia. La energía total:

$$E_0(G4) = E_e(G4) + E(ZPE)$$

Capítulo 3

Metodología

3.1 Detalles computacionales. Procedimiento

En el desarrollo del presente trabajo se realizaron cálculos computacionales previos, para lo cual usamos tanto el programa Spartan (implementado en PC's convencionales) como el Gaussian'09 (Frisch, 2009) implementado en el Clúster LADON-HIDRA del IQFR-CSIC, Madrid). La secuencia de los cálculos realizados fueron:

1. Optimizaciones preliminares mediante métodos semi-empíricos. Una primera aproximación a la estructura de las especies consideradas se realizaron mediante el método PM3 y utilizando el programa Spartan.
2. Las geometrías antes obtenidas se optimizaron a un nivel más alto, esto es a B3LYP/6-31+G*, incluyendo frecuencias vibracionales (positivas) para comprobar que la especie estudiada está en su estado fundamental.
3. Las geometrías obtenidas en el paso anterior se usaron como entrada para los cálculos finales utilizando las metodologías G3 y G4.

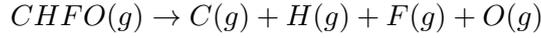
Es importante mencionar que el cluster LADON-HIDRA consiste en 48 nodos de 64 bits (dual, quad, de máquinas de 6 y 8 núcleos) con 400Gb de RAM y 540 núcleos, interconectados con ethernet Gigabit, Myrinet 2000 y Infiniband.

3.2 Determinación computacional de entalpías estándar de formación en fase gaseosa, $\Delta_f H_m^o(g)$.

Método de Atomización

Expresa la molécula, cuya entalpía de formación se desconoce, en función de sus constituyentes atómicos. Por una parte se determina computacionalmente, la correspondiente

entalpía de reacción expresada en términos de las energías de los constituyentes atómicos y por otra, en términos de entalpías de formación experimentales de los mismos, todos a 0K. De esta manera se deduce la entalpía formación de la especie en cuestión a 0K, $\Delta_f H_m^o(g, 0K)$. Finalmente la entalpía de formación estándar a 298.15K, $\Delta_f H_m^o(g)$, se determina considerando capacidades caloríficas tanto calculadas como experimentales de la especie en cuestión y de sus constituyentes moleculares en su expresión más sencilla. Un ejemplo práctico lo damos para el CHFO:



$$\Delta H_a^0(0K) = E_0(C) + H_0(C) + F_0(C) + O_0(C) - E_0(CHFO) \quad (3.1)$$

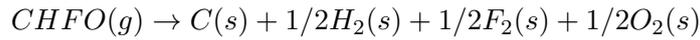
Por otro lado, se tiene las entalpías de formación experimentales a 0K:

$$\begin{aligned} \Delta H_a^0(0K) &= \Delta_f H_{m,exp}^o(C, 0K) + \Delta_f H_{m,exp}^o(H, 0K) \\ &+ \Delta_f H_{m,exp}^o(F, 0K) + \Delta_f H_{m,exp}^o(O, 0K) - \Delta_f H_{m,exp}^o(CHFO, 0K) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Reemplazando 3.1 en 3.2

$$\begin{aligned} \Delta H_a^0(0K) &= \Delta_f H_{m,cal}^o(C, 0K) + \Delta_f H_{m,cal}^o(H, 0K) \\ &\Delta_f H_{m,cal}^o(F, 0K) + \Delta_f H_{m,cal}^o(O, 0K) - \Delta_f H_{m,cal}^o(CHFO, 0K) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Se expresa la reacción en términos de sus componentes moleculares para poder determinar la entalpía estándar (p=1 atm, T=298 K)



Las capacidades caloríficas ΔH_T calculadas computacionalmente para CHFO escritas en la reacción anterior permiten convertir la entalpía de formación de 0K a 298K

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(CHFO, g) &= \Delta_f H_{m,cal}^o(CHFO, 298.15K) = \Delta_f H_{m,cal}^o(CHFO, 0K) \\ &+ \Delta H_T^{cal}(CHFO) - \delta H_T^{exp}[C(s)] - 1/2\delta H_T^{exp}[H_2(g)] \\ &- 1/2\delta H_T^{exp}[N_2(s)] - 1/2\delta H_T^{exp}[O_2(g)] \end{aligned} \quad (3.4)$$

3.3 Especies atmosféricas estudiadas

Las especies (tanto moléculas como radicales) que consideramos con gran impacto medioambiental, particularmente atmosférico, los agrupamos en 3 grupos diferenciados: especies del tipo $C_xH_yO_z$, especies nitrogenadas ($C_xH_yN_zO_w$) y finalmente las halogenadas. Dentro de estas últimas consideramos las fluoradas ($C_xH_yN_zF_wO_m$), dado que Dávalos y col.¹⁷ hicieron un estudio completo de la estabilidad termodinámica (usando metodologías G3, G4 y otras) de especies con Cl, Br y I.

Las especies orgánicas $C_xH_yO_z$, consideradas son las más significativas y no los incluimos en las correlaciones teórico/experimentales analizadas, por tanto en el presente trabajo incidimos más bien en el estudio de especies nitrogenadas y fluoradas y su eventual reactividad en la atmósfera.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

Tanto los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ experimentales como los calculados –en este trabajo– con las teorías G3 y G4, y los obtenidos por otros autores en revisiones y evaluaciones se consignan en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3. Se ha tenido en cuenta actualizaciones y/o medidas realizadas mediante técnicas de considerable precisión como puede ser la espectrometría de Coincidencia Fotoión-Fotoelectrón (PEPICO)²⁰ y también técnicas convencionales como las calorimétricas.¹¹ Las geometrías optimizadas (a nivel G4) de las especies estudiadas se representan en las Figuras 4.1, 4.4, 4.5, 4.8 y 4.9; y las propiedades de cada una de ellas se describen someramente resaltando su reactividad con otras especies y cuantificando, siempre que sea posible, la naturaleza termodinámica de las reacciones -en fase gaseosa- en las que participan.

4.1 Especies del tipo C_x, H_y, O_z

Los resultados del cálculo de $\Delta_f H_m^o(g)$ se muestran en la Tabla 4.1 y las correspondientes estructuras están representadas en la Figura 4.1. Se puede apreciar una buena concordancia entre los valores obtenidos a los niveles G3 y G4 con los respectivos experimentales, siendo las desviaciones menores que 4 kJ/mol. En el caso de HOCO y HC(O), nuestros valores calculados, sobre todo al nivel G4, pueden desviarse en aprox. 8 y 10 kJ/mol, respectivamente, del reportado en la literatura.

1. **HOCO**. Es una especie procedente de la combustión de materia orgánica y se puede presentar en cualquiera de sus dos conformeros (*cis* o *trans*), siendo la forma *trans* 7.8 kJ/mol más estable que la forma *cis* (G4).
2. **HC(O)O**. Este compuesto tiene origen en la hidrolización del CO de la atmósfera. Puede reaccionar con el radical NO₃ (como parte de la lluvia ácida) interviniendo en

el cambio del pH atmosférico. HC(O)O es un isómero menos estable (entre 50 y 60 kJ/mol) que HOCO.

Tabla 4.1: Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ a 298K (kJ.mol⁻¹) de especies que contienen H_x, C_y y O_z experimentales, calculados usando metodología Gn (n=3,4) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.

Especie	Experimental	G3	G4	Calculados (Bibliografía)
<i>cis</i> -HOCO		-173.2	-176.7	-177.12±1.2 ^{b,d}
<i>trans</i> -HOCO		-180.3	-184.5	-184.5±1.2 ^{b,d}
HC(O)O		-130.8	-116.3	-126.6±1.7 ^{b,e}
CH ₂ O Formaldeido	-108.99±1.76^b	-112.1	-111.3	116 ^a
CO Monóxido de Carbono	-110.53±0.17^b , 113±3 ^a	-114.6	-111.7	
CH ₃ OH Alcohol metílico	-201±0.6^{b,c}	-201.2	-201.4	
CH ₃ O Radical metoxi	21±2.1^b	17.4	20.5	
CO ₂ Dióxido de Carbono	-393.51±0.13^{b,c}	-397.4	-397.4	

^aNIST Standard Reference DataBase¹¹. ^bNASA JPL Data Evaluation¹³. ^cGurvich¹⁴

^d Calculado al nivel CCSDT(Q). ^e Calculado al nivel CCSD(T).

- CH₂O**. El formaldehido se genera de la reacción de CO₂ y H₂O, como también de la reacción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) con radicales OH. Ha aumentado su presencia en la atmósfera, debido a la actividad humana. Este radical también es uno de los causantes del calentamiento global, por lo que actualmente se han hecho muchos estudios acerca de las causas y los efectos que tiene en la atmósfera. Las zonas más críticas con elevada concentración de formaldehido son aquellas de elevada humedad donde el vapor de agua o el OH están en altas concentraciones.
- CO**. El monóxido de carbono es un producto de la combustión incompleta de material orgánico. En nuestro entorno se producen grandes cantidades de CO y es uno de los gases responsables que intervienen en los procesos de cambio climático, y pese a ser una molécula relativamente estable puede reaccionar fácilmente con numerosas especies (OH, NO_x, N_xO, O_x, etc.).
- CH₃OH**. El metanol es una molécula estable que forma parte de los VOC's y son

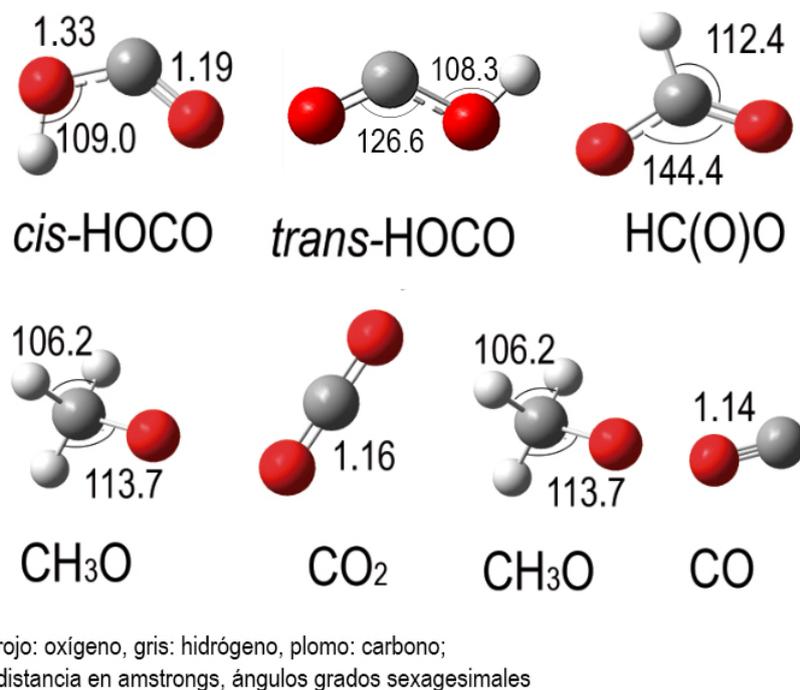


Figura 4.1: Geometría molecular de especies tipo $C_xH_yO_z$ calculados a nivel G4

emitidos de distintas maneras hacia la atmósfera. La fuente natural de este compuesto es compleja, y puede ser producto secundario de la reacción de hidrocarburos, especies oxigenadas, etc. El metanol es uno de los responsables del smog fotoquímico en zonas con abundante vegetación.²¹

6. **CH₃O**. Este radical pertenece a la familia de los “metoxis-“ y como todo radical es altamente reactivo (su $\Delta_f H_m^o(g) \gg 0$ facilita reacciones exotérmicas). Los metoxis son conocidos como intermedios en el mecanismo de oxidación de hidrocarburos tanto en procesos de combustión como en la química atmosférica. Uno de los casos más estudiados es la reacción con otro radical halogenado como es ClO, que desencadena reacciones cíclicas con liberación de átomos de Cl y desencadena ciclos destructivos en la capa de ozono. Reaccionan también con O₂ y radicales NO_x.²² La presencia de este radical se debe a un camino que se inicia con la reacción del radical metilo CH₃ con O₂, de la siguiente manera:²³





Este proceso implica también la formación de radicales peroxi, que reaccionan violentamente con O_3 .

7. CO_2 . Probablemente el dióxido de carbono sea uno de los más conocidos, debido a que en gran cantidad actividades naturales o humanas está presente, jugando un papel importante en el desarrollo de la vida en nuestro planeta. La concentración de CO_2 en la atmósfera varía dependiendo a diversos factores: estaciones del año, deforestación, día noche, áreas industriales, etc. Es de destacar el incremento sistemático hasta en un 43% respecto del inicio de la era de la industrialización; contribuyendo al calentamiento global de la Tierra. Este compuesto reacciona con varias otras especies, incluyendo radicales, que contribuyen por ejemplo a la degradación de la capa de ozono.

4.2 Especies Nitrogenadas

Los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de las especies nitrogenadas estudiadas se presentan en la Tabla 4.2 y sus estructuras optimizadas (al nivel G4) se muestran con detalle en las Figuras 4.4 y 4.5. Excepto para especies como el nitrato de amonio (NH_4NO_3) o el diazometano (CH_2N_2), existe una excelente concordancia entre los valores experimentales recomendados y los calculados en este trabajo, particularmente usando la metodología G4, dado que para esta metodología, las desviaciones entre los valores experimentales y teóricos son menores que 6 kJ/mol. mientras que para G3, las desviaciones pueden llegar a ser incluso 20 kJ/mol (caso del radical nitrato, NO_3).

Los cálculos de $\Delta_f H_m^o(g)$ obtenidos mediante G3 y G4 son también consistentes y cercanos a los reportados en la literatura y obtenidos mediante cálculos de muy alto nivel computacional (Coupled-Cluster). Así :

1. Para especies como NH_2O^{24} , HNO^{24} , $HNOH^{24}$, $HO_2NO_2^{20\ 24\ 25}$, $NH_4NO_3^{24}$ y $NH_2NO_2^{20\ 24\ 25}$ las desviaciones son menores que 5 kJ/mol.
2. Para *cis*-HOONO, la desviación con G4 es de solo 3 kJ/mol mientras con G3, es de 12.3 kJ/mol.

Tabla 4.2: Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de especies nitrogenadas experimentales, calculados usando metodología Gn (n=3,4) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.

Especie	Experimental	G3	G4	Calculados (Bibliografía)
NH ₃ Amoníaco	-45.90 ^a , -45.94 ± 0.35^a	-42.7	-42.8	
NO Óxido nítrico	90.29 ^a , 91.09 ± 0.062^b	91.2	89.0	
N ₂ O Óxido nitroso	82.05 ^a , 81.6 ± 0.5^{b,c}	89.4	79.5	
NO ₂ Dióxido de nitrógeno	33.1 ^a , 33.97 ± 0.08^b	29.4	34.0	
NO ₃ Radical nitrato	71.13^a , 74.7 ± 1.1 ^b	91.4	70.8	
<i>cis</i> -HONO	-77.45 ± 0.7^{b,c}	-72.6	-77.5	-77.0 ^{b,d}
<i>trans</i> -HONO	-76.73 ^a , -78.94 ± 0.6^{b,c}	-79.6	-77.2	-79.1 ^{b,d}
<i>cis</i> -HOONO	-15.0^b	-3.2	-12.0	-15.5 ^{b,f}
<i>trans,per</i> -HOONO	-0.5^{b,i}	4.9	-0.5	
HNO ₃ Ácido nítrico	-134.31^a	-132.6	-137.4	
NH ₂ NO ₂ Nitramida		4.9	2.5	4.9 ^{b,f,j}
NH ₄ NO ₃ Nitrato de amonio	-259 ± 21 ^b	-225.6	-229.3	-230 ^{b,i}
HO ₂ NO ₂	-52.7 ± 4.1^b , -53.1 ± 2.5 ^b	-55.8	-51.0	-52.3 ^{b,e} , -52.4 ^{b,f,j}

NH ₂ O		64.7	67.5	66.9 ^b
HNOH		95.6	94.6	96.7 ^{b,i}
HNO	107.1±2.5^b , 99.58 ^a	110.5	105.0	109.2 ^{b,i}
Nitroxilo				
HNCO	-119.2±1.4^{b,k} , -101.67 ^a , -104±12 ^b	-120.4	-119.7	
Ácido isociánico				
HNCONH ₂	-186^a , -193.9±2.0 ^h	-188.0	-188.9	
Formamida				
CH ₂ N ₂	215 ^a , 206±9.6 ^a	269.8	263.8	273.2 ^{b,i}
Diazometano				
CH ₂ NH ₂	149±8^b	152.6	150.2	147 ^{b,g}
Radical amino metilo				
CH ₃ NH ₂	-23.4±1.0 ^h , -21.8±1.5^{b,l}	-18.8	-19.6	
Metilamina				
CH ₃ NHCH ₃	-19±2 ^a , -18.8±1.5^{h,l}	-14.6	-15.9	
Dimetilamina				
(CH ₃) ₃ N	-23.7±0.75 ^a , -23.6±1.3^{h,l}	-24.7	-25.5	
Trimetilamina				
HCN	132±4 ^{b,c} , 135.14^a	128.2	131.6	
Ácido cianhídrico				
CN	435.14 ^a , 440±5^{b,c}	442.3	446.5	
Radical cianuro				
CH ₃ CN	74.04±0.37^a	72.6	74.4	
Acetonitrilo				
CH ₂ CN	252.6±0.4^{b,m}	257.5	258.6	
Radical cianometil				

^a NIST Standard Reference DataBase¹¹; ^b NASA JPL/ Data Evaluation¹³; ^c Gurvich¹⁴;

^d Incluye cálculos a nivel G3 y CBS²⁶; ^e Incluye cálculos MP2, G3 y G4;

^f Incluye cálculos CCSD(T) y CCSC(T); ^g Calculado al nivel G2(MP2);

^hPedley¹²; ⁱ Incluye CCSD(T); ^jSzakács²⁰; ^kBodi y col.²⁵; ^lBodi y col.²⁷;

^mLefleur y col.²⁸

3. Las desviaciones pueden llegar ser considerables, hasta los 9.4 kJ/mol para el diazometano (CH_2N_2)¹³, especie que requiere probablemente una re-evaluación de su $\Delta_f H_m^o(g)$ experimental al igual que para el nitrato de amonio, cuya $\Delta_f H_m^o(g)$ experimental ha sido estimado por Hildebrand y col.²⁹. Este último valor se desvía tanto para los cálculos obtenidos en este trabajo como para el obtenido por Irikura en más de 30 kJ/mol³⁰.

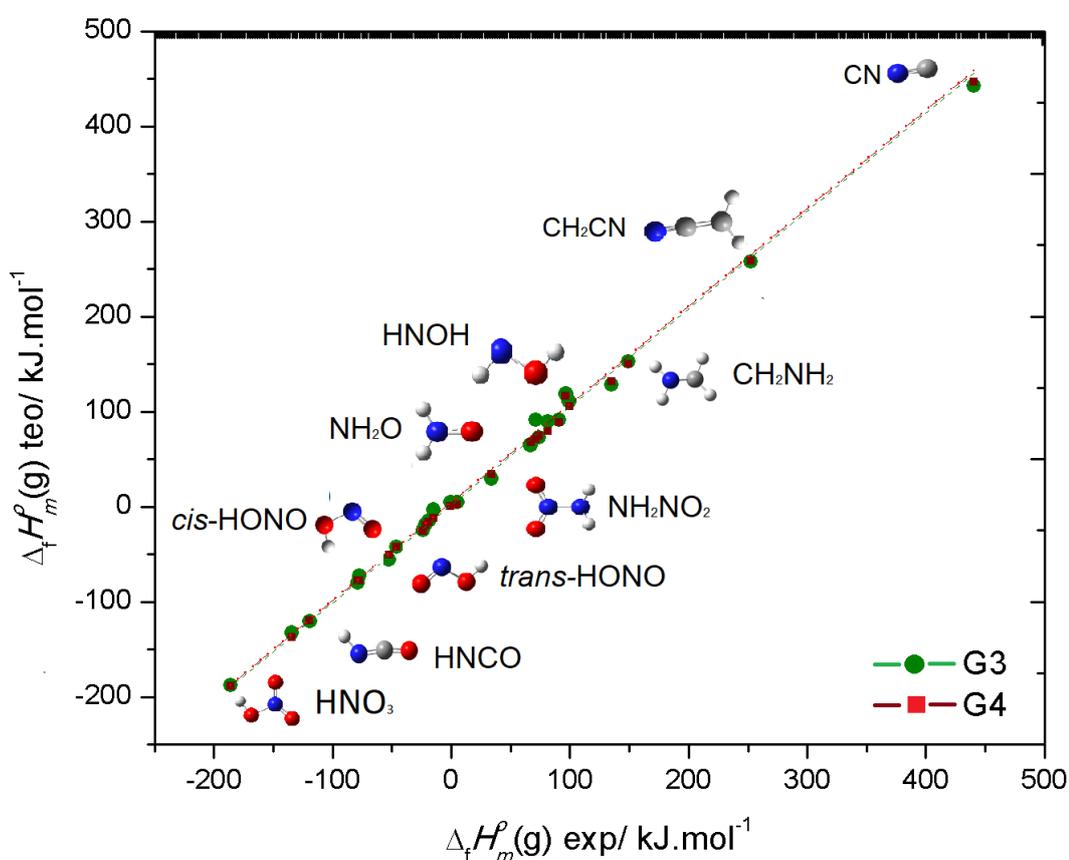


Figura 4.2: $\Delta_f H_m^o$ experimentales de especies nitrogenadas vs los calculados usando metodología Gn ($n=3,4$)

En la Figura 1 se muestra la excelente correlación lineal entre los valores $\Delta_f H_m^o(g)$ experimentales y los calculados usando metodologías Gn ($n=3,4$) de las especies estudiadas en este trabajo:

$$\Delta_f H_m^o(\text{exp}) = 0.994\Delta_f H_m^o(\text{G3}) - 2.30, n = 22; R^2 = 0.9982 \quad (4.4)$$

$$\Delta_f H_m^o(exp) = 0.991\Delta_f H_m^o(G4) - 0.22, n = 22; R^2 = 0.9997 \quad (4.5)$$

Como se puede apreciar, la metodología G4 proporciona una mejor correlación que la G3. La Figura 2 muestra con mayor claridad este resultado hay una mayor cantidad de datos usando G4 que G3, con menor desviación Δ de valores calculados, $\Delta_f H_m^o(g)_{calc}$, respecto de los correspondientes experimentales, $\Delta_f H_m^o(g)_{exp}$.

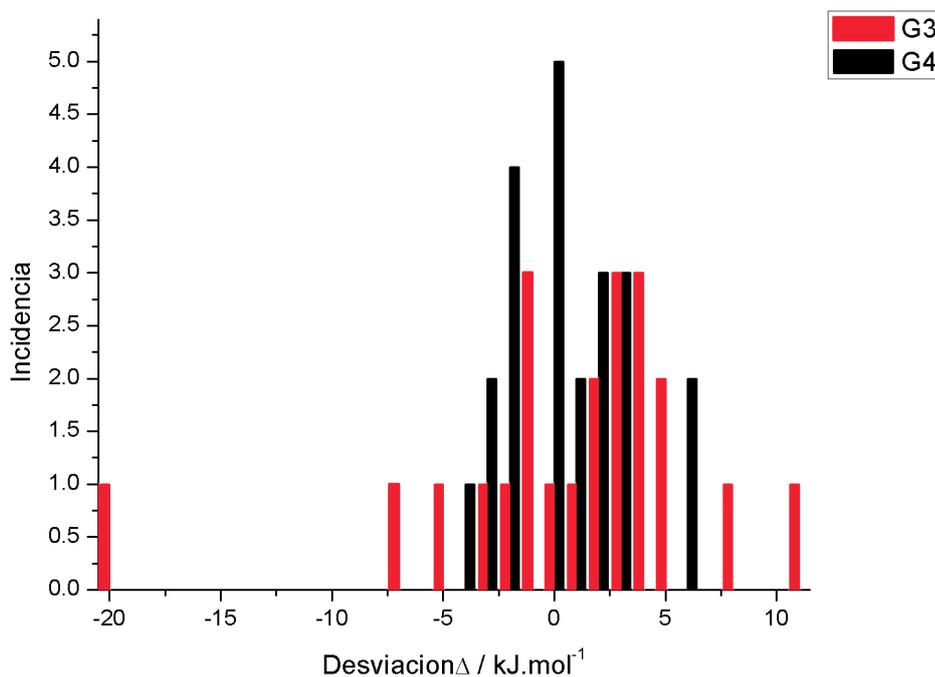
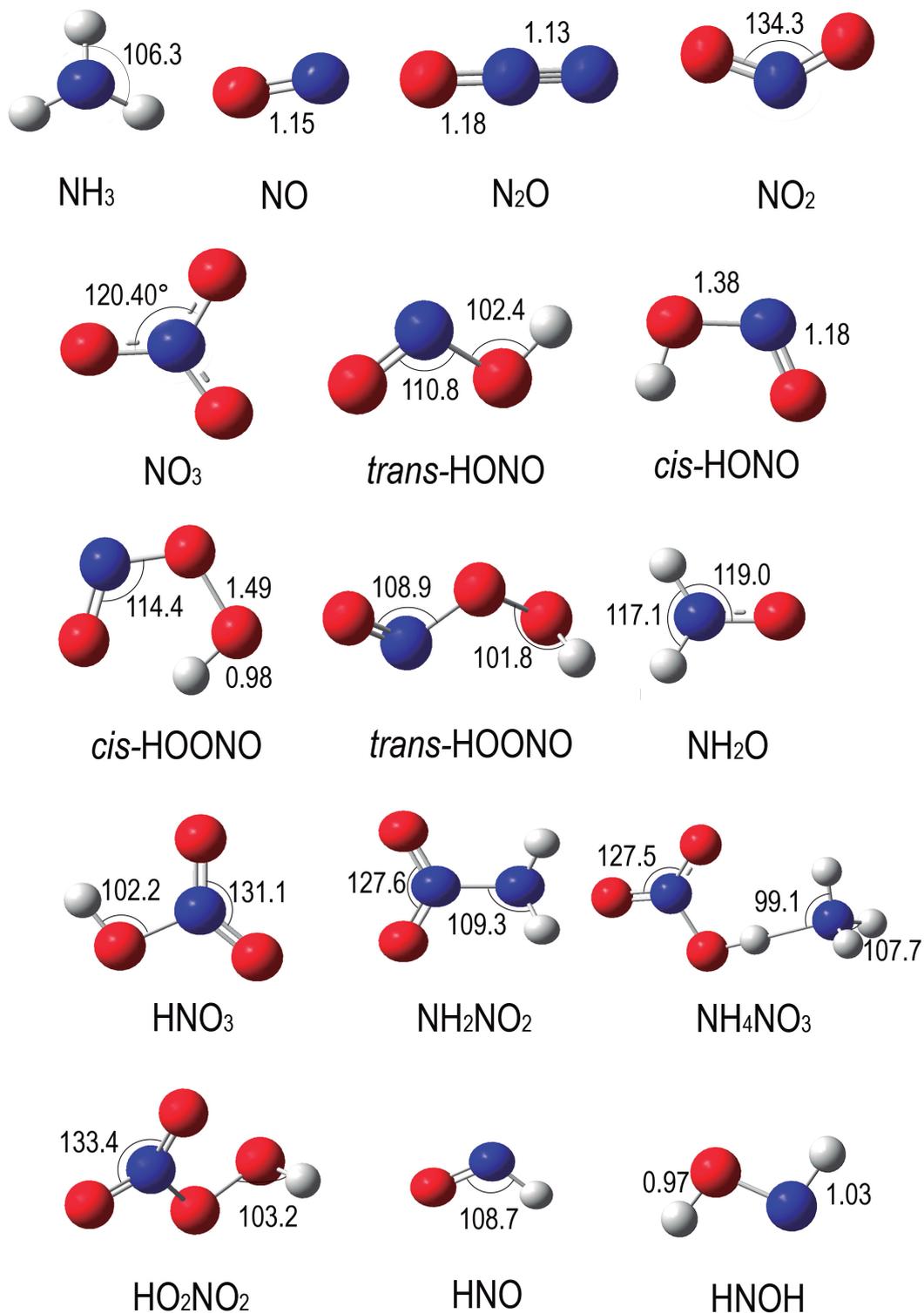


Figura 4.3: Distribución de la desviación $\Delta = [\Delta_f H_m^o(g)_{calc} - \Delta_f H_m^o(g)_{exp}]$ obtenidos mediante metodologías Gn (n=3,4) respecto de los correspondientes valores experimentales.

4.2.1 Especies del tipo $H_x N_y O_z$

Estas especies son el tipo de contaminantes atmosféricos más reactivos e importantes, particularmente aquellos del tipo NO_x que influyen en la naturaleza oxidativa de la atmósfera.

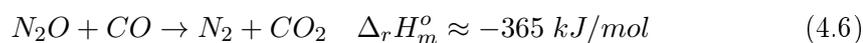
1. NH_3 , N_2O , NO , NO_2 y NO_3 . Los óxidos de nitrógeno (NO_x) presentes en la atmósfera se forman básicamente de la combustión de hidrocarburos y sus derivados³¹, si bien es cierto no en cantidades comparables con CO_2 y CO ³². Los procesos de combustión generan abundante óxido nítrico (NO) y pequeñas cantidades de dióxido



rojo: oxígeno, gris: hidrógeno, azul: nitrógeno;
 distancia en amstrongs, ángulos grados sexagesimales

Figura 4.4: Geometría molecular de especies tipo $C_xH_yO_z$ calculados a nivel G4

de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), sin embargo NO se oxida a NO_2 y ambos son precursores de las lluvias ácidas y participan en la generación del “smog” fotoquímico de los ambientes urbanos, forman ciclos reactivos cuando interactúan con muchas otras especies. NO se puede formar a partir de O o N atómicos (generados por fotólisis) reaccionando con N_2 molecular o radicales OH . La reacción de NO con el radical NH o consigo mismo puede formar N_2O . Es importante mencionar la influencia del N_2O en el efecto invernadero que puede llegar a ser más efectivo que el CO_2 , debido a que forma parte de reacciones asociadas a la producción de esta última molécula³³.



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$, en kJ/mol, del CO_2 (-393.51)¹¹, CO (-110.53)¹¹ y N_2O (81.6, Tabla 4.2) vemos que esta reacción es fuertemente exotérmica. NO y NO_2 pueden producir HONO ^{34,35} via la siguiente reacción exotérmica:



En el caso del radical NO_3 , éste viene asociado a procesos oxidativos que se dan en la atmósfera³⁵ y puede reaccionar con distintos compuestos orgánicos. NO_3 es producto de la reacción del ácido nítrico HNO_3 con radicales OH o NH_2 :^{36,37}



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$, en kJ/mol, del H_2O (-241.826)¹¹, NH_2 (190.37)¹¹, OH (38.99)¹¹ y los demás aquellos consignados en la tabla 4.2; encontramos que las reacciones 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 son exotérmicas.

El amoníaco NH_3 es la especie nitrogenada volátil clave en la combustión. Se forma en la volatilización de combustibles sólidos o de la conversión de cianuros a temperaturas elevadas. En los procesos de combustión en instalaciones de producción industrial, el NH_3 en lugar del HCN rige la química del nitrógeno y controla la selectividad para formar NO y N_2 ³⁴.

2. **HONO.** Puede existir en sus formas *cis*- y *trans*- ambas con prácticamente con una similar estabilidad (diferencia entre sus $\Delta_f H_m^o(g)$ menos de 2 kJ/mol). Esta especie es uno de los reactantes más importantes de la troposfera, debido a que puede generar casi el 30% de los radicales OH mediante reacciones fotolíticas. HONO puede

reaccionar directamente con el ozono de la siguiente forma:



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(O_3, g) = 142.67 \text{ kJ/mol}^{11}$, $\Delta_f H_m^o(O_2, g) = 0 \text{ kJ/mol}$ vemos que esta reacción es fuertemente exotérmica. HONO también reacciona con HCl, produciendo NOCl, el que a su vez reacciona con O₃, por lo que HONO es un potencial destructor de ozono.

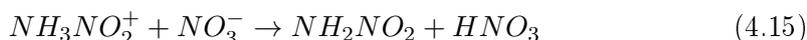
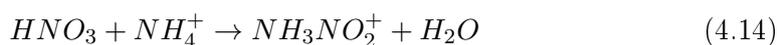
Pero no solo es la única forma en la que reacciona el HONO, pues también se pueden dar otro tipo de reacciones, como aquellas donde interviene NO₂³⁸



Ambas reacciones son endotérmicas, por tanto para la ocurrencia de las mismas se requiere energía externa que en el caso atmosférico se da vía acción fotolítica. Cabe destacar que HONO también reacciona con todos los compuestos de la familia de los diazonios.²⁶

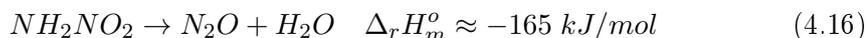
3. **H_xNO**. Esta familia de radicales pueden reaccionar con especies como N₂, N₂O, NO₂⁻, NO₃⁻, etc., que depende de las condiciones en la que se encuentre el radical.³⁹ En la atmósfera, el amoníaco NH₃ es una fuente muy importante que forma, vía oxidación del mismo, los radicales NO_x, estos posteriormente pueden reaccionar con radicales OH para producir HNO, pasando por varios estados intermedios, que causan un gran impacto en la atmósfera. HNO al reaccionar con O₂ genera el radical NH₂O₂, que es precursor de NH₂O, éste y su isómero menos estable (en casi 27.1 kJ/mol) HNOH son especies que destruyen ozono.

4. **NH₂NO₂**. Este compuesto proviene de la descomposición del nitrato de amonio, NH₄NO₃, el cual es ampliamente utilizado en la agricultura como fertilizante así como un ingrediente en la industria de los explosivos. Esta descomposición se describe como:⁴



NH₂NO₂ puede disociar, en condiciones atmosféricas, formar N₂O y así dar inicio al ciclo de formación de especies N_xO responsables, entre otros, de la degradación de

la capa de ozono y el efecto invernadero.⁴⁰



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(NH_2NO_2, g) = 2.0 \text{ kJ/mol}$ (obtenida de la ec. 4.4 de la correlación G4) y las demás consignadas en la Tabla 4.2 o descritas anteriormente, encontramos que la reacción 4.16 es exotérmica.

5. **HO₂NO₂**. La fotólisis de este compuesto genera NO₂⁴⁰:



también la reacción con radicales hidroxilo OH genera NO₂,



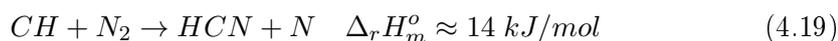
Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$ de los reactantes, descritos anteriormente y/o en la Tabla 4.2 vemos que la reacción 4.18 es también exotérmica y termodinámicamente viable. Es de mencionar que HO₂NO₂ abunda en regiones con climas fríos, como por ejemplo en los polos N y S de nuestro planeta.

6. **HNOH**. Es un producto secundario de la combustión de hidrocarburos. La disociación de este producto puede generar HON o NO. Cualquiera sea el resultado los compuestos que se desprenden a partir de esta especie tiene suma importancia dado que son potenciales degradadores de la capa de ozono.⁴¹

7. **HOONO**. Puede existir en sus formas *cis*- y *trans*- siendo la primera 14.5 kJ/mol más estable que la 2^{da}, aunque ésta puede terminar estabilizándose a HONO₂³⁵. HOONO es también un agente oxidativo de la atmósfera⁴² y se puede formar a partir de la reacción de NO₂ con radicales OH.^{36 20}

4.2.2 Especies del tipo $H_x C_y N_z O_w$

1. **HCN**. El ácido cianhídrico es un compuesto que se utiliza en la industria de tintes, explosivos, plásticos, etc. En la atmósfera se produce por la reacción de radicales CH y el N₂:



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$, en kJ/mol, de CH (594.13)¹¹, N (472.68)¹¹, HCN (135.14, Tabla 4.2) vemos que la reacción 4.19 es ligeramente endotérmica, la energía requerida en el caso atmosférico se da vía acción fotolítica de la luz solar.

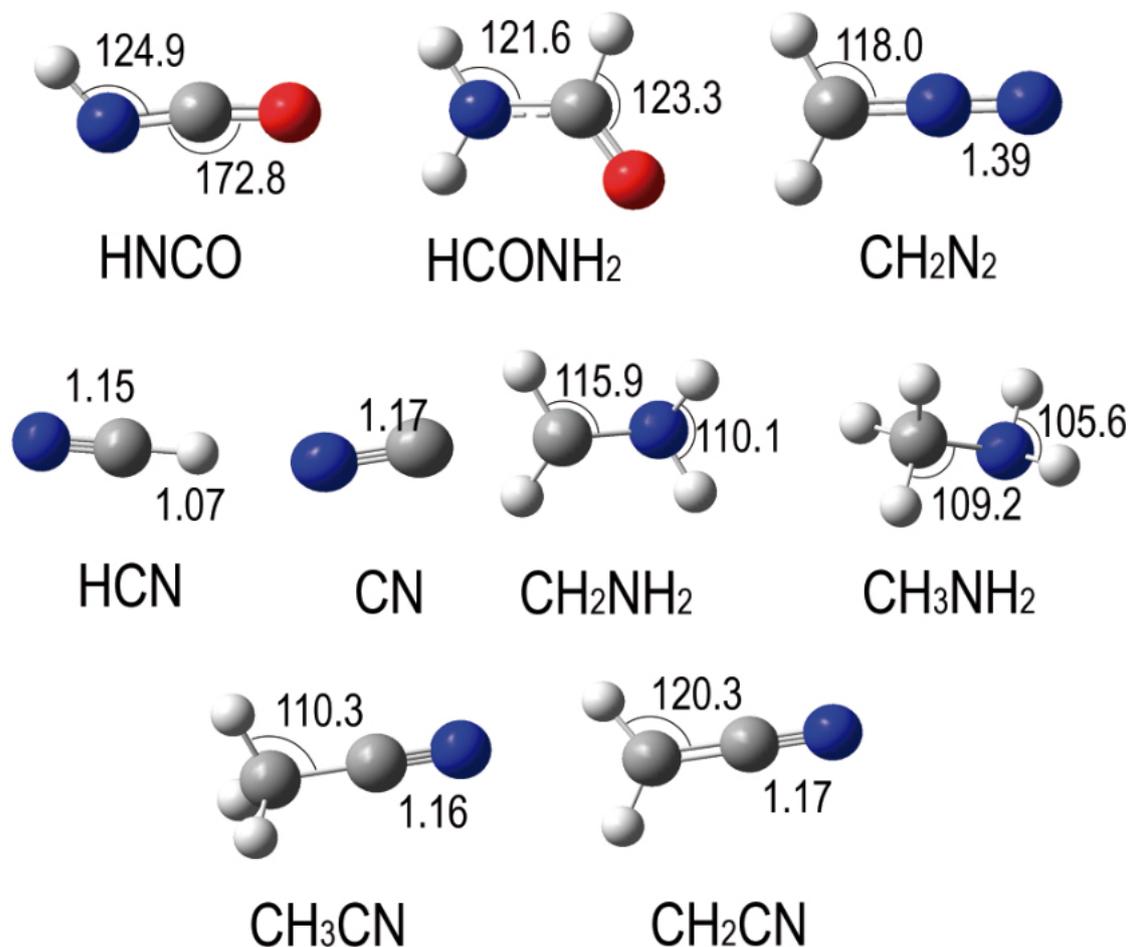


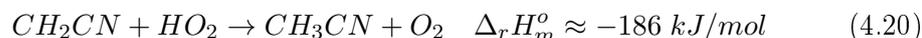
Figura 4.5: Geometría molecular de especies tipo $H_xC_yN_zO_w$ calculados a nivel G4

La reacción 4.19 no es la única vía que genera HCN; recientes estudios proponen que también HCN se genera a partir de la oxidación del CO_2 y demás compuestos derivados de la combustión de hidrocarburos.⁴

2. **CN**. Este radical cianuro es un producto secundario de procesos de lixiviación que se dá en la minería para separar el oro del resto de minerales. Esta técnica, si no es debidamente controlada, contamina el agua, suelos y la atmósfera (evaporación).
3. **CH₃CN**. Este compuesto es parte de los VOC's que forman parte de la atmósfera y es parte de los gases de efecto invernadero, ya que su tiempo de vida es de varios

meses. Como todos los VOC's, el cianuro de metilo ha aumentado considerablemente su concentración en la atmósfera.

La principal forma en la que se produce es la siguiente reacción:⁴³



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(HO_2, g) = 2.09 \text{ kJ/mol}$ y los demás valores descritos en la Tabla 4.2 vemos que la reacción 4.20 es exotérmica y da cuenta de la considerable inestabilidad termodinámica de sus reactivos.

4. **CH₂CN**. Este radical (cianometilo) es generado por la combustión de hidrocarburos. La química en la que interviene CH₂CN es compleja, debido a que interviene en reacciones con varias familias de isómeros, entre ellas: C₂H₂N y C₂H₃N. Este radical, al igual que otros, participa en la degradación de la capa de ozono.
5. **HNCO**. Este ácido (isociánico) es un intermedio importante en la oxidación de combustibles con especies nitrogenadas y se puede formar a partir de las reacciones de HNC con radicales OH.
6. **CH₂N₂, CH₂NH₂, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N**. Las aminas alifáticas CH₃NH₂, (CH₃)₂NH y (CH₃)₃N pueden ser emitidas a la atmósfera desde varias fuentes (ganaderías⁴⁴, combustión de materia orgánica, etc.), la reactividad de estos compuestos, p. ejem. con radicales como OH⁴⁵ o HO₂⁴⁶ y otros procesos (nucleación de aerosoles, hidrólisis de NO₂⁴⁷ con impacto atmosférico han sido recientemente estudiados.

4.3 Especies fluoradas

Los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de las especies fluoradas que se estudian en esta tesis se presentan en la Tabla 4.3 y sus estructuras optimizadas (al nivel G4) se representan en las Figuras 4.8 y 4.9. Hay una excelente concordancia entre los valores experimentales recomendados y los calculados en este trabajo, particularmente usando la metodología G4 dado que para esta metodología, las desviaciones entre los valores experimentales y teóricos son menores que 6 kJ/mol, donde la mayor desviación que se da para el fluoruro de formilo CHFO. Usando G3, la mayor desviación puede alcanzar los 26 kJ/mol (caso del CF₃O₂).

Los cálculos de $\Delta_f H_m^o(g)$ obtenidos mediante G3 y G4 son también consistentes, y para varios casos prácticamente similares –sobre todo usando G4– con los reportados en la literatura, los cuales fueron determinados con métodos de muy alto nivel de cálculo (Coupled-Cluster). La mayor desviación apreciada es para el trifluorometanol CF₃OH; esto es entre

10 y 20 kJ/mol respecto del valor determinado, a nivel MP2/6-31G(d,p), por Schneider y col.⁴⁸ Sin embargo es de mencionar que nuestro cálculo usando G4 es similar al valor experimental recomendado.¹³

Es importante mencionar que tanto las $\Delta_f H_m^o(g)$ que obtenemos en este trabajo como las reportadas en la literatura (a niveles de cálculo altos) se desvían significativamente de algunos valores experimentales: en casi 22 kJ/mol para el FNO y entre 10 y 13 kJ/mol para el CF_2 . Esta es una de las razones por las que los valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ experimental de estas especies no entran en el grupo de valores recomendados y creemos que deberían de ser re-evaluadas.

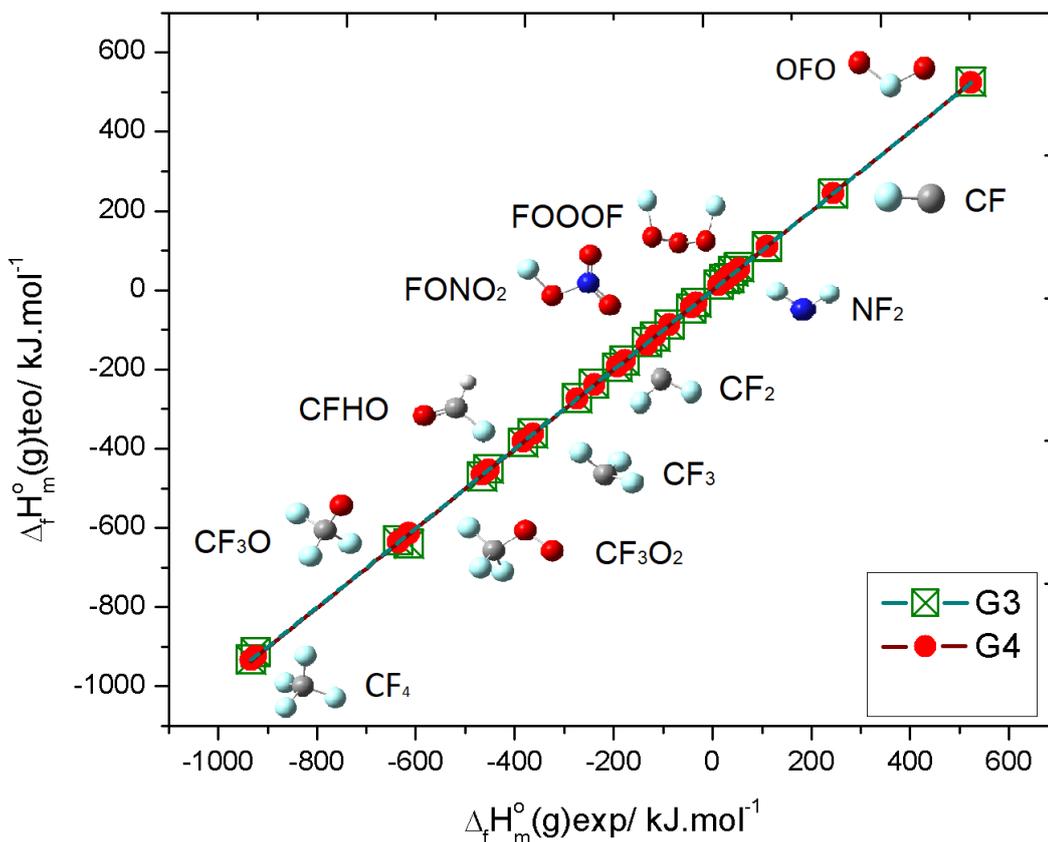


Figura 4.6: $\Delta_f H_m^o$ experimentales de especies fluoradas vs los calculados usando metodología Gn (n=3,4)

En la Figura 4.6 se muestra la excelente correlación lineal entre los valores $\Delta_f H_m^o(g)$

experimentales y los calculados usando metodologías Gn (n=3,4) de las especies estudiadas en este trabajo:

$$\Delta_f H_m^o(exp) = 0.9983\Delta_f H_m^o(G3) + 0.8583, n = 18; R^2 = 0.9997 \quad (4.21)$$

$$\Delta_f H_m^o(exp) = 1.0001\Delta_f H_m^o(G4) + 0.2647, n = 18; R^2 = 1 \quad (4.22)$$

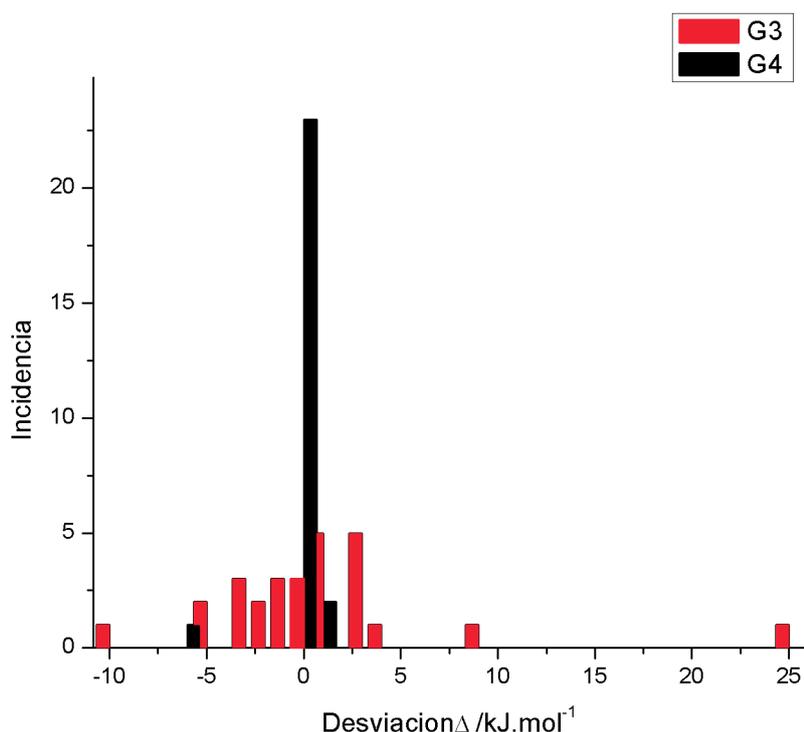


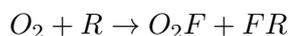
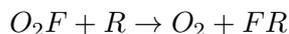
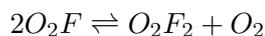
Figura 4.7: Distribución de la desviación $\Delta = [\Delta_f H_m^o(g)_{calc} - \Delta_f H_m^o(g)_{exp}]$ obtenidos mediante metodologías Gn (n=3,4) respecto de los correspondientes valores experimentales.

Como se puede apreciar, la metodología G4 proporciona una mejor correlación que la G3. La Figura 4.7 muestra con mayor claridad este resultado: hay una mayor cantidad de valores obtenidos mediante G4 que G3, con menor desviación Δ de valores calculados, $\Delta_f H_m^o(g)_{calc}$ respecto de los correspondientes experimentales, $\Delta_f H_m^o(g)_{exp}$.

4.3.1 Especies fluoradas del tipo $F_x O_y N_z$

1. **OFO.** Este compuesto es muy inestable, dado que su $\Delta_f H_m^o(g)$ es de las más altas del grupo de especies fluoradas estudiadas. Puede generar O_2 y/o fluoruros de radicales

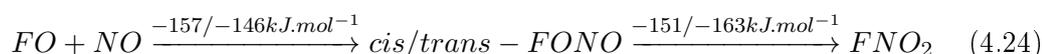
con los que interacciona⁷



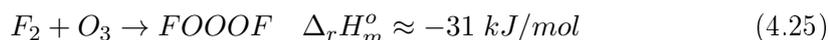
2. **NF₂**. Este radical se asocia fácilmente con la mayoría de compuestos orgánicos.⁴⁹ NF₂ se forma a partir de la disociación reversible de N₂F₄



3. **FONO**. Este compuesto forma parte de los gases de efecto invernadero y en los últimos años se ha incrementado su presencia en la atmósfera. Existe en sus formas *cis*-, y *trans*- siendo la primera entre 10 y 12 kJ/mol más estable que la segunda. Estos compuestos están involucrados en la degradación de la capa de ozono, a través de una serie de reacciones cíclicas, y se forman a partir de la reacción de FO con NO y terminan estabilizados como fluoruro de nitrilo FNO₂ ($\Delta_f H_m^o(g) = -108.78$ kJ/mol)¹¹ siguiendo las reacciones exotérmicas (4.20):



4. **FOOF**. Este compuesto (peróxido de perflúor) se forma por reacción de flúor molecular F₂ con el O₂⁵⁰ y una vez formado reacciona con otras especies atmosféricas que causan la degradación de la capa de ozono. Este tipo de compuestos también tiene una importancia agregada ya que por mucho tiempo fue un reto para los métodos *ab initio* para poder establecer su geometría, energías de disociación, entalpía, etc.^{51 52}. En la Tabla 4.3 consignamos los distintos valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ determinados por diferentes métodos de cálculo, por lo que consideramos aún controvertida una determinación fiable de esta magnitud.
5. **FOOOF**. Este compuesto también proviene de la interacción de la molécula de F₂ con especies oxigenadas como el ozono:



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$, en kJ/mol, de O₃ (142.7),¹¹ F₂ (0, por definición) y FOOOF (112.2, Tabla 4.3) vemos que esta reacción es exotérmica. FOOH también puede desencadenar reacciones cíclicas generando especies que dañan la atmósfera.⁵¹

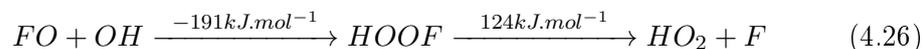
Tabla 4.3: Valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ de especies fluoradas experimentales, calculados usando metodología Gn (n=3,4) y otros descritos en la literatura. En negrita, valores recomendados.

Especie	Experimental	G3	G4	Calculados (Bibliografía)
OFO	380 ±20 ^b	525.7	523.0	523±1.3 ^{b,d}
Monofluoruro de dióxígeno				
NF ₂	42.26 ^a , 35.6±8^b , 34.42±5 ^c	30.7	35.6	
Radical difluoroamino				
<i>trans</i> -FONO		57.4	54.2	54.2±1.6 ^{b,d}
<i>cis</i> -FONO		46.9	42.6	42.6±1.6 ^{b,d}
FOOF	19.2±2.0 ^b	38.8	35.1	40.2 ^b , 32.8 ^{b,f} , 26.8b, 34.8 ^b
peróxido de perflúor				
FOOOF		116.2	112.2	110.3±4 ^{b,d}
HOOF		-46.2	-42.7	-42.7±2 ^{b,d}
NF ₃	-132.09 ^a , -132.8±0.8^b	-132.4	-132.8	
Trifloruro de nitrógeno				
FNO	-65.7 ^a	-87.8	-87.2	-87.2±1.2 ^{b,d}
Nitrosil fluoruro				
FNO ₂	-108.8 ^a	-118.1	-114.9	-114.9±1.6 ^{b,d}
Fluoruro de nitrilo				
FO	108.8^a	109.1	110.7	110.6±0.5 ^{b,e}
Monofluoruro				
FOF	24.5^a	27.2	24.5	24.7 ^{b,d}
Difluoruro de oxígeno				
FONO ₂	10.46^a , 15±3 ^c	13.1	12.3	12.3±2 ^{b,d}
Fluoronitrato				
HF	-273.3±0.7^{a,b}	-273.5	-273.3	
Fluoruro de hidrógeno				

CF ₄ Tetrafluorometano	-933.2^a	-933.3	-933.2	-933.8±2.0 ^{b,d}
CF ₃ Radical trifluorometilo	-470.28 ^a , -472.0±5 ^c , -465.7±2.1^b	-471.1	-465.7	-467.6±1.6 ^{b,d}
CF ₂ Metileno difluoro	-182 ^a	-195.2	-192.0	-192±3.3 ^{b,d}
CF Fluorometilidino	244.1±10^{b,c} , 255.2 ^a	243.0	244.1	-247.0±0.8 ^{b,d}
CH ₂ F Radical fluorometilo	-32±8^b	-32.0	-32	-31.2±1.6 ^{b,d}
CH ₂ F ₂ Difluorometano	-450.66 ^a , -452.7±0.8 ^b , -452.2±1.7^c	-451.3	-452.7	-450.5±2.0 ^{b,d}
CH ₃ F Fluoruro de metilo	-234.3^a , -255±15 ^c	-236.1	-238.9	-238.9±0.8 ^{b,f} , 236.9±2.0 ^{b,d}
FCO ₂		-362.2	-362.8	-362.8±2.5 ^{b,d}
FCO Fluoruro de carbonilo	-171.54^a	-178.7	-176.7	-176.7±0.9 ^{b,d}
CF ₃ OH Trifluorometanol	-923.4±13.4^b	-913.5	-923.4	-933.4 ^{b,g}
CF ₃ O ₂	-614±15^b	-639.8	-614	
CF ₃ O	-635.7±7^b	-632.8	-635.7	
CHFO Fluoruro de formilo	-376.56^a	-385.0	-382.5	-382.5±1.2 ^{b,d}

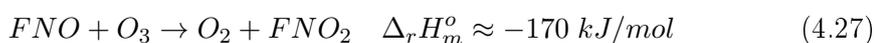
^aNIST Standard Reference DataBase¹¹. ^bNASA JPL Data Evaluation¹³. ^cGurvich¹⁴. ^d Calculado al nivel CCSDT.
^e Calculado al nivel Wn. ^f Calculado al nivel MCG3//MCQCISD. ^g Calculado al nivel MP2/6-31G(d,p)

6. **HOOF**. Esta molécula puede reaccionar con especies como HOF, HO₂, OH, entre otras⁸; formarse a partir de la reacción fuertemente exotérmica entre los radicales OH y FO⁹ y disociarse fotolíticamente generando átomos de F:

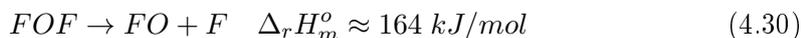
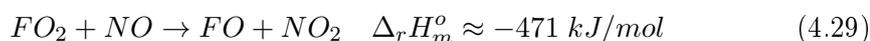
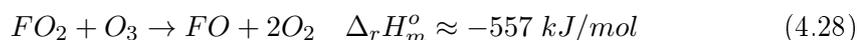


para determinar las entalpías de reacción de 4.26 consideramos $\Delta_f H_m^o(F, g) = 79.38$ kJ/mol¹¹ y los demás reactantes aquellos descritos anteriormente y/o los que están en la Tabla 4.3.

7. **FNO**. Al igual que las anteriores especies, ésta también forma parte de los productos intermedios en reacciones exotérmicas de degradación de la capa de ozono.^{53 54}



8. **FO, FOF, FNO₂ y FONO₂**. El fluoruro de nitrilo (FNO₂) es un derivado del FNO. El radical FO se puede formar de la reacción fuertemente exotérmica de OFO⁵⁵ con O₃ o NO y también a partir de la disociación fotolítica de FOF:



El fluoronitrato (FONO₂) es un compuesto relativamente inestable, $\Delta_f H_m^o(g) = 10.46$ kJ/mol, que se forma, en otras reacciones a partir del ácido nítrico.

4.3.2 Especies fluoradas del tipo $C_x H_y F_z O_w$

1. **CF, CF₂, CF₃, CF₄**. El tetrafluorometano (CF₄) es la molécula más estable esta familia CF_x (ver Tabla 4.3) y puede disociar tanto para formar CF₂ como CF₃ y este radical a su vez disociar para formar la primera. CF se genera de la disociación de C₂F₂ y es el radical más inestable de la familia CF_x (ver Tabla 4.3), cuya presencia en la atmósfera tiene importante impacto dado que pueden formar parte de las reacciones cíclicas⁵⁶ que producen especies sumamente reactivas como el F atómico.
2. **CH₂F, CH₂F₂ y CH₃F**. Estos compuestos se generan por la afinidad del F a los hidrocarburos, y son propensos a disociar fotolíticamente dando lugar a productos muy reactivos.⁵⁷ La especie más estable es el difluoruro metano (CH₂F₂) y éste puede

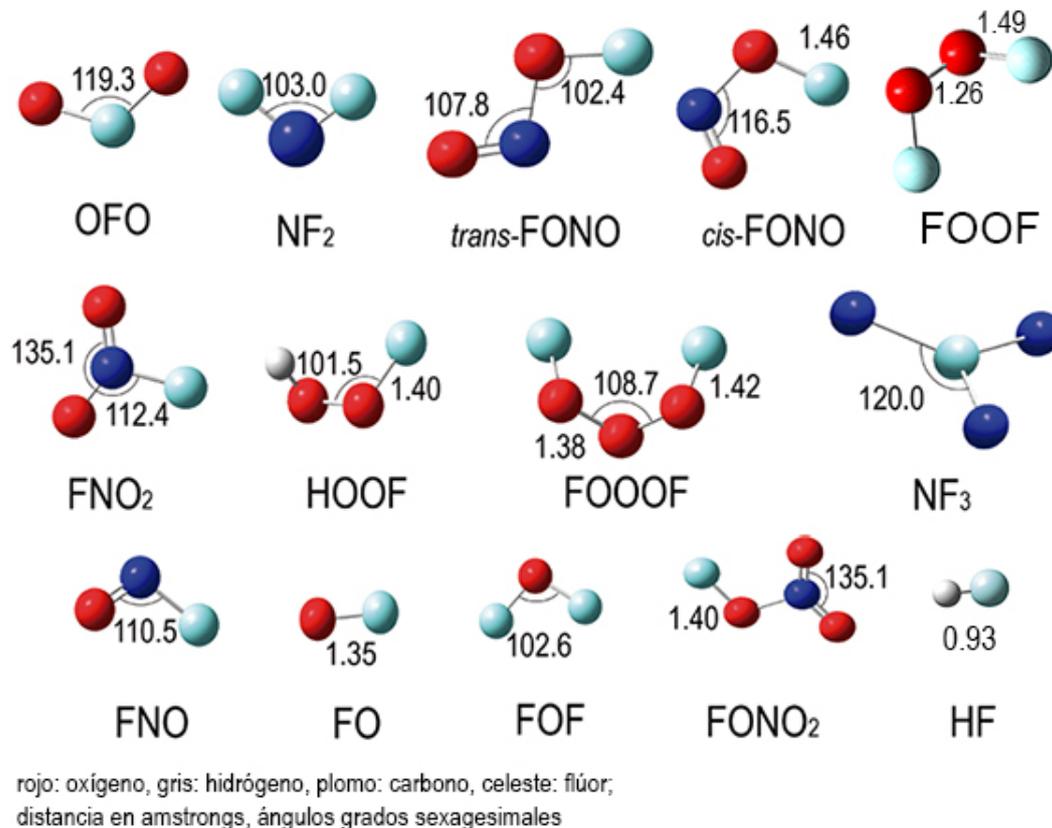
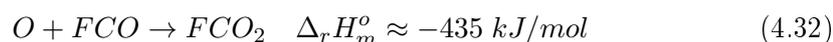


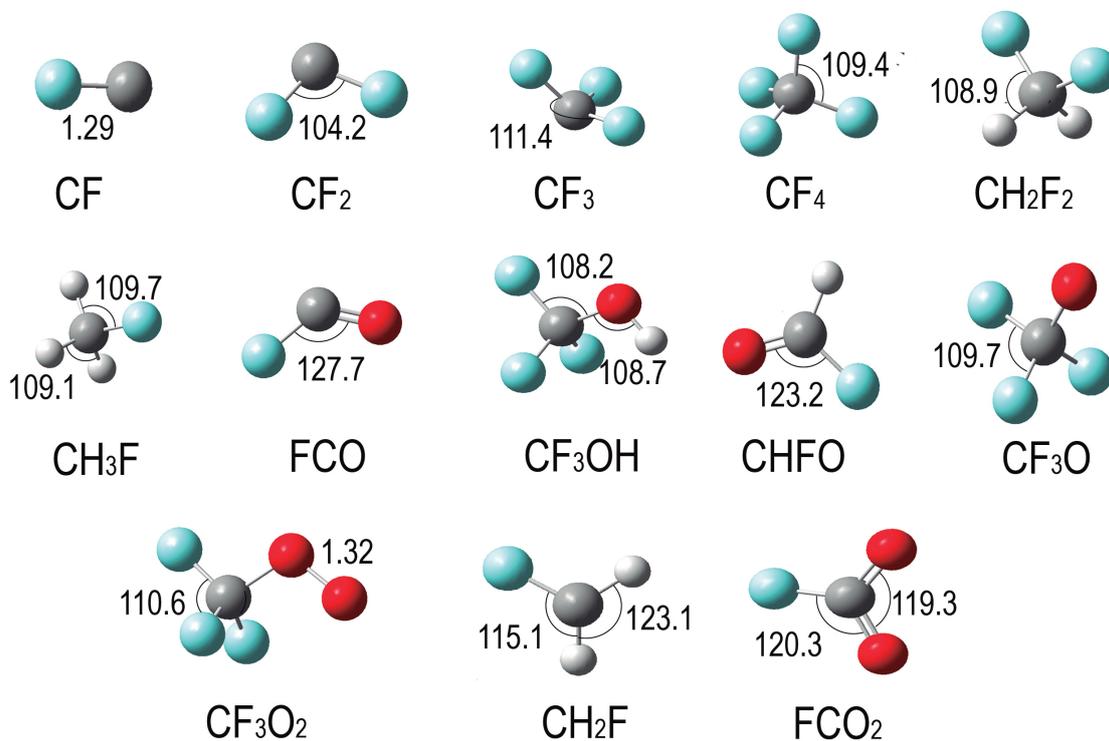
Figura 4.8: Geometría molecular de especies que contienen (F,N,O) calculados a nivel G4

disociar fotolíticamente para formar moléculas (H_2 , HF), radicales (CHF, CHF_2) o átomos libres (H, F).

3. **FCO**. Este radical (fluoruro de carbonilo) interviene en reacciones intermedias de la degradación oxidativa de la atmósfera y también contribuye al efecto invernadero de la misma⁵⁸. Se forma a partir de la reacción exotérmica del oxígeno atómico ($\Delta_f H_m^o(O, g) = 249.18 \text{ kJ/mol}^{11}$) con CF_2 y al reaccionar (exotérmicamente) con el O atómico forma la molécula estable de FCO_2 .



4. **CF_3O , CF_3O_2 y CHFO**. Estos compuestos relativamente estables tienen afinidad por radicales y otras especies halogenadas presentes en la atmósfera.⁵⁹ CF_3O y CHFO se generan a partir de la disociación de los HFC's liberados a la atmósfera, mientras



rojo: oxígeno, gris: hidrógeno, plomo: carbono, celeste: flúor;
 distancia en Å, ángulos en grados

Figura 4.9: Geometría molecular de especies que contienen (C,H,F,O) calculados a nivel G4

CF₃O₂ es producto de la reacción exotérmica de CF₃O con NO:⁶⁰



5. **CF₃OH.** Es un compuesto cuya estabilidad es comparable a la del CF₄ y se puede formar de la reacción CF₃O con metano⁶¹ o con agua:



Teniendo en cuenta $\Delta_f H_m^o(g)$, en kJ/mol, del metano CH₄ (-74.87)¹¹, radical metilo CH₃ (145.69)¹¹ y las demás consignadas en la Tabla 4.2 o descritas anteriormente, encontramos que las reacciones (4.34) y (4.35) son exotérmicas.

Capítulo 5

Conclusiones

- Determinamos entalpías de formación estándar en fase gas a $T = 298.15\text{K}$, $\Delta_f H_m^o(g)$, de un amplio abanico de especies, 27 nitrogenadas y 27 fluoradas, usando la metodología Gn (n=3,4) desarrollada por Pople y col.
- El rango de $\Delta_f H_m^o(g)$ determinadas abarca casi 570 kJ/mol para especies nitrogenadas que va desde la más estable (molécula de ácido nítrico HNO_3) hasta la menos estable (radical cianuro CN). En el caso de las especies fluoradas el rango es de casi 1460 kJ/mol y va desde la más estable (tetrafluoruro de metilo CF_4) hasta la menos estable (radical OFO).
- Encontramos una mejor correlación lineal teórico/experimental usando G4 que G3. Las desviaciones entre los valores experimentales y teóricos usando G4 son menores que 6 kJ/mol, mientras que para G3, las desviaciones pueden llegar a ser 20 kJ/mol (radical nitrato, NO_3) o 26 kJ/mol (caso del CF_3O_2).
- Comparado con las metodologías basadas en la teoría Coupled-Cluster (CC): con G4 (que también incluye en una de sus etapas cálculos CC) se obtienen valores de $\Delta_f H_m^o(g)$ muy próximos a los obtenidos con CC, las desviaciones son menores que 5 kJ/mol para las especies nitrogenadas y prácticamente similares para las fluoradas. Existen algunos datos (casos del CH_2N_2 , FNO y CF_2) donde los valores experimentales se desvían considerablemente de los calculados. Para estos casos recomendamos una re-evaluación de los datos experimentales.
- Como se puede apreciar, la metodología G4 es una de las más adecuadas y versátiles para determinar magnitudes termodinámicas como las $\Delta_f H_m^o(g)$. Esta metodología permite determinar valores energéticos comparables a los obtenidos mediante cálculos de muy alto nivel, como las basadas en la teoría CC, las cuales son muy restrictivas

dado que se aplican sólo a especies con pocos átomos y con elevado costo computacional.

Apéndice

Apéndice A

Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 y G4

Tabla A.1: Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 de las especies tipo $C_xH_yO_z$ y nitrogenadas

	E_0^a	E_{298}^a	G_{298}^a	H_{298}^a
<i>cis</i> -HOCO	-188.876563	-188.866515	-188.902912	-188.861454
<i>trans</i> -HOCO	-189.000974	-188.997711	-189.025330	-188.996767
N ₂ O	-184.576959	-184.57428	-184.598228	-184.573336
HCONH ₂	-169.785123	-169.781114	-169.810188	-169.78017
H ₃	-56.507023	-56.504158	-56.525019	-56.503214
NO	-129.833908	-129.831547	-129.853862	-129.830603
NHO	-130.408725	-130.404943	-130.405887	-130.429918
(CH ₃) ₃ N	-174.287619	-174.282027	-174.314021	-174.281083
(CH ₃) ₂ N	-135.021123	-135.016642	-135.046639	-135.015698
CH ₃ N	-95.760124	-95.756681	-95.783029	-95.755737
NO ₃	-280.081315	-280.078174	-280.107319	-280.07723
<i>cis</i> -HOONO	-280.700113	-280.695866	-280.726416	-280.694922
<i>trans, perp</i> -HOONO	-280.697138	-280.692789	-280.723331	-280.691845
HNO	-130.408725	-130.405887	-130.429918	-130.404943
NHO ₃	-280.748611	-280.745154	-280.774238	-280.74421
CH ₂ NH ₂	-95.113165	-95.109727	-95.136346	-95.108783
NH ₄ NO ₃	-337.274548	-337.267643	-337.306177	-337.266699
HNOH	-130.996230	-130.993220	-131.018779	-130.992276
HNCO	-168.595313	-168.592028	-168.61819	-168.591083
CH ₂ N ₂	-148.647317	-148.643766	-148.67083	-148.642822
NO ₂	-204.979603	-204.976665	-205.002865	-204.975721
NH ₂ O	-131.006948	-131.003934	-131.029448	-131.00299
NH ₂ OH	-131.629649	-131.626434	-131.652057	-131.62549
NH ₄ NO ₃	-337.274549	-337.267642	-337.306186	-337.266698
O ₃	-225.31825	-225.315306	-225.341233	-225.314362
<i>trans</i> -HONO	-205.60306	-205.599868	-205.626945	-205.598924
<i>cis</i> -HONO	-205.602059	-205.598945	-205.625936	-205.598001
HNOH	-130.987684	-130.984525	-131.010332	-130.98358
HO ₂ NO ₂	-355.842129	-355.837407	-355.869932	-355.836463
HON	-130.341686	-130.338838	-130.362899	-130.337894
NH ₂ NO ₂	-260.89563	-260.891957	-260.921377	-260.891013

^a Todos los valores in unidades de Hartree. E_0 = Energía total a 0 K. E_{298} = energías, H_{298} = Entalpías y G_{298} = energías de Gibbs a 298.15 K.

Tabla A.2: Resultados del cálculo computacional, a niveles G3 de las especies fluoradas

	E_0^a	E_{298}^a	G_{298}^a	H_{298}^a
CF ₄	-139.649647	-139.646732	-139.671035	-139.645788
CH ₂ F	-138.989671	-138.986702	-139.012367	-138.985758
CH ₃ F	-139.649647	-139.646732	-139.671035	-139.645788
CF	-137.721112	-137.718738	-137.74132	-137.717794
CF ₂	-237.600401	-237.5974	-237.624413	-237.596456
CF ₃	-337.417367	-337.4139	-337.443008	-337.412956
CH ₂ F ₂	-238.862264	-238.859124	-238.886161	-238.85818
FOOF	-349.660656	-349.656773	-349.686439	-349.655829
FOOOF	-424.755499	-424.750611	-424.783982	-424.749667
HOOF	-250.56213	-250.559005	-250.586538	-250.558061
NF ₃	-353.932727	-353.929274	-353.957686	-353.92833
<i>cis</i> -FONO	-304.68748	-304.683735	-304.713405	-304.682791
<i>trans</i> -FONO	-304.683644	-304.679717	-304.709597	-304.678773
FNO	-229.614737	-229.611713	-229.638625	-229.610769
FNO ₂	-304.749789	-304.746557	-304.775373	-304.745613
FO	-174.797081	-174.794691	-174.817709	-174.793746
FOF	-274.540963	-274.537858	-274.56473	-274.536914
FONO ₂	-379.824232	-379.819943	-379.851755	-379.818998
HF	-100.40111	-100.39875	-100.417493	-100.397805
HOF	-175.453336	-175.450466	-175.47512	-175.449522
NF ₂	-254.158229	-254.155175	-254.182453	-254.154231
OFO	-249.762627	-249.75933	-249.787025	-249.758386
CF ₃ OH	-413.292425	-413.287941	-413.319937	-413.286997
CF ₃ OOH	-488.376627	-488.371075	-488.40585	-488.370131
CFH ₂ O	-214.178911	-214.175737	-214.203978	-214.174793
CFH ₂ OH	-214.84531	-214.841796	-214.870055	-214.840852
CFH ₂ OOH	-289.934932	-289.939445	-289.933988	-289.966359
FCO	-213.005493	-213.002489	-213.029745	-213.001545
FCO ₂	-288.199027	-288.195702	-288.224661	-288.194758
CHF ₂ OOH	-389.156376	-389.151349	-389.184664	-389.150405
CHFO	-213.665771	-213.662745	-213.689753	-213.661801
CF ₂ HOH	-314.071275	-314.067358	-314.097592	-314.066414
CF ₃ O	-412.603609	-412.599361	-412.631639	-412.598417
CF ₃ O ₂	-487.730474	-487.725365	-487.760068	-487.724421

^a Todos los valores in unidades de Hartree. E_0 = Energía total a 0 K. E_{298} = energías, H_{298} = Entalpías y G_{298} = energías de Gibbs a 298.15 K.

Tabla A.3: Resultados del cálculo computacional, a niveles G4 de las especies tipo $C_xH_yO_z$ y nitrogenadas

	E_0^a	E_{298}^a	G_{298}^a	H_{298}^a
<i>cis</i> -HOCO	-189.012352	-189.0118651	-189.025651	-188.006598
<i>trans</i> -HOCO	-189.037905	-189.034678	-189.062301	-189.033734
N ₂ O	-184.613853	-184.611179	-184.635156	-184.610234
HCONH ₂	-169.816887	-169.812986	-169.841699	-169.812042
H ₃	-56.517636	-56.514772	-56.535673	-56.513827
NO	-129.858597	-129.856236	-129.87859	-129.855292
NHO	-130.435062	-130.432223	-130.456332	-130.431279
(CH ₃) ₃ N	-174.320269	-174.31475	-174.346605	-174.313806
(CH ₃) ₂ N	-135.046722	-135.042283	-135.072213	-135.041338
CH ₃ N	-95.778287	-95.774863	-95.801206	-95.773919
NO ₃	-280.143013	-280.138861	-280.170091	-280.137917
<i>cis</i> -HOONO	-280.7564	-280.752468	-280.782363	-280.751524
<i>trans,perp</i> -HOONO	-280.752394	-280.747887	-280.778778	-280.746942
HNO	-130.435062	-130.432223	-130.456332	-130.431279
NHO ₃	-280.803772	-280.800257	-280.829505	-280.799313
CH ₂ NH ₂	-95.131506	-95.12809	-95.154671	-95.127146
NH ₄ NO ₃	-337.339554	-337.332867	-337.370367	-337.331923
HNOH	-131.021246	-131.018274	-131.043833	-131.017329
HNCO	-168.625687	-168.622445	-168.648584	-168.621501
CH ₂ N ₂	-148.674851	-148.671217	-148.698448	-148.670273
NO ₂	-205.019735	-205.016796	-205.043097	-205.015852
NH ₂ O	-131.032808	-131.02968	-131.055384	-131.028736
NH ₂ OH	-131.655368	-131.652121	-131.677864	-131.651177
NH ₄ NO ₃	-337.33953	-337.332855	-337.370309	-337.331911
O ₃	-225.36294	-225.359983	-225.386051	-225.359038
<i>trans</i> -HONO	-205.643608	-205.640389	-205.667599	-205.639445
<i>cis</i> -HONO	-205.642591	-205.639452	-205.666559	-205.638508
HNOH	-131.012991	-131.009929	-131.035623	-131.008985
HO ₂ NO ₂	355.911884	-355.907024	-355.939763	-355.906079
HON	-130.367447	-130.364596	-130.388706	-130.363652
NH ₂ NO ₂	-260.946287	-260.942573	-260.972121	-260.941629

^a Todos los valores en unidades de Hartree. E_0 = Energía total a 0 K. E_{298} = energías, H_{298} = Entalpías y G_{298} = energías de Gibbs a 298.15 K.

Tabla A.4: Resultados del cálculo computacional, a niveles G4 de las especies fluoradas

	E_0^a	E_{298}^a	G_{298}^a	H_{298}^a
CF ₄	-437.395967	-437.392016	-437.420822	-437.391072
CH ₂ F	-139.017762	-139.014711	-139.040507	-139.013767
CH ₃ F	-139.677435	-139.674524	-139.698846	-139.67358
CF	-137.748142	-137.745772	-137.768358	-137.744827
CF ₂	-237.600401	-237.5974	-237.624413	-237.596456
CF ₃	-337.486916	-337.483462	-337.512587	-337.482518
CH ₂ F ₂	-238.910248	-238.907121	-238.934169	-238.906177
FOOF	-349.732717	-349.728722	-349.758624	-349.727778
FOOOF	-424.842368	-424.837228	-424.870989	-424.836284
HOOF	-250.598175	-250.595003	-250.622701	-250.594059
NF ₃	-353.932727	-353.929274	-353.957686	-353.92833
<i>cis</i> -FONO	-304.74827	-304.744299	-304.774442	-304.743355
<i>trans</i> -FONO	-304.683644	-304.679717	-304.709597	-304.678773
FNO	-229.659821	-229.656731	-229.683856	-229.655787
FNO ₂	-304.810123	-304.80679	-304.835857	-304.805846
FO	-174.831483	-174.829101	-174.852129	-174.828156
FOF	-274.540963	-274.537858	-274.56473	-274.536914
FONO ₂	-379.900016	-379.895551	-379.927676	-379.894607
HF	-100.422354	-100.419993	-100.438755	-100.419049
HOF	-175.488973	-175.486094	-175.510841	-175.48515
NF ₂	-254.209301	-254.206228	-254.233598	-254.205284
OFO	-249.810079	-249.806762	-249.834493	-249.805818
CF ₃ OH	-413.374889	-413.370344	-413.402544	-413.3694
CF ₃ OOH	-488.473889	-488.468281	-488.503216	-488.467337
CFH ₂ O	-214.223478	-214.220268	-214.248554	-214.219323
CFH ₂ OH	-214.887784	-214.884295	-214.912541	-214.883351
CFH ₂ OOH	-289.996879	-289.992347	-290.023863	-289.991403
FCO	-213.047745	-213.044738	-213.072047	-213.043794
FCO ₂	-288.258372	-288.254962	-288.284089	-288.254018
CHF ₂ OOH	-389.233703	-389.228654	-389.262059	-389.227709
CHFO	-213.707509	-213.704483	-213.731532	-213.703539
CF ₂ HOH	-314.133633	-314.129703	-314.160004	-314.128758
CF ₃ O	-412.687924	-412.683713	-412.715915	-412.682769
CF ₃ O ₂	-487.829254	-487.824065	-487.859049	-487.823121

^a Todos los valores in unidades de Hartree. E_0 = Energía total a 0 K. E_{298} = energías, H_{298} = Entalpías y G_{298} = energías de Gibbs a 298.15 K.

Glosario

Ab initio

Son métodos utilizados para el cálculo de la solución de la ecuación de Schrödinger, utilizan una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas, están basados solamente en las leyes de la mecánica cuántica y en los valores de un pequeño número de constantes físicas. Los métodos *ab initio* ampliamente usados en modelización molecular son HF (Hartree-Fock).

B3LYP

Funcional DFT de Beck-Lee-Yang y Parr.

DFT

Teoría del funcional de la densidad (density functional theory)

HF/UHF

HartreeFock / HartreeFock not restricted

Couple-Cluster

Métodología de cálculo *ab initio*

Optimización

Proceso por la que se minimiza la energía molecular.

GAUSSIAN

Es un conjunto de programas interconectados entre sí que permite realizar una amplia variedad de cálculos. Incluye todos los métodos *ab initio* más comunes, además de una amplia gama de métodos semiempíricos, así como el DFT.

Gauss View

Visualizador de Moléculas Calculadas por el Programa GAUSSIAN, También es útil para la construcción de sistemas moleculares y además se visualiza las diferentes propiedades que se programan para el Cálculo como Frecuencias, Orbitales, Cargas, Momentos Dipolares, Mecanismos de Reacción, etc. Existen versiones siendo la más actual la 06.

Base o Conjunto de Base

Representación matemática de funciones de onda para hallar la energía del sistema a calcular.

Hartree

Unidad de energía utilizada habitualmente en cálculos computacionales. 1 hartree (1 Ha) viene a ser la energía de repulsión coulombiana entre 2 e⁻ separados por 1 bohr (distancia más probable del electrón al núcleo en un átomo de H). 1 Hartree = 27.2114 eV = 2625.5 kJ.mol⁻¹ = 627.51 kcal.mol⁻¹.

$\Delta_f H_m^\circ$

Entalpía estándar de formación en fase gas.

$\Delta_r H_m^\circ(g)$

entalpía de reacción en fase gas.

Bibliografía

- [1] L. Curtis, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople. Gaussian-3 G3 theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7764–776, 11 1998.
- [2] X. Lu, J. Park, M. C. Lin. Gas phase reactions of HONO with NO₂, O₃, and HCl: *Ab Initio* and TST study. *J. Phys. Chem.*, 104:8730–8738, 07 2000.
- [3] C.P. Fenimore. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. In *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1971. Combustion Institute.
- [4] J. Giménez-López, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta. HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study. *Combust. Flame.*, 157:267–276, 2010.
- [5] Y.I Izato, M. Koshi, A. Miyake. Identification of thermal decomposition products and reactions for liquid ammonium nitrate on the basis of *Ab Initio* calculation. *Int. J. Chem. Kinet.*, pages 83–99, 11 2016.
- [6] M. Ross, J. Bottaro, D. McMillen. The thermal decomposition of the new energetic material ammoniumdinitramide (NH₄N(NO₂)₂) in relation to nitramide (NH₂N₂O₂) and NH₄N₃. *Int. J. Chem. Kinet.*, 25:549–570, 1993.
- [7] Campbell. A kinetic study of the equilibrium between dioxygen monofluoride and dioxygen difluoride. *J. Fluorine Chem.*, 46:357–366, 1990.
- [8] J.S. Francisco. An improved estimate of the heat of formation of HOOF. *J. Chem. Phys.*, 99(12):10082–10083, 1993.
- [9] J.S. Francisco. An *ab initio* investigation of the significance of the HOOF intermediate in coupling reactions involving FOO_x and HO_x species. *J. Chem. Phys.*, 98:2198–2207, 1993.

- [10] M. Wei, X. Tan, Z. Long, B. Long. Atmospheric chemistry of CH₃O: its unimolecular reaction and reactions with H₂O, NH₃, and HF. *RSC Adv.*, (7):56211–56219, 2017.
- [11] P. Linstrom W. Mallard. NIST standard reference database number 69. *National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD*, (20899), 20899.
- [12] J. Pedley. Thermochemical data and structures of organic compounds. *Thermodynamics Research Center, College Station, TX*, 1, 1994.
- [13] J. B. Burkholder, J. P. D. Abbatt, R. E. Huie, M. J. Kurylo, D. M. Wilmouth, S. P. Sander, J. R. Barker, C. E. Kolb, V. L. Orkin, P. H. Wine. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 18. *JPL Publication 15-1*, 10 2015.
- [14] L. Gurvich I. Veyts. *Thermodynamic properties of individual substances*, volume 2. Hemisphere, New York, 4th edition, 1991.
- [15] A. Nicolaidis, A. Rauk, M. Glukhovtsev, L. Radom. Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies. *J. Phys. Chem.*, (100):17460–17464, 1996.
- [16] L. Curtiss, K. Raghavachari, G. Trucks, J. Pople. Gaussian2 theory for molecular energies of first and second row compounds. *J. Chem. Phys.*, (94):7221–7230, 1991.
- [17] J. Dávalos, R. Notario, C. Cuevas, J. Oliva, A. Saiz-Lopez. Thermochemistry of halogen-containing organic compounds with influence on atmospheric chemistry. *Comput. Theor. Chem.*, 2017.
- [18] L. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern, V. Rassolov, J. Pople. Gaussian-3 G3 theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7764–7775, 07 1998.
- [19] L. Curtiss, P. Redfern, K. Raghavachari. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.*, 126:1–13, 04 2007.
- [20] P. Szakacs, J. Csontos, S. Das, M. Kallay. High-accuracy theoretical thermochemistry of atmospherically important nitrogen oxide derivatives. *J. Phys. Chem.*, (115):3144–3153, 2011.
- [21] R.C. Macdonald R. Fall. Detention of substantial emission of methanol from plants to the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 27(11):1709–1713, 02 1993.

- [22] M.A. Blitz, D.E. Heard, M.J. Pilling. Wavelength dependent photodissociation of CH₃OOH quantum yields for CH₃O and OH, and measurement of the OH + CH₃OOH rate coefficient. *J. Photochem. Photobiol., A*, 176:107–113, 10 2005.
- [23] L.Y. Yung, A. Drew, P.J. Pinto, R. Randall. Estimation of the reaction rate for the formation of CH₃O from H + H₂CO: Implications for chemistry in the solar system. *ICARUS*, 73:516–526, 1988.
- [24] D. Dixon, J. Francisco, Y. Alexeev. Thermochemical properties of H_xNO molecules and ions from ab initio electronic structure theory. *J. Phys. Chem.*, (110):185–191, 2006.
- [25] A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber. Robust link between the thermochemistry of urea and isocyanic acid by dissociative photoionization. *J. Chem. Thermodyn.*, (58):292–299, 2013.
- [26] R. Asatryan, Bozelli, J. Simmie. Thermochemistry for enthalpies and reaction paths of nitrous acid isomers. *Wiley-Intersci. Publ.*, (12):378–398, 2006.
- [27] A. Bodi, J. Kercher, C. Bond, P. Meteesatien, B. Sztaray, T. Baer. Photoion photoelectron coincidence spectroscopy of primary amines RCH₂NH₂ (R=H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, i-C₃H₇): Alkylamine and alkyl radical heats of formation by isodesmic reaction networks. *J. Phys. Chem.*, (110):, 13425–13433, 2006.
- [28] R. Lafleur, B. Szatary, T. Baer. photoelectron-photoion coincidence study of the ich₂cn ion dissociation: Thermochemistry of CH₂CN, ⁺CH₂CN, and ⁻CH₂CN. *J. Phys. Chem.*, (104):1450–1455, 2000.
- [29] D. L Hildenbrand, K.H. Lau, D. Chandra. Revised thermochemistry of gaseous ammonium nitrate, NH₄NO₃(g). *J. Phys. Chem. A*, (114):11654–11655, 2010.
- [30] K. K. Irikura. Thermochemistry of ammonium nitrate, NH₄NO₃, in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, (114):11651–11653, 2010.
- [31] X. Ge, A. Wexler, S. Clegg. Atmospheric amines e part I. a review. *Atmos. Environ.*, (45):524–546, June 2010.
- [32] A. Lonnermark P. Blomqvist. Emissions from an automobile fire. *Chemosphere*, (62):1043–1056, 2006.
- [33] Y. Wang, G. Fu, Y. Zhang, X. Xu, H. Wan. O-atom transfer reaction from N₂O to CO: a theoretical investigation. *Chem. Phys. Lett.*, (475):202–207, 2009.

- [34] P. Glarborg, J. Ruscic Miller, S. Klippenstein. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, (67):31–68, 2018.
- [35] I. Barnes K. Rudzinski, editors. *Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities*. Springer, 2011.
- [36] S. Stadtler, D. Simpson, S. Schröder, D. Taraborrelli, A. Bott, M. Schultz. Ozone impacts of gas–aerosol uptake in global chemistry transport models. *Atmospheric Chem. Phys.*, (18):3147–3171, 2018.
- [37] J. Anglada, S. Olivella, A. Sole. Atmospheric formation of the no_3 radical from gas-phase reaction of HNO_3 acid with the NH_2 radical: proton-coupled electron-transfer versus hydrogen atom transfer mechanisms. *RSC Adv.*, (16):19437–19445, 2014.
- [38] X. Lu, J. Park, M. Lin. Gas phase reactions of HONO with NO_2 , O_3 , and hcl: *Ab initio* and tst study. *J. Phys. Chem.*, (104):8730–8738, 2000.
- [39] T.D. Lee C.E. Dateo. he heat of formation of HNO. *J. Chem. Phys.*, 103(20), 11 1995.
- [40] R.J. Salawitch, P.O. Wennberg, G.C. Toon, B.Sen, J.F. Blavier. Near IR photolysis of HO_2NO_2 : Implications for HO_x . *Geophys. Res. Lett.*, 29(16), 08 2002.
- [41] Z. F. Xu M. C. Lin. Computational study on the kinetics and mechanisms for the reactions of HCO with HONO and HNOH. *Int. J. Chem. Kinet.*, 36:178–187, 2003.
- [42] S. Berski, 1 Z. Latajka, A. Gordon. Electron localization function and electron localizability indicator applied to study the bonding in the peroxyxynitrous acid HOONO . *J. Comput. Chem.*, (2010):1528–1540, 2011.
- [43] R. P. Thorn Jr.and P. S. Monks L. J. Stief. Photoionization-efficiency spectrum and ionization energy of the cyanomethyl radical CH_2CN and products of the $\text{N}(4\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_3$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 102:846–851, 1998.
- [44] G.W. Schade P.J. Crutzen. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N_2O and HCN. *J. Atmos. Chem.*, 22(3):319–346, 1995.
- [45] L. Onel, M. Blitz, M. Dryden, L. Thonger, P. Seakins. Branching ratios in reactions of oh radicals with methylamine, dimethylamine, and ethylamine. *Environ. Sci. Technol.*, 48(16):9935–9942, 2014.
- [46] J.C. Shi, Y.L. Shang, S.Y. Du, S.N. Luo. Hydrogen abstraction from CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ by HO_2 radicals: A theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, (691):307–313, 2018.

- [47] Ch.F. He, X. Wang, Y.Q. Sun, and F.M. Tao X.M. Pan. Theoretical study of the gaseous hydrolysis of NO_2 in the presence of amines. *J. Phys. Chem. A*, (121):226–237, 2017.
- [48] W.F. Schneider, B.I. Nance, T.J. Wallington. Bond strengths in halogenated methanes: Evidence for negative hyperconjugation. *J. Am. Chem. Soc.*, (117):478–485, 1995.
- [49] X. Wei, X. Hai, H. Ming, Ling. Theoretical studies on heats of formation, group interactions, and bond dissociation energies in neopentyl difluoroamino compounds. *Comput. Theor. Chem.*, 801:55–62, 2006.
- [50] X. Hai, Z. Yao, X. Fen, H. Ming. Density functional theory studies on dioxygen difluoride and other fluorine/oxygen binary compounds: Availability and shortcoming. *Comput. Theor. Chem.*, 804:95–100, 2007.
- [51] B.S. Jursic. The density functional theory investigation of the equilibrium structures of OOF, FOOF, OOF₂, and FOOOF. *Comput. Theor. Chem.*, 366:97–101, 1996.
- [52] B. S. Jursic. High level *ab initio* and a hybrid density functional theory study of the bond dissociation energies and heats of formation for FOOF and FOOCl. *Comput. Theor. Chem.*, 459:23–27, 1999.
- [53] Wallington, Schneider, Maricq, Nielsen, Sehested. Atmospheric chemistry of FNO and FNO₂: Reactions of FNO with O₃, O(3P), HO₂, and HCl and the reaction of FNO₂ with O₃. *J. Phys. Chem.*, 99:984–989, 1995.
- [54] Martin, Francois, Gijbels. Accurate *ab initio* quartic force fields and thermochemistry of FNO and ClNO. *J. Phys. Chem.*, 98:11394–11400, 1994.
- [55] J.S. Francisco. A computational study of the reaction of the FO radical with H₂. *J. Chem. Phys.*, 100:2896–2899, 1994.
- [56] Karton, Parrhiban, Martin. Post-CCSD(t) *ab Initio* thermochemistry of halogen oxides and related hydrides XOX, XOOX, HOX, XO_n, and HXO_n (X= F, Cl), and evaluation of DFT methods for these systems. *J. Phys. Chem.*, 113:4802–4816, 2009.
- [57] Cobos, Hintzer, Solter, Tellbach, Thaler, Troe. Shock wave and theoretical modeling study of the dissociation of CH₂F₂. i. primary processes. *J. Phys. Chem.*, 121:7813–7819, 2017.
- [58] Buckley, Johnson, Hule, Zhang, Kuo, Klemm. Ionization energies, appearance energies, and thermochemistry of CF_zO and FCO. *J. Phys. Chem.*, 99:4879–4885, 1995.

- [59] Li, Tang, Wang. The theoretical study on the mechanisms and pathways of the atmospheric $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) reactions. *Comput. Theor. Chem.*, 1013:102–108, 2013.
- [60] Louis, Burgess, Rayezc, Sawerysyn. Kinetic study of the reactions of radicals with Cl and NO CF_3o . *J. Phys. Chem.*, 1:5087–5096, 1999.
- [61] Montgomery, Michels, Francisco. Ab initio calculation of the heats of formation of CF_2OH and CF_2O . *Chem. Phys. Lett.*, 220:391–396, 1994.