

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“INTERACCIÓN DE ESPECIES
HALOGENADAS EN LA ATMÓSFERA”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADA POR:

JESÚS MIGUEL HUAMAN CJUMO

ASESOR:

Dr. JUAN ZENÓN DÁVALOS PRADO

LIMA - PERÚ

2018

*Dedicado a Sofía, mi mayor motivación en la vida,
a mi madre, a Lady,
y a la memoria de mi padre.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar al Programa de Becas de Maestría de CONCYTEC y CIENCIACTIVA, por el apoyo económico que hizo posible la realización de este trabajo de investigación y a la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), en cuyas instalaciones se llevaron a cabo las presentaciones, exposiciones y otras difusiones de los avances del trabajo que se iba desarrollando.

Agradezco a mi asesor de Tesis, el Dr. Juan Z. Dávalos Prado, científico titular del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, por su dedicación, por el apoyo con material académico y contacto con otros investigadores, y por medio de quien fue posible la utilización de los recursos informáticos del Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR-CSIC).

Agradezco al Dr. Struan H. Robertson, parte del grupo de desarrolladores del software MESMER, por el soporte recibido a través de incontables correos electrónicos y por el material académico proporcionado.

Finalmente, agradezco de manera muy especial al Dr. Domingo Aliaga Guerra, profesor principal de la Facultad de Ciencias de la UNI por su apoyo académico y moral aun en ausencia de una responsabilidad inmediata.

Índice general

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	4
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
1.1. Aspectos generales de especies halogenadas con impacto atmosférico .	4
1.2. Primeros estudios de reacciones de mercurio y compuestos bromados .	7
CAPÍTULO II	10
MARCO TEÓRICO	10
2.1. Cinética de una reacción química	10
2.1.1. Reacción global y mecanismos de reacción	10
2.1.2. Superficie de energía potencial y estado de transición	11
2.1.3. Coeficiente de velocidad de reacción “ k ”	15
2.1.4. Ecuaciones de Arrhenius y de Eyring:	17
2.2. Transferencia de energía vía colisiones ^[41]	17
2.2.1. Teoría del estado de transición (TST)	18
2.2.2. Teoría Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (RRKM)	19
2.2.3. Ecuación maestra aplicada a reacciones químicas	21
2.3. Métodos computacionales de estructura electrónica	26
2.3.1. Geometría molecular de equilibrio ^[70]	27
2.3.2. Métodos basados en la función de onda $\Psi(r)$	28
2.3.3. Métodos basados en el funcional de la densidad (DFT)	30

CAPÍTULO III	33
METODOLOGÍA	33
3.1. Descripción del programa MESMER	33
3.1.1. Parámetros requeridos provenientes del cálculo computacional de estructura electrónica	35
3.1.2. Ejecución de MESMER	37
3.2. Descripción del programa Gaussian09	38
3.2.1. Optimización geométrica, cálculo de frecuencias vibracionales y obtención del estado de transición	39
CAPÍTULO IV	41
RESULTADOS	41
4.1. Detalles computacionales	42
4.2. Análisis de reacciones halogenadas	43
4.2.1. Reacción: $HOI + NO_3 \rightarrow HNO_3 + IO$	43
4.2.2. Reacción: $CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$	50
4.2.3. Reacción de $BrHg$ con HOO y NO_2	54
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	65
APÉNDICE	71
A. Método de Hartre-Fock (HF)	71
B. Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	75

RESUMEN

El presente trabajo está basado en la aplicación de la química computacional y de teoría cinético molecular en el estudio de reacciones químicas de especies con interés atmosférico. Estas reacciones involucran compuestos halogenados (presentes a nivel de traza) y otros contaminantes gaseosos orgánicos e inorgánicos. El cálculo de los coeficientes de velocidad de reacción “k” permite determinar si una reacción es viable o no bajo condiciones normales de presión y temperatura atmosféricas.

Para la determinación estructural y termodinámica de las especies involucradas en las reacciones consideradas se utilizó el programa *Gaussian09* y para la cinética de estas reacciones se implementó el programa *MESMER*. Los parámetros estructurales y termodinámicos de las especies consideradas se calcularon a nivel DFT (con funcionales B3LYP, PBE0, M05 y M06), bases 6-311++G(2d,p) para átomos livianos y pseudopotenciales (ECP) para átomos pesados como I y Hg. Varios de estos parámetros y estados termodinámicos (estados de transición y mínimos estables) son imprescindibles para ejecutar *MESMER*, que determina los valores de los coeficientes de velocidad de reacción “k”, mediante la resolución de la ecuación maestra aplicada a reacciones químicas. La ecuación maestra se basa en el modelo matemático de transferencia de energía en su expresión exponencial decreciente, teoría RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) y teoría del estado de transición (TST).

Se aplicó la metodología antes descrita a las siguientes reacciones: $HOI + NO_3 \rightarrow HNO_3 + IO$, $CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$, $Hg + Br \rightarrow BrHg$, $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$ y $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgNO_2$. Los resultados obtenidos son comparados con los reportados en la literatura.

ABSTRACT

The present work is based on the application of computational chemistry and molecular kinetic theory to study chemical reactions of species of atmospheric relevance. These reactions involves halogen compounds (present at trace levels) and other organic and inorganic gaseous pollutants. Reaction rate coefficients calculations “k” establishes whether a reaction is feasible under normal conditions of atmospheric pressure and temperature.

We use *Gaussian09* to determine structural and thermodynamic parameters of the species involved in the considered reactions, and *MESMER* to describe the kinetics of these reactions. Structural and thermodynamic parameters were calculated at DFT level with B3LYP, PBE0, M05 y M06 functionals and 6-311++G(2d,p) basis set for light atoms and an effective core potential (ECP) for heavy atoms like I and Hg. Several of these parameters and thermodynamic states (transition states and minima stable) are essential to run *MESMER* that calculates the reaction rate coefficients “k” by resolution of the master equation applied to a given reaction. Master equation is based on the energy transfer model in its exponential down expression, RRKM theory (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) and transition state theory (TST).

The methodology described was applied to the next reactions: $HOI + NO_3 \longrightarrow HNO_3 + IO$, $CH_3Br + OH \longrightarrow CH_2Br + H_2O$, $Hg + Br \longrightarrow BrHg$, $BrHg + HOO \longrightarrow BrHgOOH$ and $BrHg + NO_2 \longrightarrow BrHgNO_2$. Results were compared with those found in the literature.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación está centrado en el estudio computacional de las siguientes reacciones “térmicas” que involucran especies halogenadas: $HOI + NO_3 \rightleftharpoons HNO_3 + IO$, $CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$, $Hg + Br \rightleftharpoons HgBr$, $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$, $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgNO_2$. El estudio de este tipo de reacciones es relativamente reciente, sin embargo, dada su trascendencia en la naturaleza oxidativa de la atmósfera, es un área de investigación muy activa.

El creciente interés puesto en los halógenos (*Cl*, *Br* y *I*) y los óxidos de estos (*ClO*, *BrO*, *IO* y óxidos superiores) se debe a que son especies muy reactivas a nivel atmosférico y al mismo tiempo, los mecanismos de reacciones químicas en las que toman lugar no son totalmente conocidos ^{[1], [2]}. A pesar de encontrarse en nuestra atmósfera a nivel de trazas, y en concentraciones de partes por billón (ppb) e incluso partes por trillón (ppt), su presencia afecta significativamente la capacidad oxidativa de la misma, generando un impacto global importante. Dentro de los efectos más conocidos que provocan están la reducción de los niveles de ozono atmosférico y su influencia directa e indirecta sobre los gases de efecto invernadero.

La reactividad de los halógenos y sus derivados con otros contaminantes como el *Hg* es un tema de investigación muy actual dado el enorme interés que genera por los efectos medio-ambientales y de salud nocivos que causa este contaminante global. Varios de los mecanismos de su reactividad atmosférica propuestos son controvertidos o no están suficientemente esclarecidos e incluso la formación de especies intermedias y/o productos de reacción no han sido inequívocamente identificados.

Nuestro interés está basado fundamentalmente en el cálculo de constantes de velocidad de reacción de las especies antes descritas mediante el uso de programas de cálculo computacional de estructura electrónica y cinética química. La comparación

de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores nos permitirá establecer posibles metodologías de cálculo computacional adecuadas a los problemas específicos descritos.

En este trabajo hacemos una revisión de los aspectos teóricos básicos de la cinética química y de las teorías usadas para su modelamiento matemático, como la teoría Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) y la teoría del estado de transición (TST). Estas teorías dan base a los programas de cinética química como *MESMER* (Master Equation Solver for Multi-Energy well Reactions), el cual es libre y ha sido elaborado para estudios de cinética de reacciones térmicas en fase gaseosa y cinética de reacciones de combustión.

Usamos el programa *Gaussian09* para la obtención de datos estructurales y propiedades químico-físicas de las especies consideradas, los cuales son imprescindibles para determinar constantes de velocidad de reacción con el programa MESMER. El nivel de cálculo usado ha sido básicamente DFT, con los funcionales B3LYP, M06, M06-2x, M05-2x y PBE0, todos ellos con el conjunto de bases 6-311++G(2d,p) para átomos livianos y pseudopotenciales aug-cc-pVTZ-PP-ECP28^[3] y def2-QZVPP^[4] para yodo (*I*) y mercurio (*Hg*), respectivamente. El funcional B3LYP es adecuado para estudiar compuestos orgánicos, y los funcionales de Truhlar^[5], M06 y M05, son recomendables para su aplicación en el estudio de la química de compuestos organometálicos e interacciones no covalentes. M06-2x y M05-2x son adecuados para estudiar la cinética y termoquímica del grupo principal. Por otro lado, los pseudopotenciales permiten cálculos de sistemas con átomos pesados, en los que existe una fuerte correlación electrónica.

Todos los cálculos químico-cuánticos se realizaron con el programa Gaussian09, implementado en los clústeres LADÓN y TRUENO del Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR-CSIC) y del CSIC (Madrid-España).

Objetivos

- Analizar reacciones químicas de especies halogenadas a nivel atmosférico que están siendo estudiadas actualmente, por medio de cálculos computacionales de estructura electrónica y cinética química.
- Revisar los aspectos básicos de teorías que describen la cinética química y que permiten la descripción de reacciones atmosféricas. Estas son: teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (teoría RRKM) y teoría del estado de transición (TST).
- Contrastar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores.

Capítulo I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Aspectos generales de especies halogenadas con impacto atmosférico

La mayoría de compuestos halogenados activos en nuestra atmósfera se encuentran en concentraciones muy bajas (a nivel de trazas) que pueden llegar a ser del orden de partes por billón (ppb) y partes por trillón (ppt), sin embargo su presencia es suficiente para que sus efectos sean notorios. Experimentalmente, la concentración de estos gases se evalúa mediante técnicas analíticas (espectrometría de masas, cromatografía de gases, etc.) y espectroscópicas como la absorción óptica diferenciada (DOAS).

Los compuestos halogenados ejercen una fuerte influencia en la composición química de la atmósfera, y definen el carácter oxidativo de la misma. Por medio de reacciones cíclicas (Fig. 1) estos compuestos interaccionan con gases de efecto invernadero como ozono O_3 , metano CH_4 , dióxido de carbono CO_2 entre otros. Al modificar el destino de estos poderosos agentes del cambio en el forzamiento radiativo, la composición química atmosférica sufre variaciones importantes. Dentro de los principales efectos que producen estos mecanismos está la destrucción del ozono estratosférico. Muchas especies halogenadas son tan reactivas que compiten con los radicales OH^- en la fotooxidación troposférica, contribuyendo a la oxidación de compuestos como monóxido de carbono CO y metano CH_4 [6]. Recientemente se ha estudiado la importancia de las superficies acuáticas y de hielo como catalizadores de algunas reacciones halogenadas que contienen cloro. [7]

La química nocturna de los compuestos yodados ha despertado mayor interés en los últimos años. Desde hace poco más de una década se conoce que el yodo (I) es químicamente activo en la atmósfera y especialmente sensible a la luz. Durante la noche, estas especies son emitidas desde las superficies oceánicas en forma de

presentan la principal fuente de yodo en la capa límite marina y cuyos flujos han sido calculados experimentalmente ^[10]. Estos flujos son usados en modelos atmosféricos, y concuerdan bien con las observaciones experimentales de la evolución de IO y I_2 durante el día, pero predicen un pico de concentración de IO al amanecer que no es observado ^[11], ^[12]. La presencia de este pico anómalo se justificaba por el aumento en la producción de I_2 y HOI durante la noche, pero recientemente se ha encontrado que a nivel troposférico y durante la noche, la reacción $HOI + NO_3 \rightarrow IO + HNO_3$ puede ser viable en condiciones de presión y temperatura ambientales (Fig. 2). La importancia de esta reacción está en que elimina el pico de concentración de óxido de yodo (IO) al amanecer que erróneamente se predecía ^[13].

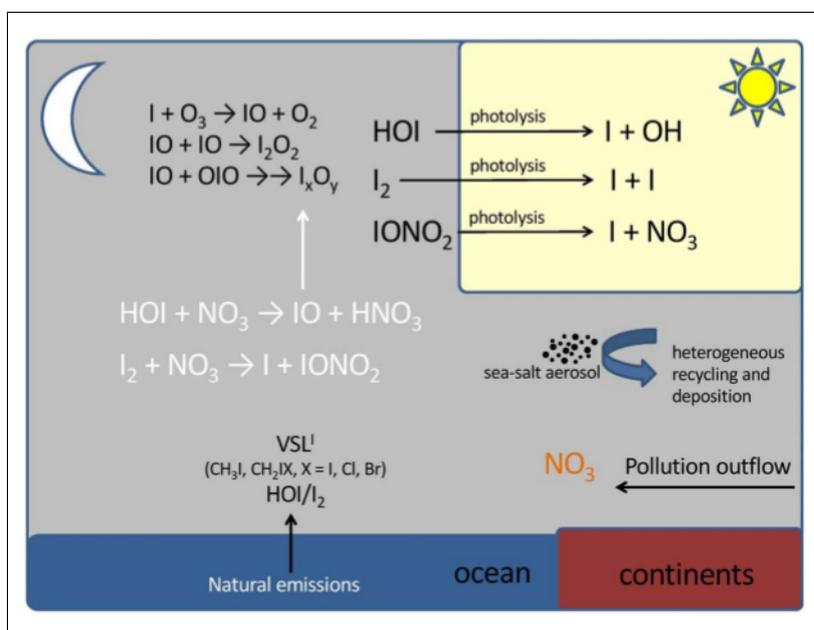


Figura 2: Reacciones químicas del yodo (En blanco, actividad nocturna). Fuente: [13].

Hasta hace poco se creía que la química de los compuestos yodados no tenía un efecto significativo sobre la composición de la atmósfera nocturna marina. Sin embargo, esto ha sido cuestionado recientemente por diversos estudios en los que se destaca la interacción entre el yodo y el principal oxidante nocturno, el NO_3 . Esto resulta crucial, ya que la variación de la cantidad de NO_3 ambiental involucra otros cambios importantes. Este óxido reacciona con el sulfuro de dimetilo (CH_3)₂S (DMS), el compuesto biológico de azufre más abundante que se emite a la atmósfera

y que es producido por el fitoplancton. La oxidación del DMS produce dióxido de azufre SO_2 , que contribuye a la formación de lluvia ácida. Si bien el principal agente oxidante del *DMS* es el OH ^[14], una reducción en la concentración de NO_3 puede tener un efecto considerable en la producción de SO_2 y otros compuestos sulfurados.

1.2. Primeros estudios de reacciones de mercurio y compuestos bromados

El mercurio (*Hg*) en la atmósfera es un contaminante global emitido primariamente en su forma elemental Hg^0 por actividad humana. En forma natural se encuentra en la corteza terrestre y puede liberarse a la atmósfera por actividad volcánica, erosión de rocas, etc. El Hg^0 es insoluble en agua, y en estado gaseoso tiene una tasa de deposición muy baja. La vida media de este gas varía, pero se estima que está entre 6 meses y un año. Se oxida por reacción con especies halogenadas (*Br*, *Cl*, *I*, *BrO*) u oxigenadas (*O*, *OH*, *HO₂*, *NO₂*) formando especies oxidadas de mercurio con estado de oxidación +2 (Hg^{II}), estado con una mayor tasa de deposición. Debido a que su concentración es muy baja en la atmósfera (pg/m^3), solamente se han identificado $HgCl_2$ y $HgBr_2$ en ambientes urbanos ^[15] y particularmente la última en centrales eléctricas de combustión ^[16]. Por otro lado, mediciones hechas en regiones polares sugieren que en ciertas condiciones, el Hg^0 puede ser oxidado a Hg^{II} debido a reacciones con diferentes óxidos de bromo.

Entre la década de los 90 y los años 2000 se han observado niveles crecientes del nivel de mercurio en lagos, así como en poblaciones humanas y de animales del ártico ^[17], ^[18], ^[19]. Durante muchos años, estos altos niveles de mercurio han sido un enigma y desde entonces representa un tema actual de investigación en el campo de la salud y medio ambiente.

En 1995, Schroeder y col. ^[20] descubrieron que durante el amanecer polar, habían episodios en que el mercurio era mermado casi por completo del aire. Este fenómeno se conoce como episodio anómalo de reducción de mercurio (AMDE, por

sus siglas en inglés). Siguiendo este primer estudio, se observó el mismo fenómeno en otras regiones como la antártida ^[21], ^[22], Groenlandia ^[23] y Noruega ^[24]. Durante estos eventos, se observó una fuerte correlación entre la reducción de Hg^0 y los episodios de significativa reducción del ozono troposférico (ODE, por sus siglas en inglés) ^[25], fenómeno mejor conocido por aquellos años. Los AMDE sugieren que bajo ciertas condiciones el mercurio sufre transformaciones rápidas en la atmósfera. Observaciones espectroscópicas mostraron que un considerable incremento de la concentración de monóxido de bromo BrO coincidía con los periodos de reducción de ozono, especialmente en la estratósfera antártica y la tropósfera del ártico. De esta manera, la disminución de los niveles de ozono debido a especies cloradas (manifestación ya conocida) se veía agravada por la presencia de especies bromadas. Esto demostró el rol fundamental del BrO en los ODE ^[25], ^[26]. Existen mecanismos similares de halógenos que provocan los AMDE, pero hasta el momento no se conocen muy bien, motivo por el que la química del bromo atmosférico todavía es un tema de gran interés. Li y col., 2001 ^[27] estudiaron 3 tipos de reacciones que involucraban al monóxido de bromo BrO con BrO , $OBrO$ y Br_2O_2 calculados con el método ab initio QCISD para comparar sus resultados con aquellos experimentales, mostrando una correspondencia entre los calores de reacción calculados y mediciones experimentales. Shepler y col., 2005 ^[28] estudiaron reacciones entre mercurio y moléculas pequeñas que incluían yodo en su estructura para determinar entalpías de formación a 0K, y otros parámetros moleculares (longitudes de enlace, frecuencias armónicas, etc.), mostrando una adecuada congruencia con resultados experimentales. Estas investigaciones químico-computacionales han contribuido a la comprensión de los mecanismos de formación de Br_2O y $OBrO$ por iniciación del BrO

Donohoue y col., 2006 ^[29] emplearon la técnica experimental PLP-PLIF (*Pulsed Laser Photolysis-Pulsed Laser Induced Fluorescence*) para estudiar la recombinación del Hg^0 y el bromo ($Hg + Br + N_2 \rightarrow HgBr + N_2$) y la reacción entre átomos de bromo ($Br + Br + N_2 \rightarrow Br_2 + N_2$) con el fin de encontrar constantes de velocidad de reacción. Estos resultados representaron el primer estudio cinético de las reacciones entre halógenos y mercurio.

Asimismo, con el propósito de conocer mejor la cinética de reacciones de mercurio y bromo se han realizado diferentes estudios teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y cálculos *ab-initio* que abarcan las reacciones: $Hg + Br \longleftrightarrow HgBr$, $Hg + Br_2 \longleftrightarrow HgBr$, $HgBr + Br \longleftrightarrow HgBr_2$, $Hg + HBr \longleftrightarrow HgBr + H$, $HgBr + Br_2 \longleftrightarrow HgBr_2 + Br$ y $HgBr + HBr \longleftrightarrow HgBr_2 + H$ [30], [31], [32]. Estos estudios formaron parte de los primeros estudios computacionales sobre compuestos formados por bromo y mercurio.

Horowitz y col., 2017 [33] propusieron un modelo que describe el ciclo redox del mercurio gaseoso (Hg^0/Hg^{II}) en la atmósfera, que reproduce de manera más adecuada las mediciones experimentales de la vida media del mercurio en su forma elemental (Hg^0) y oxidada (Hg^{II}). Los resultados mostraron que la vida media del Hg^0 es menor que la calculada en modelos anteriores y que la reducción de Hg^{II} debe ser más rápida de lo que inicialmente se creía, con lo que la vida media de Hg^0 calculada resultó estar alrededor de los 6 meses. También se analizó cómo y dónde se deposita el Hg^{II} de manera global. Se encontró que el bromo de origen marino es el principal oxidante del Hg^0 , a diferencia de estudios anteriores que mostraban que el OH y el ozono (O_3) eran los principales oxidantes del Hg^0 [34], [35], [36], [37]. Algunos de los productos de las reacciones entre OH y O_3 con el Hg^0 son $HgOH$ y HgO , sin embargo estas especies son térmicamente inestables e incapaces de producir suficiente Hg^{II} en condiciones ambientales normales [38]. Por el contrario, la segunda etapa de la oxidación del Hg a través de la reacción del radical $HgBr$ con especies como los radicales NO_2 y HO_2 , confieren una vida media de 2,7 meses al mercurio elemental Hg^0 , lo que muestra una mayor influencia del bromo sobre el destino sobre el Hg^0 que la producida por OH y O_3 .

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

2.1. Cinética de una reacción química

La cinética química comprende el estudio de la velocidad con que ocurren las reacciones químicas, qué condiciones modifican dicha velocidad, así como los mecanismos por los que estas se producen. En general, la velocidad de una reacción depende de factores como la concentración de los reactantes, temperatura, presión, etc. Desde la perspectiva de la teoría de colisiones, una reacción química se entiende como un proceso que siguen las moléculas (reactantes) para transformarse en otras especies (productos) a partir de colisiones, denominadas “eficaces”. Durante estas colisiones, varía la energía interna molecular no fija (vibracional, rotacional y excepcionalmente electrónica), provocando un reordenamiento principalmente de los estados cuánticos roto-vibracionales. Debido a este reordenamiento, los reactantes pasan a un estado energizado dentro del cual solo algunos estados cuánticos se encuentran dentro de un rango de energía adecuado para pasar a formar productos.

Es de nuestro interés estudiar la cinética de reacciones que ocurren a nivel atmosférico. En nuestra atmósfera podemos encontrar dos tipos de reacciones químicas: reacciones químicas fotolíticas, en las que la energización molecular se obtiene a partir de la luz solar (fotoactivación), y reacciones químicas térmicas, cuya modulación es regida por la temperatura y presión. Es posible encontrar especies moleculares cuya reacción inicie por fotoactivación y que los productos formados intervengan en nuevas reacciones de tipo térmicas. Nosotros abordaremos el estudio solamente de reacciones térmicas.

2.1.1. Reacción global y mecanismos de reacción

Para una reacción química, la reacción global indica solamente la proporción estequiométrica adecuada para los reactantes y productos finales del complejo pro-

ceso que han tenido que seguir los reactantes para formar dichos productos, es decir, describe donde inicia y donde termina una reacción química. Por lo general, una reacción química consta de un determinado número de reacciones elementales entre compuestos intermedios que se forman durante el proceso. A partir de la reacción global no se pueden conocer tales compuestos intermedios, ni tampoco podemos determinar qué tan rápido ocurre la reacción.

Para conocer el proceso específico que sigue una reacción química, se proponen modelos teóricos para una secuencia de eventos que lleve de reactantes a productos, el cual debe estar basado en mediciones experimentales. Estos modelos teóricos pueden o no describir adecuadamente el proceso que sigue una reacción química y se denominan “mecanismos de reacción”. Un mecanismo de reacción es aceptado cuando está conforme con los resultados experimentales, pero aun cuando describe bien a una reacción química, sigue siendo una suposición de como ocurre la reacción porque no hay manera de probar su veracidad.

Los mecanismos de reacción nos dan información del proceso, qué productos intermedios se formaron durante la reacción química (comprendida por una serie de reacciones elementales), y con qué rapidez estas ocurren.

2.1.2. Superficie de energía potencial y estado de transición

La superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) está representada por una función de energía que engloba la energía electrónica molecular y la energía potencial internuclear (ecuación 2.1.4). Esta función se define para una única molécula o para un sistema molecular en reacción (dos o más moléculas) y su dependencia está ligada a los “ $3N-6$ ” grados de libertad del sistema molecular (“ $3N-5$ ” para moléculas lineales) que usualmente se asocian a las distancias internucleares. De esta manera, esta función representa una superficie en \mathbb{R}^{3N-5} (\mathbb{R}^{3N-4} para moléculas lineales). Sobre la PES se pueden identificar: un mínimo global, mínimos locales y puntos de ensilladura. Estos puntos estacionarios se asocian a estados estacionarios (reactantes, productos y estados de transición).

Mínimo global: Punto que corresponde a un estado en que las moléculas que se encuentran en su configuración energética más estable. Representa una geometría de mínima energía para un sistema unimolecular, mientras que para un sistema en reacción, puede representar reactantes o productos.

Mínimo local: Puntos que representan estados moleculares estables pero con mayor energía que los mínimos globales. Para la PES de una única molécula estable, viene a ser un isómero geométrico de mayor energía que el representado por el mínimo global y para un sistema en reacción se asocian a especies moleculares que pueden ser reactantes, productos o aductos.

Punto de ensilladura: Punto que se asocia a los estados de transición (complejo activado).

Un estado de transición (TS, por sus siglas en inglés) representa un compuesto intermedio entre reactantes y productos, y se caracteriza porque su configuración es tal que corresponde al estado ubicado en la cima de la barrera energética que deben pasar los reactantes para formar productos. Esta barrera energética se conoce como “energía de activación” (E_a), y es la mínima energía requerida por el sistema para iniciar la reacción química. Esta energía proviene de la energía térmica del sistema que se encuentra distribuida en los estados roto-vibracionales. Para que se pueda iniciar la reacción, no solo se debe alcanzar este valor de energía E_a , sino que además debe encontrarse distribuida en los estados cuánticos apropiados del sistema. Cuando esto último no se alcanza, es necesario que se produzca un reordenamiento de la energía interna entre estos estados cuánticos y de esta manera, el sistema pueda reaccionar. Este proceso se denomina redistribución vibracional intramolecular (IVR, por sus siglas en inglés).

La importancia de la PES para una reacción química está en que nos permite conocer que camino o que caminos han seguido los reactantes para llegar a determinados productos. El camino más viable para el paso de reactantes a productos específicos se denomina “camino de reacción”. Es posible que exista más de un camino de reacción, cada uno con su propia barrera energética. Análogamente

al espacio de fases de un sistema clásico, en donde una trayectoria está dada por aquella línea que une dos puntos sobre este espacio y está determinada por ciertas restricciones como la conservación del momento lineal; así también, la coordenada de reacción es aquella trayectoria que siguen los reactantes sobre la PES en que los “ $3N-6$ ” grados de libertad (coordenadas independientes que pueden ser longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) cumplen con las restricciones propias de cada sistema en reacción.

Por otro lado, algunos autores^{[39], [40]} plantean una definición más adecuada para el TS, que la considera como una configuración molecular crítica que posee un mínimo de densidad de estados cuánticos internos a lo largo de la coordenada de reacción. Esta definición resulta bastante útil para la aplicación de modelos matemáticos como teoría RRKM, en donde, localizar el TS pasa por encontrar la configuración electrónica en que la suma de estados es mínima.

La determinación del TS no es una tarea sencilla. Por un lado, es experimentalmente difícil de abordar debido a que es una configuración molecular que suele tener un tiempo de vida ínfimo. Teóricamente, es complicado de estudiar dado que no se conoce cómo se forma. En el ámbito de la química computacional, la búsqueda del TS para una reacción se dificulta por problemas de convergencia.

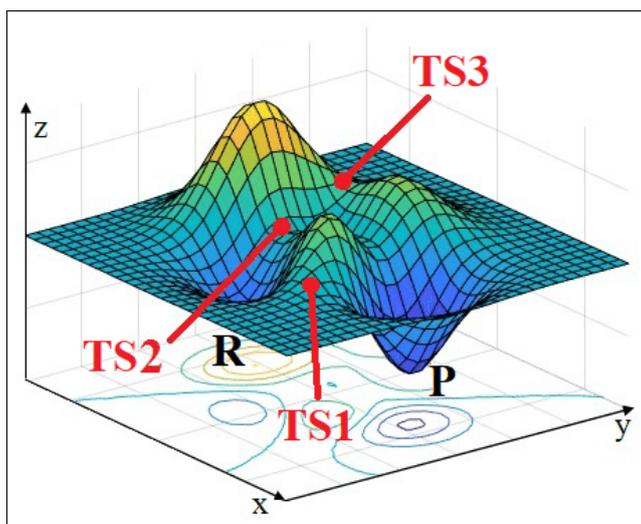


Figura 3: Gráfico de una PES. R: Reactante (Mínimo1), P: Producto (Mínimo2), TS1, TS2, TS3: Estados de Transición (Punto de silla). Camino de reacción: trayectoria mínima sobre la PES que une R, TS1 y P.

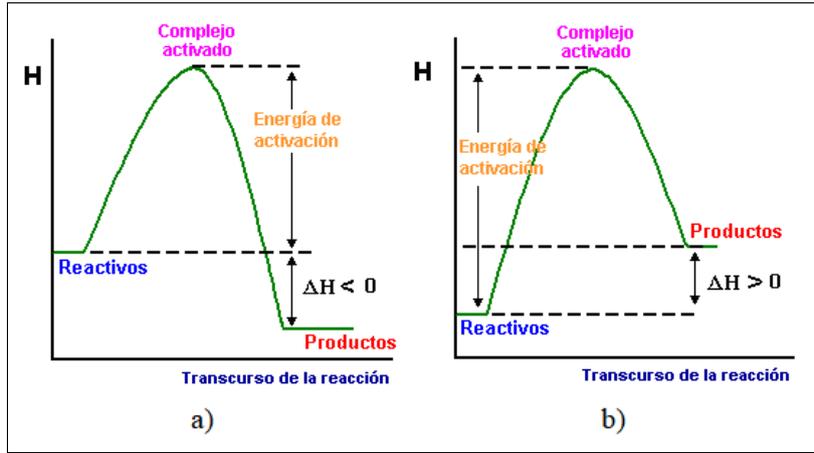


Figura 4: a) Reacción exotérmica. b) Reacción endotérmica.

Derivación de la PES de un sistema molecular

Un sistema molecular queda descrito por un hamiltoniano (\hat{H}_{molec}), el cual representa todas las interacciones entre los átomos presentes:

$$\hat{H}_{molec} = \hat{T}_n + \sum \hat{V}_{n-n} + \hat{T}_e + \sum \hat{V}_{e-n} + \sum \hat{V}_{e-e} \quad (2.1.1)$$

Donde, \hat{T}_n es la energía traslacional nuclear, \hat{T}_e representa la energía cinética electrónica, el término $\sum \hat{V}_{n-n}$ corresponde a todas las interacciones internucleares, $\sum \hat{V}_{e-n}$ es la suma de las interacciones entre todos los núcleos y electrones del sistema y $\sum \hat{V}_{e-e}$ representa las interacciones puramente electrónicas que puede incluir, además de las interacciones de Coulomb, el acoplamiento spin órbita y correcciones relativísticas, finas e hiperfinas.

Bajo la condición de que el movimiento nuclear es muy lento respecto al movimiento electrónico (aproximación de Born-Oppenheimer) es posible descomponer este hamiltoniano de manera que las contribuciones electrónicas sean tratadas independientemente, por lo que se define un hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{el}) tal que:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \sum \hat{V}_{e-n} + \sum \hat{V}_{e-e} \quad (2.1.2)$$

Con lo que el hamiltoniano total queda expresado como sigue:

$$\hat{H}_{molec} = \hat{T}_n + \sum \hat{V}_{n-n} + \hat{H}_{el} \quad (2.1.3)$$

Observando esta ecuación, podemos definir un operador de energía potencial “efectiva” para el movimiento nuclear (\hat{U}) como la suma de todas las contribuciones energéticas a excepción de la energía traslacional nuclear:

$$\hat{U} = \sum \hat{V}_{n-n} + \hat{H}_{el} \quad (2.1.4)$$

Resolver el hamiltoniano molecular \hat{H}_{molec} implica obtener los niveles de energía moleculares (contribución cinética y potencial) y las funciones de onda moleculares propias del sistema. Estas funciones de onda también serán funciones propias del operador \hat{U} , de modo que cada autovalor de este operador corresponde a un valor de energía potencial efectiva para los núcleos en una posición determinada. Dado que una especie molecular no lineal compuesta por “N” átomos presenta “3N-6” grados de libertad (coordenadas nucleares independientes), la función de energía potencial efectiva depende de estas “3N-6” coordenadas: $U(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$, es decir, es una función de los grados de libertad del sistema y representa una “superficie” en el espacio abstracto de “3N-5” dimensiones.

2.1.3. Coeficiente de velocidad de reacción “k”

Indica la probabilidad con la que ocurre una determinada reacción química a partir de uno o más reactante. Nos brinda información acerca de la cinética de una reacción luego de producido un choque eficaz entre reactantes. La formación de determinados productos dependerá del camino de reacción, por lo que cada uno de estos caminos tendrá un valor de “k” diferente.

Por ejemplo, para dos reactantes “A” y “B”, la tasa de reacción (s^{-1}) viene dada por:

$$r = k[A]^x[B]^y \quad (2.1.5)$$

donde se indica la rapidez de consumo de la concentración de estos reactantes y los órdenes de reacción parcial “x” e “y” que se determinan experimentalmente no necesariamente son números enteros, y habitualmente difieren de los coeficientes estequiométricos.

El coeficiente “k” depende de factores como la temperatura, presión, fuerza iónica, irradiación de luz, entre otros. Sin embargo no es necesario conocer exactamente su dependencia respecto a todos estos factores para elaborar un modelo computacional que determine “k” con un aceptable grado de precisión. MESMER, por ejemplo, toma en cuenta solamente la fuerte dependencia de “k” respecto a la presión y temperatura.

Las unidades de la constante de velocidad “k” dependen de la molecularidad. Para las reacciones químicas de orden cero, la tasa es independiente de la concentración de los reactantes ($x = y = 0$). A partir de esto, se deduce que el coeficiente “k” tiene unidades de $mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$. Las reacciones de primer orden dependen de la concentración de un solo reactante (reacción unimolecular); si otros reactantes están presentes, estos deben ser necesariamente de orden cero. En este caso, el coeficiente “k” tienen unidades de s^{-1} . Las reacciones de segundo orden dependen de la concentración de un reactante de segundo orden o de dos reactantes de primer orden. Las unidades del coeficiente “k” para este tipo de reacciones son $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

	Orden cero	Primer orden	Segundo orden
Ley de velocidad	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
Ley de velocidad integrada	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Coeficiente “k” (unidades)	$\frac{\text{moléculas}}{cm^3 \cdot s}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{cm^3}{\text{moléculas} \cdot s}$
Gráfica para determinar “k”	$[A]$ vs. t	$\ln([A])$ vs. t	$\frac{1}{[A]}$ vs. t
Vida media	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Tabla 1: Órdenes de reacción química unimolecular.

2.1.4. Ecuaciones de Arrhenius y de Eyring:

Son expresiones matemáticas que describen la dependencia de la constante de velocidad “ k ” con la temperatura. La ecuación de Arrhenius (2.1.6) es una relación empírica. La energía de activación E_a , el exponente “ n ” y el parámetro pre-exponencial A^∞ se obtienen experimentalmente. En el caso de reacciones térmicas unimoleculares, A^∞ está en el rango de $10^{10} - 10^{12}$.

$$k_\infty(T) = A^\infty \left(\frac{T}{T^\infty}\right)^n e^{-E_a/RT} \quad (2.1.6)$$

La ecuación de Eyring (2.1.7), por otro lado, se deriva de la teoría del estado de transición (TST):

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G/RT} \quad (2.1.7)$$

donde ΔG es la energía libre de activación, k_B la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

2.2. Transferencia de energía vía colisiones [41]

En las situaciones en que los reactantes en una reacción necesitan alcanzar un cierto nivel de energía para poder reaccionar, existe un estado de transición, y por lo tanto, debe suplirse al sistema de energía (E_a), la cual puede ser otorgada mediante constantes colisiones entre las especies reactantes y las moléculas de un baño térmico. Algunas colisiones provocarán un incremento neto de la energía de los reactantes, proceso que se rige por un coeficiente que indica la probabilidad de que ocurra un choque mediante el cual los reactantes alcancen energía suficiente para reaccionar (choque energizante) y que denominaremos tasa de incremento “ k_i ”. Por otro lado, también habrán colisiones que causarán un decremento neto de energía, con una tasa de decremento “ k_d ” (diferente de “ k_i ”). La razón entre estas dos constantes siempre debe estar regida por un balance determinado.

Una colisión entre moléculas de los reactantes y del baño de gas es claramente un evento aleatorio, y asimismo lo es la cantidad de energía que se transfiere durante

estas colisiones. Por tanto, este proceso de transferencia de energía puede modelarse como un camino aleatorio.

Transferencia de energía intermolecular: Este es el primer paso para la energización de moléculas térmicas y un paso secundario para otros métodos de energización como fotoactivación, vibración de sobretono o absorción multifotónica. Para conseguir la energización térmica de las moléculas se usa un gas inerte como baño térmico. Estudios teóricos han sido hechos para medir la eficiencia relativa de varios gases tales como N_2 , He , Ar , etc.

Transferencia de energía intramolecular: Es el segundo proceso de transferencia de energía molecular relevante. Es una suposición clave de la teoría estadística de reacciones unimoleculares. Se propone que ocurre una rápida redistribución de energía roto-vibracional intramolecular (entre los estados cuánticos roto-vibracionales) en un tiempo que es corto comparado con el necesitado para que se produzca una disociación o isomerización. Experimentos recientes generalmente dan soporte a esta suposición en la mayoría de casos con redistribución que ocurre a escala de $10^{-11} - 10^{-12}$ segundos.

2.2.1. Teoría del estado de transición (TST)

Según la teoría canónica del estado de transición (CTST, por sus siglas en inglés) se asume que existe una coexistencia entre los reactantes y el estado de transición, en un estado de cuasi-equilibrio, y que es inevitable que ocurra la reacción química cuando el sistema alcanza la barrera energética y se forma el estado de transición, es decir, una vez formado, no regresa sobre la PES para reconstituir los reactantes. Esta aproximación es clásica, pues no da cuenta, entre otras cosas, del efecto túnel. Una variante, la teoría variacional del estado de transición (VTST, por sus siglas en inglés) si toma en cuenta este fenómeno.

Sea la ecuación global:



Donde A y B representan los reactantes y TS es el estado de transición del sistema. En la CTST, se establece que la tasa de reacción es proporcional al producto de la concentración del estado de transición que pasa por encima de la barrera de energía que divide reactantes de productos, y de la frecuencia asociada con este movimiento. Se encuentra que esta frecuencia es $k_B T/h$, con lo que el coeficiente de velocidad de reacción “ k ”, calculado a partir de la mecánica estadística se expresa en términos de esta frecuencia y las funciones de partición de las moléculas participantes en la reacción 2.2.1:

$$k(E) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(E)}{Q_A(E)Q_B(E)} \exp(-\Delta E^0/k_B T) \quad (2.2.2)$$

Donde ΔE^0 representa la barrera energética, y la función de partición de cada molécula viene dada por la siguiente expresión, donde el factor $\rho(E)$ representa la densidad de estados:

$$Q(A_{(E \rightarrow E+\delta E)}) = \rho(E) \exp(-E/k_B T) \delta E \quad (2.2.3)$$

Desde el punto de vista de la VTST, Una superficie perpendicular a la ruta de energía mínima considera múltiples cruces de los estados de transición a través de esta superficie, estando permitido que un TS regrese a formar reactantes. Así, la tasa de velocidad de reacción se calcula a partir de las tasas de reacción microcanónicas sobre una distribución de energía tipo Boltzmann.

2.2.2. Teoría Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (RRKM)

El esquema de reacción usado en teoría RRKM para una reacción unimolecular queda establecida a través de las ecuaciones (2.2.4) y (2.2.5), que describen el paso de reactantes a productos. El primer paso consiste en la energización de los reactantes:



Donde k_1 es el coeficiente de velocidad que describe la energización (reacción

directa) del reactante “A” en el baño térmico de la especie “M” y k_2 describe la de-energización (reacción inversa) de la especie energizada “A* ”.

El paso de las moléculas energizadas a productos queda descrito por:



En esta reacción, k_a describe la primera etapa ($A^* \longleftrightarrow A^+$) y k_+ la segunda etapa ($A^+ \longrightarrow \text{productos}$). La constante de equilibrio de la reacción global “ k_{eq} ” es una función de las 4 constantes mencionadas:

$$k_{eq} = f(k_1, k_2, k_a, k_+) \quad (2.2.6)$$

Hay fundamentalmente 2 principios que envuelven al tratamiento de la teoría RRKM. Primero, el coeficiente de velocidad de energización $k_1(E)$ es una función de la energía, y se evalúa con un tratamiento estadístico mecánico-cuántico. Esta es una diferencia importante respecto del tratamiento clásico que se usa en la teoría RRK y de Slater. El coeficiente k_2 se considera, al igual que en las teorías mencionadas, como independiente de la energía. Segundo, la aplicación de la teoría del estado de transición canónico (CTST) para calcular “k”. Para este fin, la reacción global se escribe en términos de los dos pasos descritos (ecuaciones 2.2.4 y 2.2.5). La redistribución de energía es tal que, la reacción no ocurre inmediatamente, sino que hay numerosos estados cuánticos para la molécula energizada en un rango pequeño de energía, de modo que solo algunos de estos estados corresponderán a distribuciones de energía con los que la molécula puede realmente sufrir conversión a productos. Las moléculas energizadas tienen una vida media de descomposición que es mucho mayor que su periodo de vibración ($\approx 10^{-13}$ s). El tiempo de vida real de de-energización y el de descomposición dependen de los valores de k_2 y k_a , respectivamente, y están típicamente en el rango de 10^{-9} s a 10^{-4} s.

En teoría RRKM al igual que en CTST, la conversión de la molécula activada (A^*) en productos se evalúa en términos del movimiento sobre la coordenada de reacción. El estado de transición (A^+) se considera como una molécula que se encuentra

en un rango arbitrariamente pequeño de energía δE en la cima de la barrera y a lo largo de la coordenada de reacción, siendo por tanto, inestable. Se considera que A^+ puede moverse en cualquiera de las dos direcciones a lo largo de la coordenada de reacción. A diferencia de las moléculas energizadas, su vida media no es medible. Usualmente existen muchos estados cuánticos de A^+ que se forman a partir de A^* debido a las posibles distribuciones de energía entre la coordenada de reacción y los grados de libertad roto-vibracionales del estado de transición. Por esta razón, el coeficiente “ k_a ” se calcula a partir de la suma de las contribuciones de todos los posibles estados de transición.

2.2.3. Ecuación maestra aplicada a reacciones químicas

Los modelos teóricos aplicados a la cinética química suelen ser precisos en dos límites:

- Cuando el tiempo de relajación es mucho menor comparado con el tiempo que dura la reacción química. En este marco, la aproximación de la teoría del estado de transición (TST) resulta útil.
- Cuando el tiempo de relajación es varios órdenes de magnitud mayor que el tiempo de reacción, resulta adecuado usar la teoría RRKM.

Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas que ocurren de manera natural se encuentran en un régimen intermedio de las situaciones mencionadas. En este caso, en que el tiempo de relajación y el tiempo de reacción presentan órdenes de magnitud similares, las aproximaciones no están bien definidas y por lo tanto es mucho más difícil elaborar modelos teóricos apropiados para su caracterización. En este sentido, la ecuación maestra de energía granulada (EGME) ha sido probada en forma exitosa en el análisis y predicción de la cinética química de no equilibrio en un amplio rango intermedio. Su aplicación es exitosa para la descripción de reacciones que ocurren a nivel atmosférico y reacciones de combustión. ^[42]

Ecuación Maestra de Energía Granulada (EGME)

El objetivo de la EGME es lograr una descripción cinética macroscópica de un sistema en reacción, a través de la determinación del coeficiente de velocidad “ k ”. Se basa en el análisis poblacional de cada isómero que tiene un nivel de energía “ E ” (ensamble microcanónico). A estas energías, que resultan ser significativas para describir la cinética de no equilibrio, el número de estados en moléculas poliatómicas es muy grande, por lo que la descripción de la evolución temporal de cada estado individual representa una tarea casi imposible e innecesaria. En la figura 5 se muestra el esquema del proceso involucrado. Las poblaciones de los isómeros $C1$ y $C2$ se representan por $p_1(E)$ y $p_2(E)$, y los coeficientes de velocidad “ $k(E)$ ” se calculan a partir de la probabilidad de conversión entre especies, que dependen directamente de su población.

El método de la EGME se basa en el tratamiento de la energía del sistema como si estuviera dividido en intervalos de energía (paquetes de estados roto-vibracionales con similar energía), estos paquetes de energía se conocen con el nombre de “granos”. Junto con esta suposición, se utiliza el método de teoría del estado de transición microcanónico (μ TST) y modelos de transferencia de energía por colisión para estudiar la evolución temporal de estos granos de energía.

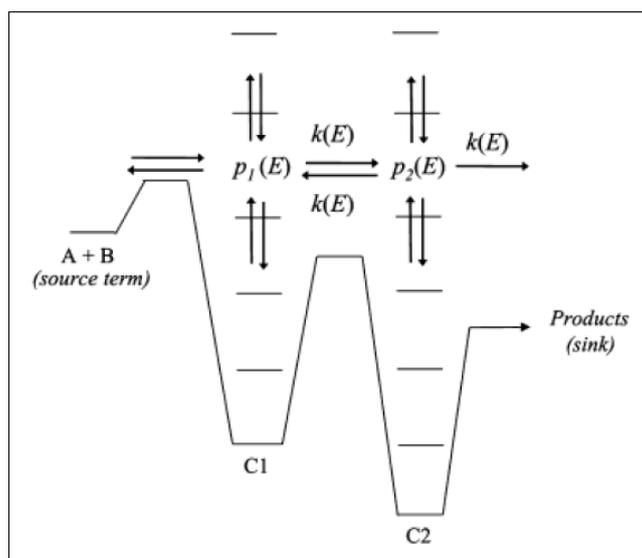


Figura 5: Esquema del proceso desarrollado por MESMER. Fuente: [42]

La formulación de la EGME en granos significa expresar la solución de la ecuación maestra en términos de funciones delta de Dirac $\delta(E - E_0)$, donde E_0 representa el centro de cada grano o bien una energía promedio de los estados dentro de dicho grano.

Sea el subíndice “ m ” el índice que identifica a un isómero particular C_m sobre una PES para cierta reacción y sea E su energía, de manera que $[m, E]$ representa un estado particular, la densidad de población roto-vibracional $p_m(E)$ queda descrita por una ecuación de tasa diferencial, que da cuenta de la transferencia de energía debido a colisiones en cada isómero y también las reacciones en las que estos isómeros toman parte:

$$\begin{aligned} \frac{dp_m(E)}{dt} = & \omega \int_{E_{0m}}^{\infty} P(E|E')p_m(E')dE' - \omega p_m(E) + \sum_{n \neq m}^M k_{mn}(E)p_n(E) \\ & - \sum_{n \neq m}^M k_{nm}p_m(E) - k_{sm}(E)p_m(E) + K_{Rm}^{eq} k_{Rm}(E) \frac{\rho_m(E)e^{-\beta E}}{Q_m(\beta)} n_{APB} - k_{Rm}(E)p_m(E) \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Donde ω se conoce como frecuencia de colisión de Lennard-Jones. El primer término de la derecha se debe a la ganancia de población del isómero C_m de energía E , o estado $[m, E]$, debido a la transferencia de energía mediante colisiones con otros “granos de energía” de ese mismo isómero. $P(E|E')$ representa la probabilidad de que una colisión entre un grano de energía E' con el baño térmico resulte en una transición hacia un grano de energía E . El segundo término de la derecha hace referencia a la pérdida de población del estado $[m, E]$ por medio de transferencia de energía durante una colisión. El tercer término se refiere a la ganancia reversible de población de $[m, E]$ por medio de reacciones que incrementan su población, al pasar del isómero “ n ” al isómero “ m ” a cierta energía particular E . La constante $k_{mn}(E)$ es la constante de velocidad microcanónica de transferencia de población del isómero “ n ” al isómero “ m ”. El cuarto término es el proceso inverso al tercero, representa la pérdida reversible de población de $[m, E]$ debido a reacciones de “granos” en el isómero “ m ” que transfieren población hacia los otros posibles isómeros “ n ”. Las constantes $k_{nm}(E)$ son los coeficientes de tasa microcanónicos de trans-

ferencia de población del isómero “ m ” al “ n ”. El quinto término corresponde a la pérdida irreversible de población de $[m, E]$ que transfiere población desde el isómero “ m ” hacia los productos P , cuya transferencia es gobernada por el coeficiente de velocidad $k_{Sm}(E)$. Al considerar esta transferencia un proceso “irreversible”, la inclusión de este término sugiere considerar la aproximación de sumidero infinito, que es razonable en dos escenarios:

1. Procesos de disociación unimolecular, con una duración suficientemente grande como para que la escala de tiempo de la reasociación sea mucho mayor que la escala de tiempo de la fenomenología cinética considerada. Por ejemplo, cuando la concentración de uno de los reactantes en una reacción es despreciable en el conjunto de los productos P (Reactante deficiente).
2. Isomería molecular con una constante de reasociación muy grande comparada con la constante directa. Por ejemplo, si la reacción directa, lleva del isómero “ m ” al isómero “ n ”, entonces: $k_{mn} \gg k_{nm}$.

Los dos últimos términos corresponden a una fuente bimolecular y solo aplican a aquellos isómeros que se forman por medio de reacciones de asociación bimolecular. Si se asume que los reactantes de la fuente bimolecular mantienen una distribución de Boltzmann sobre la escala de tiempo de interés y que uno de los reactantes está en considerable exceso respecto al otro reactante, por ejemplo: $[A] \gg [B]$, entonces el sexto término describe la ganancia de población de $[m, E]$ a partir de la asociación de los reactantes, mientras que el séptimo término representaría la pérdida de población debido a la redisociación hacia los reactantes.

Así, $k_{Rm}(E)$ es la constante de velocidad a la que $[m, E]$ se redisocia para volver a formar reactantes, y K_{Rm}^{eq} representa la constante de equilibrio entre los reactantes y el isómero “ m ”. $Q_m(\beta)$ viene a ser la función de partición roto-vibracional de las especies moleculares correspondientes al isómero “ m ”, n_A es la densidad volumétrica del reactante “A” and p_B es la población en el reactante B.

La ecuación 2.2.7 no representa un sistema de ecuaciones diferenciales cerrado debido a que p_B no está especificado. Siempre que una reacción de asociación bimo-

lecular esté incluida en el esquema de reacción global, será necesario introducir una segunda ecuación diferencial, a fin de dar cuenta de la dependencia de p_B respecto al tiempo:

$$\frac{dp_B}{dt} = \sum_{m=1}^M \int_{E_{0_i}}^{\infty} k_{Rm}(E)p_m(E)dE - n_{APB} \sum_{m=1}^M K_{Rm}^{eq} \int_{E_{0_i}}^{\infty} k_{Rm}(E) \frac{\rho_m(E)e^{-\beta E}}{Q_m(\beta)} dE \quad (2.2.8)$$

Considerando el conjunto total de granos de energía y los isómeros involucrados, las ecuaciones 2.2.7 y 2.2.8 conformarán un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, y que puede ser resuelto usando aproximación estocástica tipo cinética Monte Carlo o usando técnicas de diagonalización matricial.

Es ventajoso resolver estas ecuaciones acopladas usando técnicas matriciales ya que es posible relacionar respectivamente los autovalores y autovectores de la solución con los coeficientes fenomenológicos dependientes de la temperatura y de la presión. La desventaja de usar técnicas matriciales recae en que existen algunas situaciones en que surgen problemas numéricos de cálculo, lo que da lugar a autovalores y autovalores irreales.

La ecuación maestra definida por las ecuaciones 2.2.7 y 2.2.8 resulta apropiada para un sistema en que el espacio de estados es continuo. Sabemos que el espacio de estados roto-vibracionales de un isómero es discreto, sin embargo, existen muchos estados roto-vibracionales como para que el tratamiento de cada estado resulte práctico. Dividiendo el eje de energía en intervalos contiguos (granos) y juntando los estados dentro de un mismo grano de energía, se puede construir una ecuación maestra de carácter discreto (es decir, una EGME) que se aproxima a la ecuación maestra total. Es muy importante definir las propiedades medias de cada grano, es decir, una energía representativa de cada grano, así como un coeficiente microcanónico de tasa. Existen muchas aproximaciones que calculan estas cantidades, dando como resultado un conjunto de estados discretos con energías bien definidas que producen una ecuación maestra discreta que puede ser representada en forma matricial.

En la configuración matricial de las ecuaciones 2.2.7 y 2.2.8, los granos de energía de todos los isómeros son concatenados y etiquetados. Así, el sistema acoplado de ecuaciones diferenciales puede expresarse como:

$$\frac{d}{dt}\vec{\mathbf{p}} = \mathbf{M}\vec{\mathbf{p}} \quad (2.2.9)$$

Donde, el vector $\vec{\mathbf{p}}$ contiene las densidades poblacionales $p_m(E)$ y p_B para los granos de energía de todos los isómeros y el término fuente bimolecular “B”. La matriz \mathbf{M} determina la evolución de las poblaciones debido a la transferencia de energía vía colisiones y a las reacciones involucradas en el proceso.

La solución de la ecuación 2.2.9 es:

$$\vec{\mathbf{p}} = \mathbf{U}e^{\Lambda t}\mathbf{U}^{-1}\vec{\mathbf{p}}(0) \quad (2.2.10)$$

Donde $\vec{\mathbf{p}}(0)$ representa las condiciones iniciales de cada grano. La matriz \mathbf{U} es la matriz de autovectores obtenidos de la diagonalización de \mathbf{M} , y Λ es el vector de los correspondientes autovalores. El número total de autovalores equivale al número de granos de energía.

2.3. Métodos computacionales de estructura electrónica

Existen cuatro aproximaciones muy usadas actualmente para el cálculo de propiedades moleculares:

1. Métodos *ab-initio*, que usan un hamiltoniano derivado de la teoría cuántica, y los datos experimentales que usa solo son aquellos derivados de constantes físicas fundamentales.
2. Métodos semiempíricos, que se basan en hamiltonianos simplificados, dependen de parámetros que son ajustados para que estén de acuerdo con datos experimentales o con resultados de cálculos *ab-initio*.

3. Los métodos basados en el funcional de la densidad centran su análisis en la densidad de probabilidad electrónica molecular “ $\rho(r) = |\Psi(r)|^2$ ” en vez de la función de onda $\Psi(r)$, y calcula la energía electrónica molecular a partir de esta densidad.
4. El método de mecánica molecular que no es un método mecanocuántico, expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerza de flexión y tensión de enlace.

2.3.1. Geometría molecular de equilibrio [70]

Una geometría de equilibrio corresponde a una distribución atómica en que la energía potencial efectiva para el movimiento nuclear o PES es mínima ($\nabla U = 0$). Las variaciones de la función “U” producida por una variación en la longitud y/o ángulo de enlace dentro de un rango no tan pequeño, son mucho menores que la energía de correlación molecular. Por ello, la función de onda de campo auto consistente (por ejemplo, Hartree-Fock) suele dar buenas predicciones de los ángulos y distancias de equilibrio (0-3% de error).

La optimización de la geometría molecular consiste en encontrar una distribución atómica en que la PES toma su mínimo valor. Siempre se comienza con un valor de la PES correspondiente una geometría propuesta como punto de partida (minimización local de la PES). Los métodos computacionales resuelven la ecuación de Schrödinger molecular (ecuación 2.1.1) ya sea por métodos basados en la función de onda o en el funcional de la densidad con la finalidad de encontrar un mínimo de la PES. El procedimiento más eficiente consiste en repetir cálculos para “U” y sus derivadas de manera analítica, para ello se debe modificar iterativamente las posiciones nucleares en la dirección que decrece el gradiente de la PES (∇U), hasta que converja a cero con un determinado grado de precisión ($\nabla U \approx 0$). Este método se denomina **cálculo de punto simple** (búsqueda del mínimo local), puesto que solo es posible obtener un punto sobre la PES, que puede corresponder a un mínimo global, mínimo local o un punto de ensilladura. Para saber si la geometría

obtenida corresponde a un estado estable se procede a calcular los modos normales de vibración del sistema.

2.3.2. Métodos basados en la función de onda $\Psi(r)$

Método de Hartree-Fock (HF)

Es un método variacional que toma en cuenta la función de onda electrónica como un determinante de Slater, es decir, como un producto antisimetrizado de espín-orbitales ϕ_i (ecuación 4.2.6 - Apéndice A):

$$\Psi_0(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=0}^{N!-1} (-1)^n \hat{P}_n \phi_\alpha(q_1) \phi_\beta(q_2) \dots \phi_\nu(q_N) \quad (2.3.1)$$

Cada espín-orbital se expresa como una combinación lineal de las denominadas “funciones de base (χ_s)”:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (2.3.2)$$

Las constantes c_{si} que otorgan la mejor mezcla de funciones de base se determinan por el método variacional HF elegido. La derivación de las ecuaciones HF está descrita en el apéndice A. Este método es no relativístico y tiene en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer. Las mejoras más allá del escenario HF requieren la inclusión de algún método de cálculo de la correlación electrónica como las descritas en la siguiente sección. La selección de las funciones de base^[76] requiere que los orbitales sean físicamente adecuados y que las integrales del método HF sean computacionalmente poco costosas. Las principales funciones de base son:

- **Orbitales tipo Slater (STO).** Muy preciso para cálculos de sistemas atómicos y diatómicos. A diferencia de los orbitales hidrogenoides, la forma del término polinomial en “r” supone que los orbitales no son ortogonales. Las integrales bielectrónicas son muy costosas de evaluar.

$$\chi_{nlm}^{STO} = N_\alpha r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m \quad (2.3.3)$$

- **Orbitales tipo Gauss (GTO).** Son más adecuadas para la evaluación de las integrales bielectrónicas. Tienden a desvanecerse rápidamente cuando “r” es grande.

$$g_{nlm}^{GTO} = N_{\gamma} r^{n-1} e^{-\gamma r^2} Y_l^m \quad (2.3.4)$$

- **Orbital gaussiano contraído (CGTO).** Los orbitales STO se pueden expresar como combinación lineal de orbitales GTO. Se denota como STO-nG (Base tipo STO ajustada como combinación lineal de “n” gaussianas)

- **Bases extendidas.** Los orbitales internos se describen como una única función de onda y los orbitales de valencia se representan por más de una función. Ejemplos:

3-21G: Orbital interno: 3 gaussianas. Orbitales de valencia: 2 funciones CGTO (una de 2 gaussianas y otra de 1 gaussiana).

6-31G: Orbital interno: 6 gaussianas. Orbitales de valencia: 2 funciones CGTO (una de 3 gaussianas y otra de 1 gaussiana).

6-311G: Orbital interno: 6 gaussianas. Orbitales de valencia: 3 funciones CGTO (una de 3 gaussianas y dos de 1 gaussiana).

- **Funciones difusas (signo +).** Versiones más extendidas espacialmente de las funciones tipo “s” y “p” comunes. Son importantes para sistemas en que los electrones están más alejados del núcleo tales como iones, sistemas en estados excitados, sistemas con bajos potenciales de ionización, etc. Ejemplos:

6-31+G: Base 6-31G con una función difusa “s” y “p” para átomos con $Z > 2$.

6-311++G: Base 6-311G, que además de cumplir con la premisa anterior, también incluye una función difusa para átomos de hidrógeno ($Z = 1$).

- **Funciones polarizadas (signo *).** Añade orbitales con momento angular mayor que el necesario para la descripción de cada átomo. Por ejemplo, se añade una función tipo “p” para hidrógeno, una función “d” para átomos del segundo periodo, “f” para metales de transición. Ejemplos:

6-31G* o **6-31G(d)**: Base 6-31G pero añadiendo funciones tipo “d” para átomos del segundo periodo.

6-311G** o **6-311G(d,p)**: Base 6-311G, que además de añadir funciones “d” (primer asterisco), se agregan funciones “p” para los hidrógenos (segundo asterisco).

Otros métodos *ab-initio*

El método de clúster acoplado (CC) ^{[43], [44]} es actualmente uno de los métodos *ab-initio* más potentes que toma en cuenta la fuerte correlación electrónica. Es muy apropiado para cálculos precisos de moléculas pequeñas y medianas.

Casi todos los métodos de cálculo desarrollan los orbitales moleculares (OM) con una base de funciones de un electrón. El método de interacción de configuraciones (CI) describe la función de onda como una combinación lineal de funciones de onda de campo autoconsistente (*SCF*), y cada una de estas funciones es una combinación lineal de uno o pocos determinantes de Slater.

Moller Plesset (MP) es un método de teoría de perturbaciones que toma en cuenta la función de onda HF (determinante de Slater simple) como la función de onda sin perturbar (función de orden cero). MP2 es la abreviatura de la corrección de la energía a segundo orden, MP3 y MP4 incluyen correcciones de la energía a tercer y cuarto orden respectivamente.

2.3.3. Métodos basados en el funcional de la densidad (DFT)

Los métodos DFT resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para determinar variacionalmente la energía del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del sistema ^[45]. Este método alternativo se fundamenta en el teorema de Hohenberg-Kohn ^[46] que indica que existe una relación biunívoca entre la densidad electrónica y la energía del estado fundamental. En el Apéndice B se describe brevemente las ecuaciones de Kohn-Sham.

Los métodos DFT requieren funcionales que se denominan híbridos, porque para

su construcción se incorpora parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_x^{HF}) deducida del cálculo *ab-initio*, y la energía de intercambio y correlación determinada a partir de parámetros experimentales. Existen dos aproximaciones usuales para las energías de intercambio y correlación:

- **Aproximación de Densidad Local (LDA):** Consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende solo de la densidad en ese punto. Se separa el término $E_{xc}[\rho]$ en dos contribuciones, la energía de intercambio $E_x[\rho]$ y la energía de correlación $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho]$$

A pesar de ser una aproximación algo burda, devuelve resultados precisos para moléculas pequeñas que no contienen átomos metálicos de transición.

- **Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA):** Se denomina semi-local ya que se considera en cada punto el valor de la densidad y su gradiente.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3\vec{r}$$

Usualmente, el término ϵ_{xc} se construye a partir de una corrección de funcional LDA.

A continuación se describe brevemente los funcionales que hemos utilizado:

Funcional B3LYP

Es un funcional que combina el funcional híbrido que depende de tres coeficientes para la energía de intercambio propuesta por Becke (B3) ^[47] con el funcional de correlación propuesta por Lee, Yang y Parr (LYP) ^[48] que depende de 3 parámetros ($a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ y $a_c = 0,81$) obtenidos a partir del ajuste a datos termodinámicos experimentales:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x\Delta E_x^{B88} + a_c\Delta E_c^{LYP} \quad (2.3.5)$$

El funcional de correlación LYP puede combinarse con diferentes funcionales de intercambio: *B* de Becke (*BLYP*), *X3* de Xu y Goddard (*X3LYP*), o la *B2P* de Grimme (*B2PLYP*) [49], [50], [51].

B3LYP es adecuado para describir especies que contienen átomos alcalinos y del primer o segundo periodo. Por otro lado, no es muy adecuado para metales de transición.

Funcionales de Truhlar: M05, M06

El grupo D. Truhlar [5] de la Universidad de Minnesota, EE.UU ha desarrollado funcionales que combinan un funcional meta-GGA con intercambio Hartree-Fock: Funcionales M05 y M06, que son usados en química organometálica e inorgano-metalica, así como para considerar adecuadamente las interacciones no covalentes.

También están los funcionales M05-2x y M06-2x, que representan funcionales M05 y M06 respectivamente, con doble cantidad de intercambio local. Su uso es recomendado para cálculos termoquímicos del grupo principal.

Funcional PBE0

Este funcional combina la energía de intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) con la energía de intercambio de Hartree-Fock, considerando una proporción de 3 a 1. Para la energía de correlación se toma en cuenta únicamente la energía PBE:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.3.6)$$

Donde E_x representa la energía de intercambio y E_c , la energía de correlación.

Capítulo III

METODOLOGÍA

3.1. Descripción del programa MESMER

Su nombre es un acrónimo en inglés de “*Master Equation Solver for Multi-Energy well Reactions*”, que significa “Solucionador de Ecuación Maestra para Reacciones de Pozos de Energía Múltiples”. El modelamiento de MESMER se basa en la transferencia de energía entre reactantes y un baño gaseoso, lo cual impacta directamente en la cinética fenomenológica. MESMER formula y resuelve la EGME, usando técnicas matriciales bajo una aproximación flexible, con aplicación en sistemas unimoleculares con un número arbitrario de pozos de potencial, estados de transición, productos y reactantes.

Existen muchos sistemas en que los coeficientes cinéticos “ k ” son calculados en el marco de la mecánica estadística de sistemas en equilibrio. Estos métodos están basados en la teoría del estado de transición canónico (CTST) y que además aprovechan cálculos de energías moleculares de alta precisión. En este régimen, la energía libre de Gibbs es un parámetro útil ya que el tiempo de relajación resulta mucho menor que el tiempo de reacción.

No obstante, como ya se mencionó, muchas reacciones químicas ocurren en un régimen de no equilibrio. En este caso, una descripción basada en la energía libre no resulta útil, ya que la energía no sigue una distribución de Boltzmann.

En el modelamiento de la cinética química, las magnitudes de particular interés son los coeficientes de velocidad “ k ”, los perfiles de las concentraciones de las especies involucradas en función del tiempo, productos y la razón entre diferentes canales de reacción. Todas estas cantidades presentan una compleja dependencia con la presión y temperatura.

La EGME que resuelve MESMER es unidimensional (1D), en el que la variable independiente es la energía roto-vibracional total “ E ” del sistema. Cabe mencionar

que, un tratamiento más preciso debería considerar como variables independientes tanto “E” como el momento angular total “J” puesto que ambos son constantes de movimiento. No es necesario usar una EGME 2D para nuestro propósito por dos razones principales:

- Un tratamiento 2D estaría limitado a muy pocas aplicaciones debido a la dificultad que representaría la determinación de probabilidades de transición cuando “E” y “J” están acoplados.
- Es suficiente usar un “J” promedio y de este modo usar una EGME 1D puesto que otorga resultados confiables, debido a que el error introducido por prescindir de la variación temporal de “J”, es mucho menor comparado con el impacto que tiene la introducción de cálculos no muy precisos de las propiedades moleculares del sistema.

La utilidad de la EGME radica en que muchas de las reacciones que ocurren a nivel industrial y ambiental tienen lugar a temperatura y presión que son muy difíciles de alcanzar en situaciones experimentales de reacciones elementales. La EGME es una herramienta útil que permite calcular parámetros cinéticos en condiciones experimentales accesibles y posteriormente predecir la cinética en regímenes inaccesibles, esto es, permite extrapolar resultados. La EGME junto con teoría del estado de transición microcanónica (μ TST), teoría de “scattering” y cálculos “*ab-initio*” produce un estimado de los coeficientes de tasa como función de la temperatura y presión.

Para crear archivos de entrada para MESMER, necesitamos definir cada compuesto molecular que interviene en la reacción química de interés; además, es necesario definir la función que cumple cada compuesto:

Reactivo en exceso: Reactivo de mayor concentración en una reacción bimolecular.

Reactivo deficiente: Reactivo de menor concentración. Los reactivos en exceso y en déficit serán siempre usados cuando se trate únicamente con reacciones bimole-

culares en las que esté definido qué reactivo está presente en mayor cantidad. Para realizar los cálculos, se requiere siempre la concentración del reactivo en exceso.

Especie modelada: Se usa para especies moleculares que puedan sufrir transferencia de energía vía colisiones (por ejemplo, con el gas de baño térmico). Aquí se van a introducir parámetros cinéticos propios de la especie en cuestión. Usualmente, aquellas especies que representan pozos de potencial en la PES requieren esta etiqueta.

Sumidero: Usado para especies que una vez han sido formadas, no van a ser parte de ninguna reacción posterior.

Estado de Transición: Para representar las barreras de potencial en la PES o puntos de ensilladura.

Gas de baño térmico: Define el tipo de gas inerte que se va usar como baño térmico para incrementar la energía de las especies que se activan vía colisiones.

3.1.1. Parámetros requeridos provenientes del cálculo computacional de estructura electrónica

Estos datos se obtienen de los cálculos computacionales usando Gaussian09.

Frecuencias de Vibración: Frecuencias asociadas a cada modo normal de vibración. Unidades: cm^{-1}

Constantes de Rotación: Constantes asociadas a la energía rotacional. Se requiere 1 para moléculas lineales y 3 para moléculas tridimensionales. Unidades: cm^{-1} , GHz

Factor de Escala: Factor de escala del nivel de teoría usado para el cálculo de las frecuencias de vibración. Si no se conoce el factor de escala (puede ser que no hayan bases de datos disponibles) o aún no ha sido determinado experimentalmente,

se usa “1” como valor por defecto. Aquí tenemos una base de datos de factores de escala: <https://comp.chem.umn.edu/freqscale/version2.htm>

Simetría: Número de simetría molecular.

Peso Molecular: Peso molecular en u.m.a.

Multiplicidad: Define si el sistema es singlete (S=1), doblete (S=2) o triplete (S=3).

Energía de punto cero (ZPE): Hace referencia a las energías relativas (sobre la PES) de las especies participantes de la reacción química. Usualmente se define como nivel de referencia “cero” al primer pozo de la PES. Unidades: cm^{-1} , kJ/mol , $kcal/mol$

Epsilon y Sigma: Parámetros para el potencial de Lennard-Jones de las especies consigo mismas. Epsilon (K): Valor más bajo del potencial Lennard-Jones (pozo). Sigma (Å): Distancia entre compuestos a la que el potencial es cero. Los valores son obtenidos usualmente a partir de tablas.

Energía transferida por colisiones $\langle \Delta E \rangle_d$ (DeltaEdown): La transferencia de energía es modelada usando un modelo descendente exponencial. $\langle \Delta E \rangle_d$ representa la energía que en promedio le transfiere un compuesto al baño térmico inmediatamente después de la colisión con una molécula de dicho gas. Unidades: cm^{-1}

3.1.2. Ejecución de MESMER

Podemos crear archivos de entrada para MESMER usando la interfaz gráfica para usuario de firefox (Fig. 6) o mediante la escritura de código XML usando algún editor de textos XML como Visual Studio. La extensión de los archivos de entrada y de salida es “.xml”.

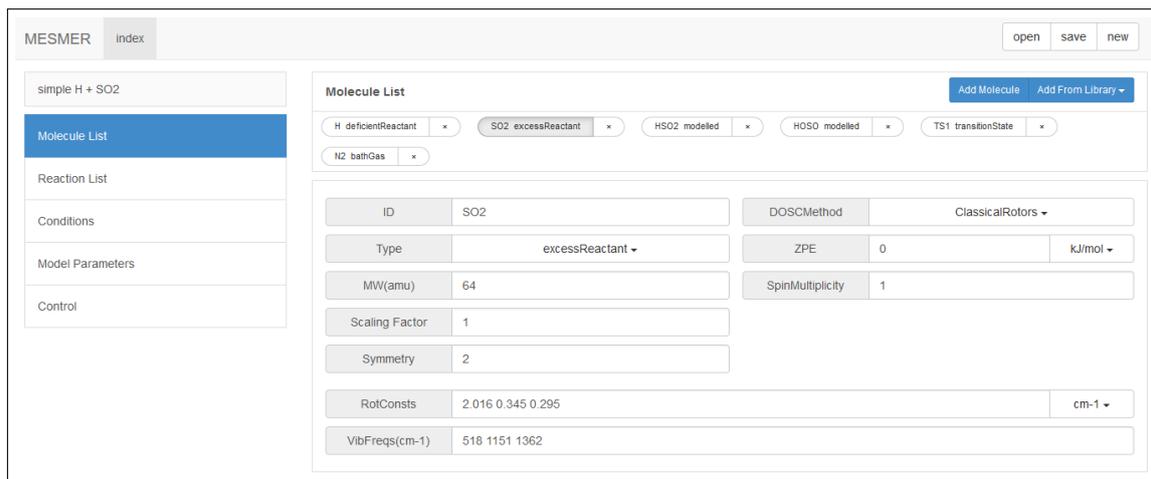


Figura 6: Interfaz gráfica para usuario de firefox.

Para ejecutar el programa MESMER, abrimos la ventana DOS de windows y usamos el siguiente comando:

```
..\..\Mesmer.exe filename -input.xml -o filename -output.xml (3.1.1)
```

Donde: “filename-input.xml” hace referencia al archivo de entrada y “filename-output.xml” al archivo de salida.

En la figura 6 se observa que la interfaz gráfica tiene 5 secciones al lado izquierdo. En la primera sección (Molecule List) se especifican datos estructurales y termodinámicos de las especies moleculares involucradas en la reacción de interés. En la sección inmediata inferior (Reaction List) se especifican las reacciones que van a llevarse a cabo y las condiciones en que van a suceder. Las últimas 3 secciones nos permiten, entre otras cosas, ajustar el grado de precisión de los cálculos a realizar.

3.2. Descripción del programa Gaussian09

Gaussian09 es un programa de cálculo de estructura electrónica que dispone de los métodos de cálculo mencionados y descritos en la sección 3. La construcción de los archivos de entrada y la visualización de los resultados de los cálculos se hacen en “GaussView” (Figura 7), una interfaz de Gaussian09. Dentro de GaussView podemos editar los archivos de entrada y salida de Gaussian09.

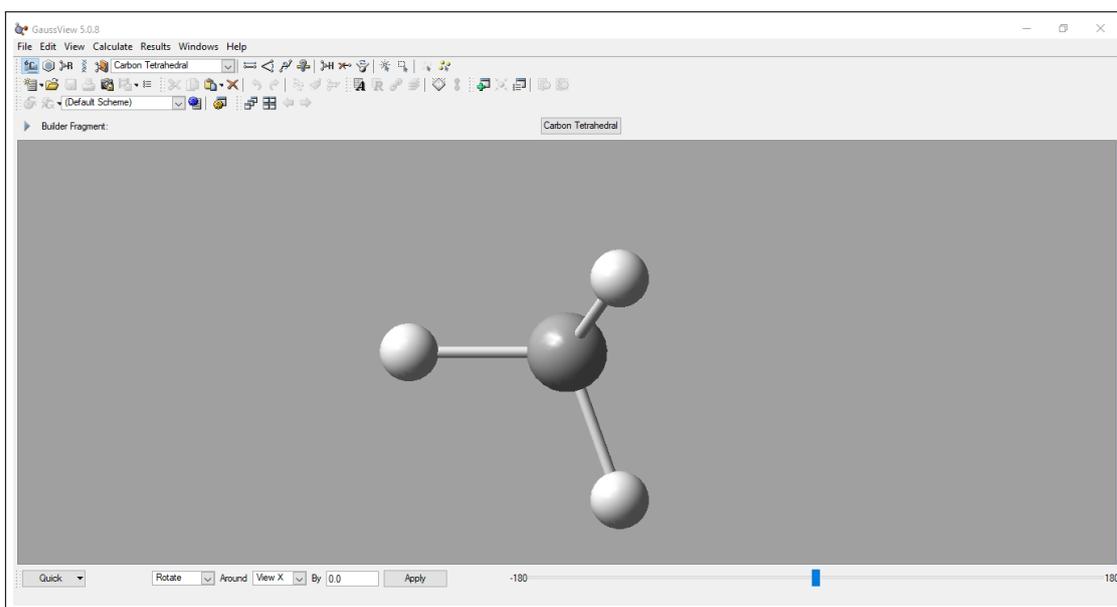


Figura 7: *GaussView: Interfaz para edición de Gaussian09.*

Dentro de los cálculos que ofrece *Gaussian*, están la optimización geométrica, cálculo de frecuencias vibracionales, escaneo y búsqueda de estado de transición, determinación de funciones termodinámicas, entre otros. A partir de los datos obtenidos de estos cálculos es posible modelar una reacción química específica ya que son usados para la construcción del perfil de energía potencial a lo largo del camino de reacción.

3.2.1. Optimización geométrica, cálculo de frecuencias vibracionales y obtención del estado de transición

El primer paso para la caracterización de especies moleculares es la optimización de una estructura inicial que es generada ya sea tomando datos de la literatura o por construcción manual. Se busca siempre iniciar con una geometría adecuada para que el método de cálculo que se elija mejore los valores de las coordenadas atómicas introducidas para el estado estacionario en evaluación. Dependiendo de la especie en estudio, el estado estacionario puede representar un mínimo local o global de energía potencial molecular (reactantes y/o productos) o un punto de ensilladura de primer orden (estados de transición). Una adecuada optimización geométrica es fundamental para asegurar que cualquier otro cálculo posterior se realizará sobre un estado estacionario de la PES. Para una optimización geométrica se debe elegir la opción “OPT” en la barra de herramientas de GaussView y se debe establecer el método o métodos de cálculo que se va a seguir (*ab-initio*, DFT, etc.) y las bases adecuadas para el cálculo.

Una vez que las estructuras geométricas moleculares han sido optimizadas, es necesario hacer el cálculo de frecuencias vibracionales. Se puede elegir o no, el mismo método y bases que en la optimización geométrica. Las frecuencias vibracionales son necesarias para la caracterización de una reacción química porque se requieren para el cálculo de la densidad de estados roto-vibracionales del sistema. Las frecuencias vibracionales también caracterizan a los estados de transición, estados que presentan una sola frecuencia vibracional compleja (representada por una frecuencia negativa). Para realizar el cálculo de frecuencias se elige la opción “FREQ”, que permite además si uno lo desea, el cálculo de frecuencias RAMAN.

Para localizar un estado de transición existen 3 estrategias a seguir:

- Usar una estructura geométrica tomada de la bibliografía o de compuestos similares para construir la estructura a partir de sus coordenadas atómicas y optimizar la estructura con la opción “freeze+OPT”. Por ejemplo, si se conoce una estructura geométrica similar a la que se va estudiar, se reemplazan las coordenadas de los átomos diferentes y aquellas que presenten la misma disposición en uno y otro compuesto se mantendrán invariantes con la opción “freeze”, y solamente se optimizarán las coordenadas atómicas no incluidas en esta opción.
- Método de “scan”: Hace un escaneo sobre la PES a través de la coordenada de interés. Por ejemplo, esta puede ser la aproximación de los reactantes, un ángulo específico entre dos átomos o un ángulo diedro. También se puede establecer un escaneo más complejo que involucre una variación de más de una coordenada. Hacer un “scan” permite encontrar un punto intermedio entre los reactantes y productos, cuya energía es máxima. Posteriormente se realiza un cálculo de optimización y frecuencias (OPT+FREQ) para la estructura con dicha energía máxima. El cálculo de frecuencias debe verificar que el TS tiene una sola frecuencia imaginaria, lo que indica que el TS es de primer orden.
- Extrapolación QTS2 y QTS3 a partir de los reactantes y productos y/o un TS similar. Estos métodos conectan los reactantes y productos ya optimizados para encontrar una estructura intermedia con la mayor energía, ubicado entre ellos.

Capítulo IV

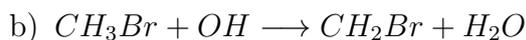
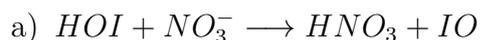
RESULTADOS

El cálculo se dividió en dos etapas:

En una primera etapa, se realizaron cálculos de estructura electrónica para obtener datos de la geometría molecular (longitudes y ángulos de enlace, frecuencias vibracionales, constantes rotacionales, etc.) y datos termodinámicos (energía de punto cero “ZPE”, energía libre de Gibbs, entalpías, etc.).

Todos estos datos fueron posteriormente utilizados en una segunda etapa de cálculo de cinética química para la obtención de los coeficientes de velocidad de reacción que finalmente fueron comparados con los encontrados en la literatura reciente. Se apreciará cuán crítica es la metodología de cálculo empleada en la determinación de los estados energéticos y coeficientes de velocidad para describir los caminos de reacción más probables de las reacciones examinadas.

Se eligieron las siguientes reacciones que involucran las especies halogenadas: HOI , CH_3Br y $HgBr$, las cuales reaccionan con NO_3 , OH , NO_2 y HO_2 , según:



c) Reacción de $BrHg$ con HOO y NO_2 (previa formación de $BrHg$ a partir de los átomos constituyentes)

4.1. Detalles computacionales

Los cálculos relacionados a optimización geométrica, frecuencias vibracionales, estados de transición TS y funciones termodinámicas (E, H, G, S) fueron realizados con el programa *Gaussian09* [52], implementado en los clústeres LADON y TRUENO. El clúster LADON, ubicado en el Instituto de Química-Física “Rocasolano” del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Madrid (IQFR-CSIC), consiste de 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 e Infiniband. El clúster TRUENO, es un clúster híbrido de arquitecturas *x86_64* e *ia64* situado en el Campus del CSIC. Está compuesto por los CPD de Pinar 19 (SGAI), Serrano 142 (SGAI) y Serrano 121 (Óptica), con un total de 190 nodos, 1400 cores y una potencia de cálculo, aproximada, de 20 TFlops.

Por otro lado, los cálculos de cinética química se realizaron con el programa *MESMER* [53] instalado en un computador portátil doméstico con procesador de 2.4GHz, con sistema operativo Windows10 de 64bits y memoria RAM de 6.00GB. Todos los cálculos se realizaron a temperatura ambiente (T=298K) y presión de una atmósfera.

Como primera aproximación, las estructuras fueron optimizadas a nivel B3LYP/3-21G, y posteriormente reoptimizadas a nivel MP2/6-311++G**. Las frecuencias vibracionales y funciones termodinámicas se evaluaron con los funcionales B3LYP, M05, M06 o PBE0 según el caso y usando la base 6-311++G(2d,p) para átomos ligeros y las bases aug-cc-pVTZ-PP [3] y def2-QZVPP [4] (basadas en pseudopotenciales) para los átomos pesados I y Hg, respectivamente. Estas bases de pseudopotenciales fueron encontrados en la literatura: <https://bse.pnl.gov/bse/portal> [54] (descrito por Schuchardt y col. 2007) [55] y fueron elegidos por considerarse los más apropiados en varios trabajos de investigación como los descritos, entre otros, por Merced y col. 2012 [56] y Saiz y col. 2016 [13].

Las geometrías moleculares de mínima energía se establecen comprobando que todas las frecuencias vibracionales son positivas, mientras que los estados de transi-

ción TS presentan una frecuencia negativa que expresa la única frecuencia imaginaria para un TS de primer orden. Estos TS se encontraron previamente usando el método *scan* en Gaussian09, descrito en la sección 5, en la dirección de la coordenada de interés sobre la PES (en este caso, la aproximación de los reactantes). La geometría de los TS se optimizó al mismo nivel que el resto de cálculos.

Una vez obtenidos los datos termodinámicos y moleculares, la cinética de las reacciones en cuestión se evaluó por medio del cálculo de los coeficientes de velocidad de reacción “k”. Las frecuencias de vibración y constantes rotacionales son necesarias para el cálculo de las funciones de partición roto-vibracionales de los compuestos en reacción, funciones que son proporcionales a la población de cada compuesto. Tanto las funciones de partición como la energía de activación son requeridas para determinar el valor de cada coeficiente a una temperatura dada, mediante la resolución numérica matricial de la ecuación maestra de energía granulada (EGME, descrita en la sección 2.2) desarrollada por MESMER. El algoritmo de MESMER utiliza teoría RRKM, Transformada de Laplace Inversa (ILT) y el modelo matemático de “decremento exponencial” para la transferencia de energía y activación energética vía colisiones. Por tratarse de reacciones térmicas en la atmósfera, el baño de gas elegido para el modelo fue nitrógeno N_2 , para el que se fijó un valor de transferencia de energía de 300cm^{-1} por colisión, que representa un valor promedio para dicho gas.

4.2. Análisis de reacciones halogenadas

4.2.1. Reacción: $\text{HOI} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{IO}$

El estudio de la química atmosférica nocturna de especies yodadas es relevante, entre muchos aspectos, debido a que los óxidos de yodo alteran significativamente el destino de otros contaminantes en la atmósfera. Por ejemplo, el *IO* reacciona con otros compuestos yodados, formando óxidos de yodo superiores (I_xO_y), mucho más reactivos. La reacción $\text{HOI} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{IO}$ propuesta por Saiz y col. (2016) ^[13] mejora las predicciones de ciertos modelos atmosféricos actuales y repro-

duce de forma más fiable las concentraciones de los productos formados, en especial el óxido de yodo IO , pues elimina el pico de concentración de IO al amanecer que predecían erróneamente dichos modelos atmosféricos sin la inclusión de la reacción mencionada ^[13].

En la tabla 2 se muestran las constantes rotacionales y frecuencias vibracionales determinadas para cada especie a diferente nivel de cálculo. Se puede notar que los valores son bastante cercanos para los 4 métodos usados. Los valores de las constantes rotacionales presentan una fluctuación menor al 4 % entre ellos. Las frecuencias vibracionales tampoco presentan una variación significativa entre los 4 métodos de cálculo, con una fluctuación menor al 15 %, a excepción de la frecuencia imaginaria para el TS que varía considerablemente. Este presenta un valor de 884i para M05-2X y 1256i para B3LYP.

En la tabla 3 se muestran los valores energéticos para cada compuesto involucrado en la reacción, determinados con diferentes métodos de cálculo.

En la tabla 4 se presentan las energías y entalpías relativas de las especies involucradas en la reacción estudiada. Se considera como nivel de referencia a las energías y entalpías totales de los reactantes ($HOI + NO_3$). La figura 8 muestra los perfiles de energía a lo largo de la coordenada de reacción, construidas en función de las energías relativas ΔE_{298} (tabla 4). Podemos notar que los valores de energías y de entalpías son semejantes para los niveles M05-2x y M06-2x. Del mismo modo, son cercanos entre sí los valores correspondientes a nivel PBE0 y B3LYP. Estos últimos valores están más próximos a los obtenidos por Saiz y col. ^[13] que los primeros mencionados. Los cálculos hechos a nivel M05-2x y M06-2x reportan valores energéticos de magnitud mayor que los cálculos hechos con PBE0 y B3LYP.

Tabla 2: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) y constantes rotacionales (GH_z) obtenidas con 4 métodos de cálculo.

Especies	Frecuencias Vibracionales	Constantes Rotacionales	Método de cálculo
<i>HOI</i> y <i>NO</i> ₃	647, 1082, 3869 y 362, 696, 819, 893, 1399.9, 1706 / 627, 1090, 3878 y 348, 533, 774, 811, 1163, 1697 / 606, 1093, 3863 y 213, 303, 825, 1006, 1153, 1368 / 588, 1099, 3802 y 259, 259, 802, 1121, 1122, 1135	632.4, 8.355, 8.246 y 14.28, 13.45, 6.925 / 630.1, 8.320, 8.212 y 15.38, 12.91, 7.018 / 624.7, 8.329, 8.220 y 14.50, 13.62, 7.024 / 617.4, 8.159, 8.053 y 13.85, 13.85, 6.926	M05-2x / M06-2x / PBE0 / B3LYP
complejo (<i>HOI</i> + <i>NO</i> ₃)*	57, 68, 80, 97, 220, 636, 666, 693, 730, 839, 1011, 1424, 1433, 1819, 3439 / 56, 68, 79, 90, 226, 649.9, 677, 698, 724, 826, 1009, 1428, 1436, 1813, 3424 / 47, 61, 70, 81, 214, 647, 694, 705, 713, 816, 977, 1399, 1427, 1801, 3391 / 60, 79, 124, 159, 205, 606, 623, 664, 706, 795, 963, 1240, 1277, 1536, 3331	10.371, 0.464, 0.446 / 10.260, 0.472, 0.453 / 10.065, 0.471, 0.451 / 10.512, 0.439, 0.424	M05-2x / M06-2x / PBE0 / B3LYP
<i>TS</i>	884i, 59, 83, 208, 235, 513, 735, 755, 842, 858, 1117, 1176, 1449, 1624, 1731 / 774i, 69, 92, 218, 239, 529.8, 729, 747, 830, 846, 1109, 1221, 1453, 1637, 1733 / 1081i, 68, 98, 136, 231, 492, 706, 727, 822, 838, 1090, 1175, 1394, 1589.7, 1690 / 1256i, 69, 99, 112, 226, 475, 679, 702, 795, 806, 1043, 1147, 1313, 1544, 1643	6.189, 0.971, 0.854 / 6.146, 0.975, 0.859 / 6.280, 0.921, 0.815 / 6.219, 0.883, 0.782	M05-2x / M06-2x / PBE0 / B3LYP
complejo (<i>IO</i> + <i>HNO</i> ₃)*	29, 46, 79, 129, 200, 665, 715, 738, 784, 841, 1026, 1428, 1465, 1810, 3303 / 36, 62, 86, 133, 194, 656, 716, 729, 810, 835, 1024, 1425, 1458, 1804, 325 / 45, 47, 82, 128, 209, 648, 709, 718, 791, 825, 990, 1395, 1440, 1791, 3288 / 46, 49, 82, 125, 209, 625, 680, 696, 774, 801, 941, 1346, 1418, 1749, 3316	7.058, 0.655, 0.612 / 6.53, 0.706, 0.658 / 7.14, 0.630, 0.591 / 6.88, 0.621, 0.583	M05-2x / M06-2x / PBE0 / B3LYP
<i>IO</i> y <i>HNO</i> ₃	598 y 463, 631, 715, 826, 981, 1362, 1430, 1839, 3805 / 637 y 458, 625, 711, 816, 983, 1369, 1426, 1829, 3809 / 663 y 482, 611, 691, 805, 949, 1350, 1403, 1826, 3786 / 644 y 481, 589, 654, 776, 910, 1328, 1359, 1779, 3736	9.910 y 13.34, 12.44, 6.438 / 9.988 y 13.29, 12.41, 6.418 / 10.0251 y 13.23, 12.34, 6.387 / 9.826 y 13.03, 12.05, 6.260	M05-2x / M06-2x / PBE0 / B3LYP

Tabla 3: Valores energéticos de las especies involucradas en la reacción $HOI + NO_3 \rightarrow HNO_3 + IO$, calculados con los funcionales M05-2x, M06-x, PBE0 y B3LYP con bases 6-311++G(2d,p) para átomos ligeros y ECP-aug-cc-pVTZ-PP para el yodo. E_0 : energía a 0K; E_{298} , H_{298} y G_{298} : energía, entalpía y energía libre de Gibbs a T=298.15K. Todas en Hartree (Ha).

Especies	E_0	E_{298}	G_{298}	H_{298}	Nivel de cálculo
<i>HOI</i>	-371.445691	-371.442696	-371.470633	-371.441752	M05-2x
	-371.392792	-371.389788	-371.417744	-371.388844	M06-2x
	-371.44493	-371.441915	-371.46989	-371.440971	PBE0
	-371.60958	-371.606555	-371.634569	-371.605611	B3LYP
<i>NO₃</i>	-280.23165	-280.228217	-280.257899	-280.227272	M05-2x
	-280.167859	-280.164273	-280.194162	-280.163328	M06-2x
	-280.007015	-280.00309	-280.033694	-280.002146	PBE0
	-280.287864	-280.283938	-280.312847	-280.282994	B3LYP
complejo (<i>HOI + NO₃</i>)*	-651.696718	-651.68962	-651.732589	-651.688676	M05-2x
	-651.582329	-651.575232	-651.618243	-651.574287	M06-2x
	-651.465856	-651.458668	-651.502221	-651.457724	PBE0
	-651.910146	-651.903159	-651.94493	-651.902214	B3LYP
<i>TS</i>	-651.694312	-651.68825	-651.727971	-651.687306	M05-2x
	-651.58047	-651.574472	-651.613886	-651.573527	M06-2x
	-651.461755	-651.455563	-651.495515	-651.454619	PBE0
	-651.906837	-651.900537	-651.940786	-651.899593	B3LYP
complejo (<i>IO + HNO₃</i>)*	-651.699529	-651.692426	-651.736001	-651.691482	M05-2x
	-651.585729	-651.578685	-651.621664	-651.577741	M06-2x
	-651.467785	-651.460712	-651.503837	-651.459767	PBE0
	-651.913359	-651.906232	-651.949426	-651.905288	B3LYP
<i>IO</i>	-370.78948	-370.786958	-370.813286	-370.786014	M05-2x
	-370.735181	-370.732681	-370.758971	-370.731736	M06-2x
	-370.794791	-370.792302	-370.818571	-370.791358	PBE0
	-370.958802	-370.956304	-370.982605	-370.95536	B3LYP
<i>HNO₃</i>	-280.899909	-280.896446	-280.925595	-280.895501	M05-2x
	-280.835125	-280.83165	-280.860822	-280.830706	M06-2x
	-280.659983	-280.656503	-280.685683	-280.655558	PBE0
	-280.940923	-280.937395	-280.96667	-280.936451	B3LYP

Tabla 4: Entalpia y energías relativas (en kJ/mol) de la reacción estudiada. Nivel de referencia: entalpia y energías de los reactantes $HOI + NO_3$.

Especies	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}	Nivel de cálculo
$HOI + NO_3$	0	0	0	0	M05-2x, M06-2x, PBE0, B3LYP, B3LYP ^a
complejo ($HOI + NO_3$) [*]	-50.9, -56.9, -36.5, -33.3	-49.1, -55.6, -35.9, -33.3	-10.7, -16.6, 3.6, 6.5	-51.6, -58.1, -38.3, -35.7	M05-2x, M06-2x, PBE0, B3LYP
	-	-24.0	-	-	B3LYP ^a
TS	-44.6, -52.0, -25.8, -24.7	-45.5, -53.6, -27.7, -26.4	1.5, -5.2, 21.2, 17.4	-48.0, -56.1, -30.2, -28.8	M05-2x, M06-2x, PBE0, B3LYP
	-	-16.4	-	-	B3LYP ^a
complejo ($IO + HNO_3$) [*]	-58.3, -65.8, -41.6, -41.8	-56.5, -64.6, -41.2, -41.3	-19.6, -25.6, -0.7, -5.3	-59.0, -67.1, -43.7, -43.8	M05-2x, M06-2x, PBE0, B3LYP
	-	-34.8	-	-	B3LYP ^a
$IO + HNO_3$	-31.6, -25.3, -7.4, -6.0	-32.8, -27.0, -10.0, -8.4	-27.2, -20.7, -1.8, -4.9	-32.8, -27.0, -10.0, -8.4	M05-2x, M06-2x, PBE0, B3LYP
	-	-10.6	-	-	B3LYP ^a

^aDeterminado por Saiz y col. ^[13] a nivel B3LYP con bases 6-311+G(2d,p) para átomos ligeros, incluida G2 para I.

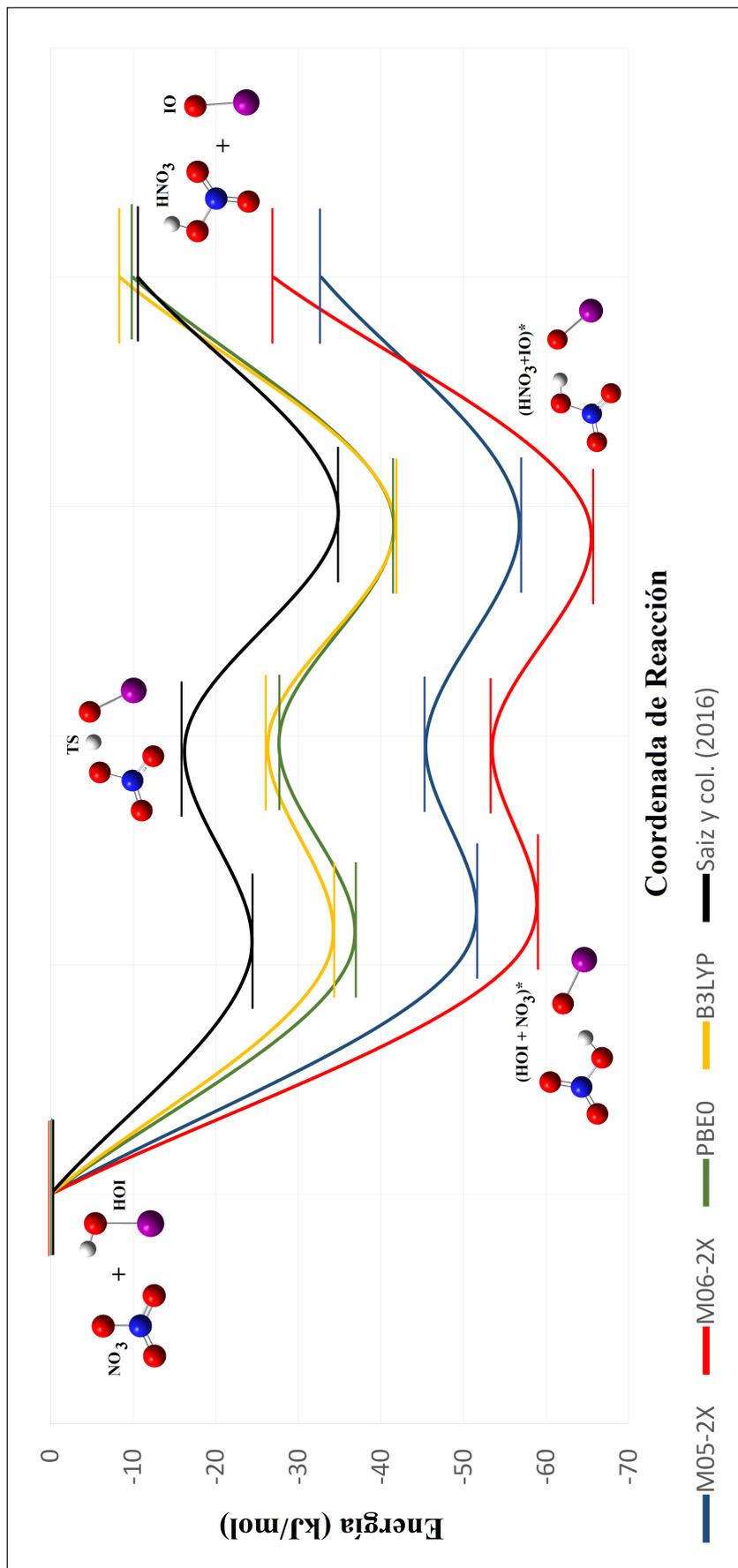


Figura 8: Diagrama de energías ΔE_{298} para la reacción entre HOI y NO₃, obtenidos con distintos niveles de cálculo.

Las constantes de velocidad “ k_1 ” se calcularon considerando que la concentración atmosférica de NO_3 es muy superior a la de HOI . Se ensayó una concentración relativa ($[NO_3]/[HOI]$) de 10^{10} . Los valores calculados se muestran en la tabla 5. Los valores de k_1 calculados a nivel PBE0 y B3LYP tienen un valor muy parecido, mientras que los correspondientes a los niveles M05-2X y M06-2X tienen un valor entre 4 y 5 veces mayor.

El valor del coeficiente de velocidad k_1 obtenido por Saiz y col. ^[13] en el rango de 260K-300K es $k_1^{teor}(T) = 2,7 \times 10^{-12}(300K/T)^{2,66} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$ y fue determinado a nivel B3LYP y G2 para el yodo. A temperatura ambiente (T=298K): $k_1^{teor} \sim 2,7 \times 10^{-12} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$. Nuestros cálculos a nivel B3LYP y PBE0 son menores que este valor en aproximadamente un 30 %, mientras que los cálculos a nivel M05 y M06 son alrededor del triple del mismo valor.

Tabla 5: Coeficientes de tasa “ k_1 ” calculados usando MESMER, para T=298K y P=1atm.

Nivel de cálculo de parámetros energéticos	$k_1^{calc}(\frac{cm^3}{molec \cdot s}) \times 10^{-12}$
M05-2x/6-311++G**	7.73665
M06-2x/6-311++G**	8.35331
PBE0/6-311++G**	1.78977
B3LYP/6-311+G**	1.77346
^a B3LYP/6-311+G** con G2 para I	^a 2.7

^aDeterminado por Saiz y col. ^[13].

4.2.2. Reacción: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$

El cloro es el halógeno más abundante en la atmósfera, principalmente debido a los CFC (clorofluorocarbonos) y HCFC (hidroclorofluorocarbonos); sin embargo, el bromo, presente en menor concentración, tiene más alta reactividad pues los compuestos que se forman a partir de este elemento lo convierten en un catalizador más eficiente en la reducción de ozono atmosférico [20], [25], [26].

El bromuro de metilo (CH_3Br) es la fuente de bromo más importante en la atmósfera, producido tanto de manera natural como antropogénica, y tiene como principal oxidante al OH [57]. En el pasado el CH_3Br fue usado como fumigante y su producción anual era comparable a la emisión natural marina o incluso superior, pero su utilización se prohibió a partir del protocolo de Montreal, lo que ha disminuido su emisión antropogénica hasta aproximadamente la sexta parte de la emisión natural [1]. Nilsson y col., 2013 [58] sugieren que la reacción entre CH_3Br y el OH es aproximadamente 25 % más rápida que la aceptada hasta el 2010 [26].

El principal impacto que esto sugiere es una reducción del tiempo de vida del CH_3Br de 1.1años a 0.8años, que da lugar a un desbalance entre las fuentes de CH_3Br y los productos de destino. Esto no se debe a una sobre estimación de los productos de destino, sino a que existen fuentes no consideradas de CH_3Br . [59], [60]

Al reaccionar CH_3Br con OH se forma el complejo estable $(\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH})^*$ que posteriormente pasa a través de un estado de transición para formar otro complejo estable $(\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O})^*$. Finalmente este complejo se desdobra para formar los productos de reacción. En la tabla 6 se muestran los valores energéticos obtenidos para los compuestos involucrados en esta reacción. En la tabla 7 se muestra la entalpia y energías relativas (a los valores de reactantes) usadas para la construcción de la PES de reacción que se muestra en la figura 9.

Tabla 6: Valores energéticos de las especies involucradas en la reacción $CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$, calculadas a nivel M06-2x/6-311++G(2d,p). E_0 : energía a 0K; E_{298} , H_{298} y G_{298} : energía, entalpía y energía libre de Gibbs a T=298.15K. Todas en Hartree (Ha).

	E_0	E_{298}	G_{298}	H_{298}
CH_3Br	-2614.028481	-2614.025408	-2614.052324	-2614.024464
OH	-75.717992	-75.715631	-75.734913	-75.714687
H_2O	-76.399267	-76.396431	-76.416901	-76.395487
CH_2Br	-2613.373165	-2613.369765	-2613.398497	-2613.368821
MIN_1	-2689.752056	-2689.745968	-2689.783129	-2689.745024
TS	-2689.741645	-2689.7367	-2689.771323	-2689.735756
MIN_2	-2689.773663	-2689.7667	-2689.8061	-2689.765756

Tabla 7: Entalpía y energías relativas (en kJ/mol) de la reacción estudiada a nivel M06-2x/6-311++G**. Nivel de referencia = entalpía y energías de los reactantes $CH_3Br + OH$. Entre paréntesis, valores en kcal/mol.

Especies	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}
Mínimo 1: complejo ($CH_3Br + OH$)*	-14.7 (-3.5)	-12.9 (-3.1)	10.8 (2.6)	-15.4 (-3.7)
TS	12.7 (3.0)	11.4 (2.7)	41.8 (10.0)	8.9 (2.1)
Mínimo 2: complejo ($CH_2Br + H_2O$)*	-71.4 (-17.1)	-67.4 (-16.1)	-49.5 (-11.8)	-69.8 (-16.7)
$CH_2Br + H_2O$	-68.2 (-16.3)	-66.0 (-15.8)	-73.9 (-17.7)	-66.0 (-15.8)

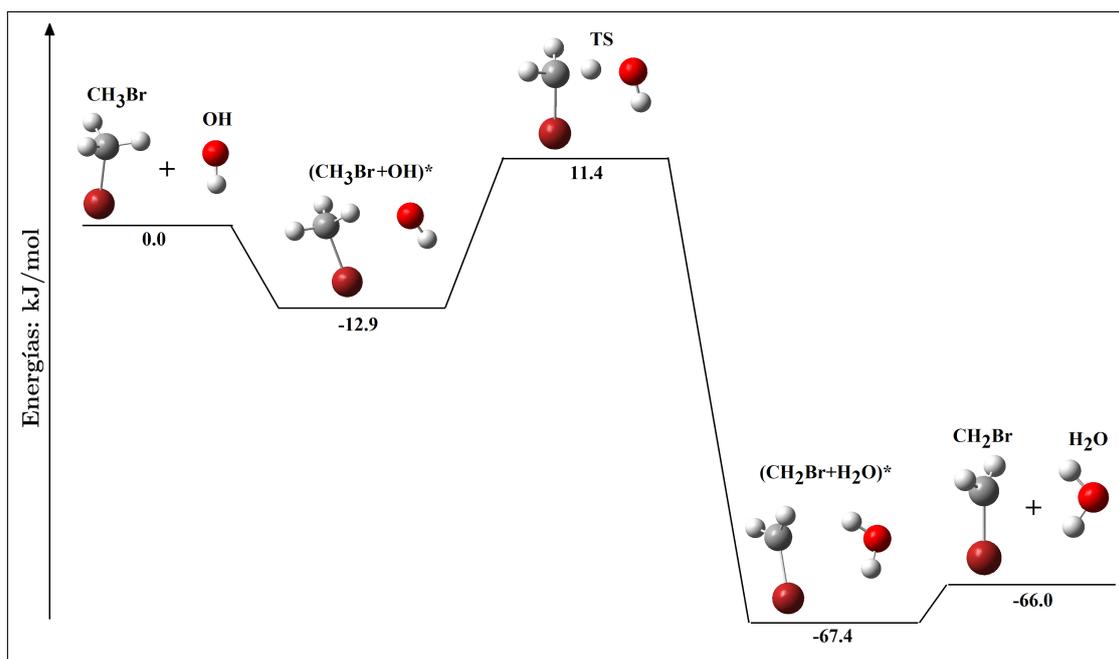


Figura 9: Perfil de energía potencial (en kJ/mol), construida a partir de los valores ΔE_{298} de la tabla 7, a nivel M06-2x/6-311++G(2d,p).

El coeficiente de velocidad “ k_2 ” de la reacción estudiada ha sido determinado mediante técnicas experimentales y computacionales, por distintos autores. En la tabla 8 se comparan los valores de “ k_2 ” encontrados por estos autores y sus respectivos rangos de temperatura.

El valor de la constante k_2 que hemos calculado considera una concentración relativa ($[OH]/[CH_3Br]$) de 10^6 :

$$k_2^{calc} = 5,50596 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4.2.1)$$

Este valor es entre 10% y 30% mayor que los últimos valores experimentales reportados por Nilsson y col. ^[58] (Ver tabla 8). Además, en la misma tabla se puede observar que este valor $k_2^{calc} = 5,50596 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es mayor que los valores teóricos calculados por Tzima y col. ^[61] y mayor que los valores experimentales menos recientes. Esto indica que nuestros cálculos están en el mismo orden de magnitud que los estudios anteriormente realizados, y que son más cercanos a los valores experimentales reportados por Nilsson y col. ^[58] que son los más recientes.

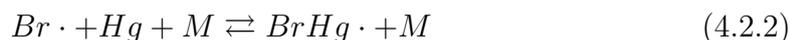
Tabla 8: Coeficientes de velocidad “ k_2 ” reportados en la literatura.

$k_2(298K) \times 10^{-14} \left(\frac{cm^3}{molec \cdot s}\right)$	Método		Rango de T (K)	Referencia
	Experimental	Computacional		
4.14 ± 0.43	FP-RF		244-350	Davis y col. 1976 [62]
2.96 ± 0.36	LP-LIF		233-379	Mellouki y col. 1992 [63]
3.27 ± 0.50	DF-EPR		248-390	Chichinin y col. 1994 [64]
2.9 ± 0.1	Evaluación de datos		240-300	Atkinson y col. 2006 [65]
0.818^b		MP2(full)/cc-pVTZ	298	
3.92^b		MP2(full)/cc-pVTZ con k_W^d	298	Tzima y col. 2006 [61]
0.63^b		CCSD(T,full)/cc-pVTZ //MP2(full)/cc-pVTZ	298	
3.02^b		CCSD(T,full)/cc-pVTZ //MP2(full)/cc-pVTZ con k_W^d	298	
3.0 ± 0.3^a	Evaluación de datos		200-300	Sander y col. 2011 [66]
4.9 ± 0.5^a	PR-KS		298-373	Nilsson y col. 2013 [58]
4.13 ± 0.63^a	RR		298	

^aFP-RF: Flash Photolysis. ^bLP-LIF: Laser Photolysis/Laser Induced Fluorescence. ^cDF-EPR: Discharge Flow/Electron Paramagnetic Resonance. ^dPR-KS: Pulse Radiolysis. ^eRR: Relative Rate. ^fCoeficiente de corrección de tunelaje Wigner $k_W(T)$, [61].

4.2.3. Reacción de BrHg con HOO y NO₂

Se ha descrito previamente la importancia de la química atmosférica del mercurio y del bromo. Se sabe que la producción de compuestos bromados se asocia a los episodios anómalos de reducción de ozono (ODE) [25], [26] y a los episodios de reducción de mercurio (AMDE) [20]. El mercurio en estado oxidado es mucho más fácil de depositar por su mayor solubilidad [67], [68], y el mecanismo iniciador de oxidación de Hg^0 por acción del bromo se presenta como físicamente más adecuado [38], por encima de la acción oxidativa del OH y O_3 , otrora considerados los principales oxidantes del mercurio [36], [37]. Este mecanismo iniciador de oxidación por bromo comienza con la formación de $BrHg$:



La tasa de formación y descomposición de $BrHg$ es importante ya que determina el tiempo de vida de Hg^0 . La figura 10 muestra el perfil de energía sobre la coordenada de reacción (distancia interatómica). Para calcular los coeficientes de velocidad se ha usado nitrógeno como gas de activación ($M = N_2$), considerando una energía de transferencia promedio por interacción intermolecular, $\langle \Delta E \rangle_{down}$, de $300 cm^{-1}$.

En la tabla 9 se comparan los coeficientes de tasa de reacción directa “ k_d ” y de tasa de reacción inversa “ k_i ” para la reacción entre mercurio y bromo. Podemos observar que nuestros cálculos usando MESMER con datos computacionales a nivel M06 son bastante cercanos a los valores obtenidos y corregidos, a nivel *ab-initio* CCSD(T), por Goodsite y col. [31], [32], que para el rango de 200K-300K están dados por:

- $k_d (Hg + Br \xrightarrow{k_d} HgBr, 200-300K) = 3,7 \times 10^{-13} \left(\frac{T}{298K}\right)^{-2,76} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$
- $k_i (HgBr \xrightarrow{k_i} Hg + Br, 200-300K) = 4,0 \times 10^9 \exp\left(-\frac{7292}{T}\right) s^{-1}$

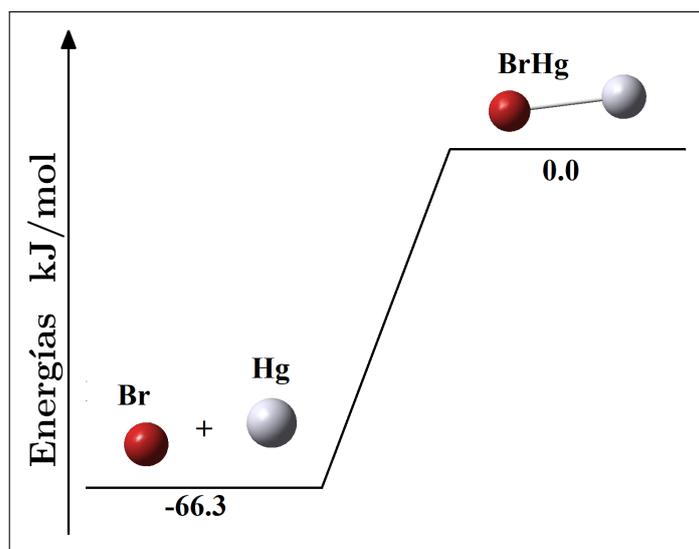


Figura 10: Diagrama de energía potencial para la reacción $Br \cdot + Hg + N_2 \rightleftharpoons BrHg \cdot + N_2$ (en kJ/mol).

Tabla 9: Coeficientes de tasa de reacción directa “ k_d ” (s^{-1}) e inversa “ k_i ” ($cm^3 molec^{-1} s^{-1}$) para $T=298K$ y $P=1atm$.

Asociación	Disociación
$k_d^{calc} \times 10^{-13}$	$k_i^{calc} \times 10^{-2}$
3.2241	10.1524
3.7 ^a	9.4 ^a

^aValores obtenidos por Goodsite y col. [31], [32]

El coeficiente k_d^{calc} es menor que el determinada por Goodsite y col. [32] en aproximadamente un 13 %, mientras que k_i^{calc} es mayor en aproximadamente un 7 % que el correspondiente a la misma referencia.

Cálculos computacionales para determinar las constantes de velocidad de la reacción entre el radical $BrHg$ y los radicales NO_2 y HOO , de gran abundancia en la atmósfera, fueron realizados recientemente. Dibble y col. 2017 [69] han caracterizado los perfiles de energía de las reacciones en mención con métodos *ab-initio* CASPT2 y RHF-CCSDT. Un canal de reacción no identificado previamente para la reacción $BrHg + NO_2$ compite con la formación de *syn* - $BrHgONO$ para formar $Hg + BrNO_2$ (Fig. 11b), reacción que reduce el estado de oxidación del mercurio de Hg^I

a Hg^0 , disminuyendo la oxidación atmosférica de Hg^0 , sin embargo, el coeficiente de velocidad para este canal de reacción no está aún bien establecido y no hay datos experimentales disponibles hasta el momento ^[69].

La tabla 10 muestra los valores energéticos que hemos obtenido para las especies involucradas en la formación de $BrHgOOH$ y $BrHgNO_2$, a nivel M06 con base 6-311++G(2d,p) para átomos livianos y el pseudopotencial def2-QZVPP para Hg. En las tablas 11 y 12 se encuentran las energías y entalpías relativas de las reacciones en estudio. Las energías relativas ΔE_{298} mostradas en las figuras 12 y 13 representan los caminos de reacción más probables de los diagramas de energías descritos en la figura 11. Comparando las energías potenciales, observamos que tenemos valores muy cercanos. Por ejemplo, se ha obtenido -38.4kcal/mol para $BrHgOOH$ (-40.0kcal/mol por Goodsite y col. ^[32]). Comparando las energías ΔE_{298} descritas en la figura 11b con los de la figura 13, notamos que la diferencia está entre 0.3kcal/mol ($BrHgNO_2$) y 3.8kcal/mol (*anti* - $BrHgONO$).

La tabla 13 muestra los valores de los coeficientes de velocidad " k_3 " y " k_4 ": k_3 para la reacción entre $BrHg$ y HOO , y k_4 para la reacción entre $BrHg$ y NO_2 . Estos coeficientes calculados a nivel M06 se comparan en la misma tabla con los valores obtenidos por Dibble y col. ^[69] a nivel *ab-initio*/DFT usando la base AVTZ (Energías refinadas a nivel CASPT2 o RCCSDT y frecuencias vibracionales calculadas a nivel PBE0).

Ambos coeficientes de velocidad (k_3 y k_4) calculados son aproximadamente entre un 14 % a 15 % menores que los correspondientes valores obtenido por Dibble.

Tabla 10: Entalpia y energías (en Hartrees) calculadas a nivel M06, con bases 6-311++G(2d,p) para H, O y Br, y def2-QZVPP para Hg. E_0 : energía total a 0K. E_{298} : energía total, G_{298} : energía libre de Gibbs y H_{298} : Entalpía, todas a 298.15K.

Especies	E_0	E_{298}	G_{298}	H_{298}
<i>HOO</i>	-150.856315	-150.853461	-150.878465	-150.852517
<i>BrHg</i>	-2727.848151	-2727.845121	-2727.875502	-2727.844177
<i>NO₂</i>	-205.018522	-205.015597	-205.042508	-205.014653
<i>HgBr + HOO</i>	-2878.704466	-2878.698582	-2878.753967	-2878.696694
<i>BrHg + NO₂</i>	-2932.866673	-2932.860718	-2932.91801	-2932.85883
<i>HgBrOOH</i>	-2878.765805	-2878.759701	-2878.799029	-2878.758757
Mínimo 1: <i>BrHgNO₂</i>	-2932.920582	-2932.91429	-2932.954082	-2932.913346
Mínimo 2: <i>anti - BrHgONO</i>	-2932.919118	-2932.912483	-2932.953573	-2932.911539
Mínimo 3: <i>syn - BrHgONO</i>	-2932.934282	-2932.927859	-2932.968607	-2932.926915
<i>TS1</i> (<i>Min1</i> \rightarrow <i>Min2</i>)	-2932.899847	-2932.893829	-2932.933678	-2932.892885
<i>TS2</i> (<i>Min2</i> \rightarrow <i>Min3</i>)	-2932.907632	-2932.90166	-2932.941551	-2932.900716

Tabla 11: Entalpia y energías relativas en kJ/mol (entre paréntesis, kcal/mol) para la reacción $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$ calculados a nivel M06. Nivel de referencia = entalpia y energía de los reactantes.

Especie	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}
$BrHg + HOO$	0	0	0	0
$BrHgOOH$	-161.0 (-38.5)	-160.5 (-38.4)	-118.3 (-28.3)	-162.9 (-38.9)

Tabla 12: Entalpia y energías relativas en kJ/mol (entre paréntesis, kcal/mol) para la reacción $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgONO$ calculados a nivel M06. Nivel de referencia = entalpia y energía de los reactantes.

Especie	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}
$BrHgNO_2$	-141.5 (-33.8)	-140.7 (-33.6)	-94.7 (-22.6)	-143.1 (-34.2)
$TS1$	-87.1 (-20.8)	-86.9 (-20.8)	-41.1 (-9.8)	-89.4 (-21.4)
$anti - BrHgONO$	-137.7 (-32.9)	-135.9 (-32.5)	-93.4 (-22.3)	-138.4 (-33.1)
$TS2$	-123.2 (-29.4)	-107.5 (-25.7)	-61.8 (-14.8)	-110.0 (-26.3)
$syn - BrHgONO$	-193.1 (-46.2)	-176.3 (-42.1)	-283.3 (-67.7)	-178.8 (-42.7)

Tabla 13: Coeficientes de velocidad de reacción: “ k_3 ” para $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$ y “ k_4 ” para $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgONO$ determinadas a T=298K y P=1atm. Ambos en unidades de $cm^3molec^{-1}s^{-1}$.

$k_3 \times 10^{-11}$	$k_4 \times 10^{-11}$	Método
6.19175	10.0123	M06/6-311++G(2d,p)
6.99 ^b	11.8 ^b	CASPT2/AVTZ//PBE0/AVTZ ^b y RCCSDT/AVTZ//PBE0/AVTZ ^b

^bValores obtenidos por Dibble y col. [69].

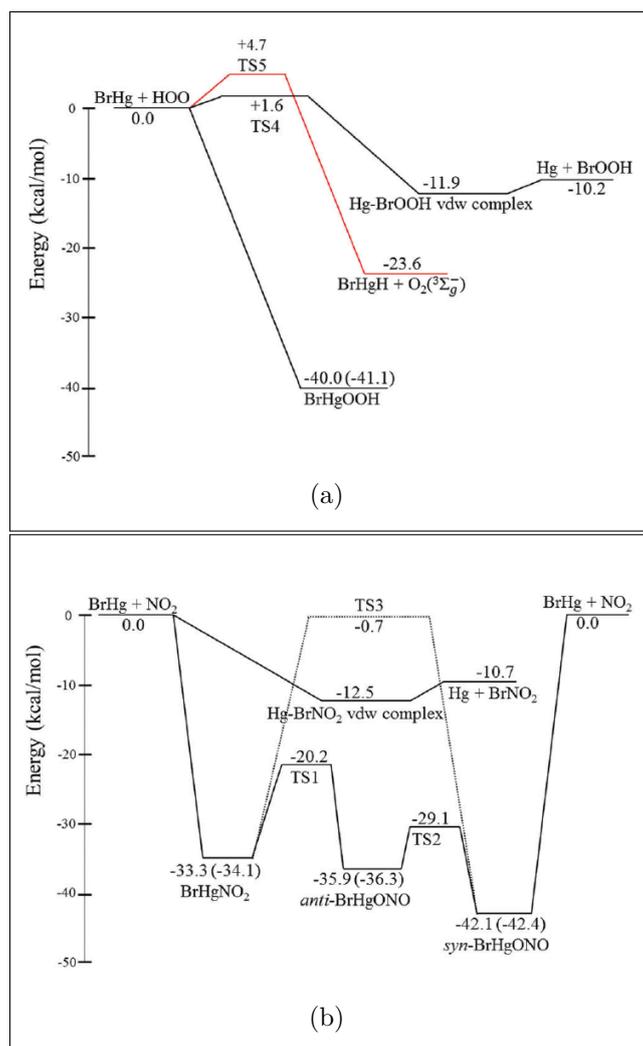


Figura 11: Perfiles de energía potencial para las reacciones a) $BrHg + HOO$ y b) $BrHg + NO_2$ (en kcal/mol) determinados a nivel CCSD(T)//PBE0/AVTZ, [69].

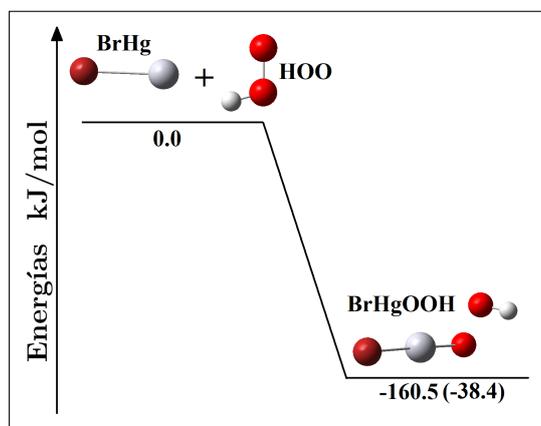


Figura 12: Perfil de energía potencial ΔE_{298} en kJ/mol (entre paréntesis, kcal/mol) del camino más probable para la reacción entre $BrHg$ y HOO obtenida a nivel M06.

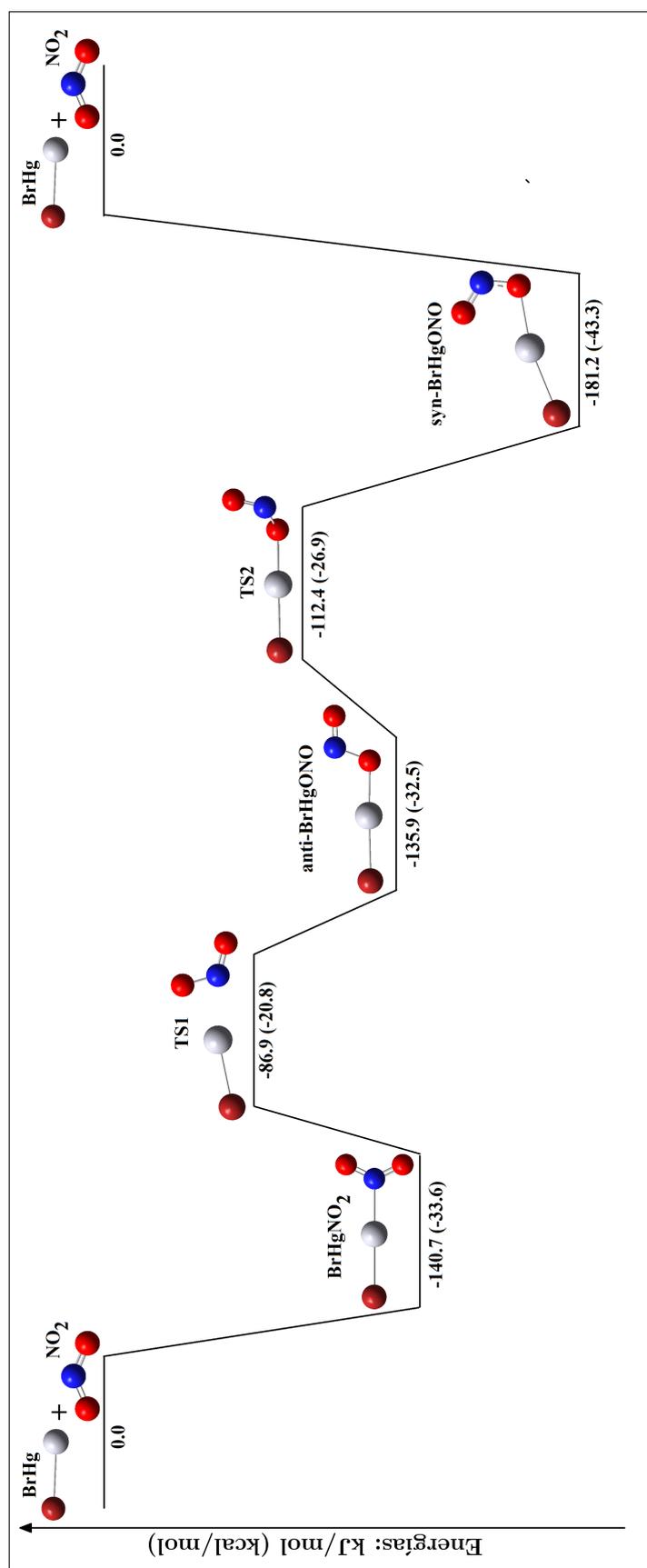


Figura 13: Perfiles de energía potencial ΔE_{298} en kJ/mol (entre paréntesis, kcal/mol) del camino de reacción más probable para la reacción entre BrHg y NO_2 obtenida a nivel M06.

CONCLUSIONES

En el desarrollo del presente trabajo se ha conseguido estudiar teóricamente las siguientes cinco reacciones: $HOI + NO_3 \rightleftharpoons HNO_3 + IO$, $CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$, $Hg + Br \rightleftharpoons BrHg$, $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$ y $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgNO_2$. Las geometrías moleculares fueron optimizadas con *Gaussian09* a nivel MP2/6-311++G(2d,p), mientras que las frecuencias vibracionales y energías se obtuvieron a nivel DFT, usando los funcionales M05-2x, M06-2x, M06, PBE0 y B3LYP (dependiendo de la reacción), considerando los pseudopotenciales aug-cc-pVTZ-PP^[3] para I y def2-QZVPP^[4] para Hg. Para cada sistema en reacción se construyó el perfil de energía potencial del camino de reacción más probable que era de nuestro particular interés. Los parámetros estructurales y termodinámicos (frecuencias vibracionales, constantes rotacionales, energías, etc.) obtenidos de los cálculos a diferente nivel fueron requeridos para determinar los coeficientes de velocidad de reacción con MESMER.

El coeficiente de velocidad “ k_1 ” de la reacción $HOI + NO_3 \rightarrow HNO_3 + IO$ se calculó con cuatro niveles diferentes: B3LYP, PBE0, M05-2X y M06-2X. Todos los valores de k_1 obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud pero con valores diferentes. Por un lado, los “ k_1 ” calculados a nivel B3LYP ($k_1^{calc} = 1.77346 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y PBE0 ($k_1^{calc} = 1.78977 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) son menores que el valor obtenido por Saiz y col., 2016^[13] ($k_1^{teor} \sim 2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en un 30 %, mientras que los respectivos valores obtenidos a nivel M05-2X ($k_1^{calc} = 7.73665 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y M06-2X ($k_1^{calc} = 8.35331 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) presentan un valor hasta 3 veces mayor que el de la referencia, tal como se muestra en la tabla 5. En la tabla 2 se puede observar que todas las frecuencias y constan-

tes rotacionales calculadas a diferente nivel, son numéricamente próximos, lo cual sugiere que los k_1 de mayor valor que hemos calculado se deben principalmente a la diferencia de las energías de las especies involucradas (Figura 8), además esta variación también puede deberse a los valores de algunos parámetros usados en el modelo de transferencia de energía que se tomaron de la literatura disponible ya que no se pueden determinar con los programas utilizados. Por otro lado, cabe destacar que la reacción en cuestión es una propuesta teórica de Saiz y col. ^[13], lo cual significa que $k_1^{teor} \sim 2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ no necesariamente es un valor definitivo, por lo que nuestros cálculos de k_1 podrán ser contrastados en cuanto se tengan resultados experimentales disponibles.

Para la reacción $CH_3Br + OH \longrightarrow CH_2Br + H_2O$, el coeficiente “ k_2 ” obtenido a nivel M06-2X ($k_2^{calc} = 5,50596 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) presenta una diferencia variable respecto a los valores encontrados en la bibliografía. Comparado con los valores experimentales más recientes determinados por Nilsson y col., 2013 ^[58] ($k_2^{exp1} = 4,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_2^{exp2} = 4,13 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es 10 % y 30 % mayor, respectivamente. Respecto a los valores determinados por otros autores en años menos recientes, la variación porcentual es aún mayor, como se observa en la tabla 8. Los valores de k_2 teóricos más recientes fueron propuestos por Tzima y col., 2006 ^[61] pero son considerablemente menores que los de la referencia antes mencionada que precisamente cuestiona la validez del valor de k_2 aceptado hasta el año 2010 ^[26], debido a la variación de emisión de CH_3Br a lo largo de los años a partir del protocolo de Montreal que prohibió el uso de pesticidas y por la existencia de nuevas fuentes de emisión de dicho compuesto ^[59], lo que sugiere que la concentración relativa de CH_3Br respecto al OH puede variar significativamente con los años. Esto significa que se debe determinar el valor de k_2 cada cierto tiempo, por lo que también en este caso se requieren resultados experimentales para establecer la precisión del valor de k_2 calculado.

Para la reacción que inicia la oxidación del mercurio ($HgBr \rightleftharpoons Hg + Br$), los valores obtenidos a nivel M06: $k_d = 10,1524 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $k_i = 3,2241 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ están próximos a los valores de Goodsite y col., 2012 ^{[31], [32]}: $k_d^{teor} = 9,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

y $k_i^{teor} = 3,7 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. La variación de estos coeficientes es del 13% para k_d y del 7% para k_i , por lo que se ajustan bastante bien al modelo teórico descrito por el autor mencionado. Por otro lado, los coeficientes $k_3^{calc} = 6,19175 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ y $k_4^{calc} = 10,0123 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ calculados a nivel M06 para las reacciones $BrHg + HOO \rightarrow BrHgOOH$ y $BrHg + NO_2 \rightarrow BrHgNO_2$, son respectivamente un 14% a 15% menores que los valores de Dibble y col., 2017^[69]: $k_3^{teor} = 6,99 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ y $k_4^{teor} = 11,8 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$. Esto indica que los valores calculados se encuentran en buena aproximación a los propuestos en esta referencia. Cabe mencionar que el coeficiente k_3 corresponde a una reacción de asociación (Figura 12), mientras que k_4 corresponde a una reacción de asociación y posterior isomerización doble, cuyo producto final es *syn-BrHgONO* (Figura 13). Estas reacciones aún no han sido determinadas experimentalmente, por lo tanto, de corroborarse el valor de los coeficientes k_3 y k_4 de Dibble y col., 2017^[69], nuestros cálculos representarán también un valor razonable determinado a diferente nivel de cálculo que el de la referencia previa. La ausencia de resultados experimentales indica indudablemente que la química del bromo y mercurio a nivel atmosférico no es un tema resuelto y dará lugar a futuras investigaciones.

Es importante señalar que el método *ab-initio* o DFT que se elige para los cálculos químico-cuánticos no necesariamente debe ser el más potente ya que este consume elevados recursos computacionales (en tiempo y máquina). En muchos casos es posible obtener resultados confiables con un bajo costo computacional. Si bien es posible usar Hamiltonianos relativísticos muy completos con un conjunto de bases extensas para todos los átomos, estos requieren una gran demanda de recursos informáticos para disminuir el tiempo de ejecución. Por este motivo, los métodos DFT no relativísticos son ampliamente usados porque no representan un costo computacional elevado, pero reproducen bien las frecuencias y constantes de rotación, abordando los efectos relativísticos con potenciales centrales efectivos (pseudopotenciales) para ajustar la función de onda de los electrones más internos de átomos pesados, como en nuestro caso para el mercurio y yodo.

El estudio de las reacciones de halógenos con otros contaminantes atmosféricos no es reciente, pero a pesar de esto, sigue siendo un área de gran interés debido a que no se conoce por completo el mecanismo de acción de muchos compuestos halogenados, e incluso, hay fuentes de estos que no han sido determinados [59]. Con este trabajo se buscó contrastar nuestros resultados con los estudios más recientes encontrados en la bibliografía (últimos 2 a 4 años), tanto teóricos como experimentales, en los que nos hemos apoyado para evaluar nuestra metodología basada en el uso de los programas *Gaussian09* y MESMER.

Los estudios más actuales apuntan a que es de suma importancia aumentar el conocimiento de los mecanismos de reacción de los compuestos halogenados no solamente en ambientes polares, una zona crítica por la presencia de los episodios de reducción de ozono (ODE) [26], [25] y los episodios de reducción de mercurio (AMDE) [20], [21], [22], [23], [24], sino también en toda la atmósfera terrestre, para motivar la creación de políticas para la protección del medio ambiente. En nuestro país no existen precedentes de este tipo de estudios y es importante que esta rama de investigación se fortalezca para que a futuro se pueda mejorar el conocimiento, mediante métodos teóricos y experimentales, de la composición de la atmósfera de nuestro país.

Bibliografía

- [1] HOLLOWAY, A.M. & WAYNE, R.P, “*Atmospheric Chemistry*”. R. S. C. Publishing, 2010. Caps. 3, 6 y 8.
- [2] YUGE JIAO & THEODORE S. DIBBLE (2015). “*Quality Structures, Vibrational Frequencies, and Thermochemistry of the Products of Reaction of BrHg. with NO₂, HO₂, ClO, BrO, and IO*”. *J. Phys. Chem. A*, 119: 10502-10510.
- [3] PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; GOLL, E.; STOLL, H.; DOLG, M. (2003). “*Systematically Convergent Basis Sets with Relativistic Pseudopotentials. II. Small-Core Pseudopotentials and Correlation Consistent Basis Sets for the Post-D Group 16-18 Elements*”. *J. Chem. Phys.*, 119: 11113.
- [4] XUEFEI XU & DONALD G. TRUHLAR (2012). “*Performance of Effective Core Potentials for Density Functional Calculations on 3d Transition Metals*”. *J. Chem. Theory Comput.*, 8 (1): 80-90.
- [5] YAN ZHAO, DONALD G. TRUHLAR (2008). “*The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*”. *Theor. Chem. Account*, 120: 215-241.
- [6] WILLIAM R. SIMPSON ET. AL (2015). “*Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts*”. *Chemical Reviews*, 115: 4035-4062.
- [7] R. BENNY GERBER ET. AL (2015). “*Computational Studies of Atmospherically-Relevant Chemical Reactions in Water Clusters and on Liquid Water and Ice Surfaces*”. *Acc. Chem. Res.*, 48 : 399-406.
- [8] SAIZ-LOPEZ, A. & PLANE, J. M. C. (2004). “*Novel iodine chemistry in the marine boundary layer*”. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L04112: 1-4.
- [9] O'DOWD, C. D.; JIMENEZ, J. L.; BAHREINI, R.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.; HAMERI, K.; PIRJOLA, L.; KULMALA, M.; JENNINGS, S. J. & HOFFMANN, T. (2002). “*Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions*”. *Nature*, 417: 632-636.
- [10] CARPENTER, L. J. ET. AL (2013). “*Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine*”. *Nat. Geosci.*, 6: 108-111.
- [11] READ., K. A. ET. AL (2008). “*Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean*”. *Nature*, 453: 1232-1235.

- [12] MAHAJAN, A. S. ET. AL (2010). “*Measurement and modelling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean*”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 4611-4624.
- [13] ALFONSO SAIZ-LOPEZ ET. AL (2016). “*Iodine chemistry after dark*”. *Atmos. Chem. Phys. Discuss* 1-39.
- [14] ALLAN, B. J.; MCFIGGANS, G.; PLANE, J. M. C.; COE, H. & MCFADYEN, G. G. (2000). “*The nitrate radical in the remote marine boundary layer*”. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105: 24191-24204.
- [15] DEEDS, D. A. ET AL. (2015). “*Development of a particle-trap preconcentration-soft ionization mass spectrometric technique for the quantification of mercury halides in air*”. *Analytical Chemistry* 87: 5109-5116.
- [16] ERNEST, C. T., DONOHUE, D., BAUER, D., SCHURE, A. T. & HYNES, A. J. (2014). “*Programmable thermal dissociation of reactive gaseous mercury, a potential approach to chemical speciation: Results from a field study*”. *Atmosphere*, 5 (3): 575-596.
- [17] LOCKHART, W. L.; WILKINSON, P.; BILLECK, B. N.; DANELL, R. A.; HUNT, R. V.; BRUNSKILL, G. J.; DELARONDE, J.; ST LOUIS, V. (1998). “*Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores*”. *Biogeochemistry*, 40: 163-173.
- [18] WAGEMANN, R.; INNES, S.; RICHARD, P. R. (1996). “*Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic*”. *Sci. Total Environ.*, 186 (1-2): 41-66.
- [19] WHEATLEY, B.; WHEATLEY, M. A. (2000). “*Methylmercury and the health of indigenous peoples: a risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy*”. *Sci. Total Environ.*, 259: 23.
- [20] SCHROEDER, W. H. ET. AL (1998). “*Arctic springtime depletion of mercury*”. *Nature*, 394: 331-332.
- [21] EBINGHAUS, R.; KOCK, H. H.; TEMME, C.; EINAX, J. W.; LOWE, A. G.; RICHTER, A.; BURROWS, J. P.; SCHROEDER, W. H. (2002). “*Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury*”. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1238.
- [22] TEMME, C.; EINAX, J. W.; EBINGHAUS, R.; SCHROEDER, W. H. (2003). “*Measurements of Atmospheric Mercury Species at a Coastal Site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during Polar Summer*”. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 22.
- [23] SKOV, H.; CHRISTENSEN, J. H.; GOODSITE, M. E.; HEIDAM, N. Z.; JENSEN, B.; WAHLIN, P.; GEERNAERT, G. (2004). “*Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic*”. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2373.
- [24] BERG, T.; BARTNICKI, J.; MUNTHE, J.; LATTILA, H.; HREHORUK, J.; MAZUR, A. (2001). “*Atmospheric mercury species in the European Arctic, measurements and modelling*”. *Atmos. Environ.*, 35: 2569-2582.

- [25] BARRIE, L. A.; BOTTENHEIM, J. W.; SCHNELL, R. C.; CRUTZEN, P. J.; RASMUSSEN, R. A. (1988). “Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere”. *Nature*, 334: 138-141.
- [26] WMO (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION). “*Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52*”, 516pp, Geneva, Switzerland, 2011.
- [27] ZHUANGJIE LI; GILL-RAN JEONG (2001). “Ab initio study for reactions of BrO with BrO, OBrO, and Br₂O₂”. *Chem. Phys. Lett.*, 340: 194-204.
- [28] BENJAMIN C. SHEPLER; NIKOLAI B. BALABANOV, & KIRK A. PETERSON (2005). “Ab initio thermochemistry involving heavy atoms: an investigation of the reactions Hg + IX (X = I, Br, Cl, O)”. *J. Phys. Chem. A*, 109: 10363-10372.
- [29] DEANNA L. DONOHUE, DIETER BAUER, BRANDI COSSAIRT & ANTHONY J. HYNES (2006). “Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients for the Reaction of Hg with Br and the Reaction of Br with Br: A Pulsed Laser Photolysis-Pulsed Laser Induced Fluorescence Study”. *J. Phys. Chem. A*, 110: 6623-6632.
- [30] WILCOX, J. & OKANO, T. (2011). “Ab initio-based mercury oxidation kinetics via bromine at postcombustion flue gas conditions”. *Energy & Fuels*, 25: 1348-1356.
- [31] M. E. GOODSITE, J. M. C. PLANE, H. SKOV (2004). “A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the Troposphere”. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (6): 1772 - 1776.
- [32] M. E. GOODSITE, J. M. C. PLANE, H. SKOV (2012). “Correction to A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the Troposphere”. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (9): 5262 - 5262.
- [33] HANNAH M. HOROWITZ ET. AL (2017). “A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: implications for the global mercury budget”. *Atmos. chem. Phys.*, 17: 6353-6371.
- [34] BERGAN, T. & RODHE, H. (2001). “Oxidation of elemental mercury in the atmosphere; constraints imposed by global scale modelling”. *J. Atmos. Chem.*, 40: 191-212.
- [35] DASTOOR, A. P. & LAROCQUE, Y. (2004). “Global circulation of atmospheric mercury: a modelling study”. *Atmos. Environ.*, 38: 147-161.
- [36] SELIN ET. AL (2007). “Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations”. *J. Geophys. Res.-Atmos.*
- [37] DE SIMONE, F., GENCARELLI, C. N., HEDGECOCK, I. M. & PIRRONE, M. (2014). “Global atmospheric cycle of mercury: a model study on the impact of oxidation mechanisms”. *Environ. Sci Pollut R*, 21: 4110-4123.
- [38] JONES, C. ET. AL (2016). “Detection and quantification of gas-phase oxidized mercury compounds by GC/MS”. *Atmos. Meas. Tech.*, 9: 2195-2205.
- [39] BUNKER, D. L., “*Theory of elementary gas reaction rates*”. Pergamon-Oxford, 1966: p. 54.

- [40] BUNKER, D. L. & PATTENGILL, M. (1968). “*Monte Carlo Calculations. VI. A Re-evaluation of the RRKM Theory of Unimolecular Reaction Rates*”. *J. Chem. Phys.*, 48: 772.
- [41] HOLBROOK, KENNETH A.; PILLING, MICHAEL J.; ROBERTSON, STRUAN H., “*Unimolecular Reactions, Second Edition*”. John Wiley & Sons, Inc., Great Britain, 1996.
- [42] DAVID R. GLOWACKI ET. AL (2012). “*MESMER: An Open-Source Master Equation Solver for Multi-Energy Well Reactions*”. *Journal of Physical Chemistry A* (1): 9545 - 9560.
- [43] PURVIS, G. D. I.; BARTLETT, R. J. (1982). “*A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples*”. *J. Chem. Phys.*, 76: 1910.
- [44] WATTS, J. D.; GAUSS, J.; BARTLETT, R. J. (1993). “*Coupled-Cluster Methods with Non-Iterative Triple Excitations for Restricted Open-shell Hartree-Fock and Other General Single Determinant Reference Functions. Energies and Analytical Gradients*”. *J. Chem. Phys.*, 76: 8718.
- [45] KOHN, W. & SHAM, L. J. (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev.* 140: A1133-A1138.
- [46] HOHENBERG, P. C. & KOHN, W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev.* 136: B864-B871.
- [47] BECKE, A. D. (1993). “*Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*”. *J. Chem. Phys.*, 98: 5648-5652.
- [48] LEE C, YANG W, PARR R (1988). “*Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*”. *Phys. Rev. B*, 37: 785-789.
- [49] BECKE, A. D. (1988). “*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*”. *Phys. Rev. A*, 38: 3098-3100.
- [50] XIN XU & WILLIAM A. GODDARD III (2004). “*The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties*”. *PNAS*, 101 (9): 2673-2677.
- [51] GRIMME S. (2006). “*Semiempirical hybrid functional with perturbative second-order correlation*”. *J. Chem. Phys.*, 124 (3): 034108-034124.
- [52] FRISCH, M. J. ET. AL (2010). “*Gaussian 09, Revision B.01.* ” *Gaussian Inc., Wallingford.*
- [53] ROBERTSON, S. H.; GLOWACKI, D. R.; LIANG, C. H.; MORLEY, C.; SHANNON, R.; BLITZ, M. & PILLING, M. J. (2009). “*MESMER (Master Equation Solver for Multi-Energy Well Reactions): An object oriented C++ program for carrying out ME calculations and eigenvalue-eigenvector analysis on arbitrary multiple well systems*”. Disponible en <<https://sourceforge.net/projects/mesmer/files/mesmer/4.1/>>, versión 4.1, ed. 2016.

- [54] JAN M. L. MARTIN (2016). *Basis Set Exchange. Base de Datos de funciones para cálculos de química computacional*. Consulta: 2018, recuperado de <<https://bse.pnl.gov/bse/portal>>
- [55] SCHUCHARDT K. L., DIDIER B. T., EISETHAGEN T., SUN L., GURUMOORTHY V., CHASE J., LI J., WINDUS T. L. (2007). “*Basis set exchange: a community database for computational sciences*”. *J. Chem. Inf. Model*, 47 (3): 1045-1052.
- [56] M. MERCED MONTERO-CAMPILLO; AL MOKHTAR LAMSABHI; OTILIA MÓ & MANUEL YÁÑEZ (2013). “*Alkyl mercury compounds: an assessment of DFT methods*”. *Theor. Chem. Acc.*, 132 (3): 1-8.
- [57] WARWICK, N.J., PYLE, J.A., SHALLCROSS, D.E. (2006). “*Global modelling of the atmospheric methyl bromide budget*”. *J. Atmos. Chem.*, 54: 6837-6842.
- [58] NILSSON, E.J.K.; JOELSSON, L.M.T.; HEIMDAL, J.; JOHNSON, M.S.; NIELSEN, O.J. (2013). “*Re-evaluation of the reaction rate coefficient of CH₃Br and OH with implications for the atmospheric budget of methyl bromide*”. *Atmos. Environ.*, 80: 70-74.
- [59] YVON-LEWIS, S.A., SALTZMAN, E.S., MONTZKA, S.A. (2009). “*Recent trends in atmospheric methyl bromide: analysis of post-Montreal protocol variability*”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 5963-5974.
- [60] THEODORE S. DIBBLE ET. AL (2014). “*Quantum Chemistry Guide to PTRMS Studies of As-Yet Undetected Products of the Bromine-Atom Initiated Oxidation of Gaseous Elemental Mercury*”. *JPCA*, 118: 7847-7854.
- [61] THEODORA D. TZIMA, KONSTANTINOS D. PAPAVALSILEIOU, DEMETRIOS K. PAPPAYANNIS, VASILIOS S. MELISSAS (2006). “*Theoretical kinetic study of the CH₃Br +OH atmospheric system*”. *Chemical Physics*, 324: 591-599.
- [62] DAVIS, D.D., MACHADO, G., CONAWAY, B., OH, Y., WATSON, R. (1976). “*Temperature-dependent kinetic study of reaction of OH with CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ y CH₃Br*”. *J. Chem. Phys.*, 65: 1268-1274.
- [63] MELLOUKI, A., TALUKDAR, R.K., SCHMOLTNER, A.M., GIERCZAK, T., MILLS, M.J., SOLOMON, S., RAVISHANKARA, A.R. (1992). “*Atmospheric lifetimes and ozone depletion potentials of methyl-bromide (CH₃Br) and dibromomethane (CH₂Br₂)*”. *Geo. Res. Lett.*, 19: 2059-2062.
- [64] CHICHININ, A., TETON, S., LEBRAS, G., POULET, G. (1994). “*Kinetic investigation of the OH+CH₃Br reaction between 298K and 390K*”. *J. Atmos. Chem.*, 18: 239-245.
- [65] ATKINSON, R. ET. AL (2006). “*Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II - gas phase reactions of organic species*”. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 3625-4055.
- [66] SANDER, S. P. ET. AL (2011). “*Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 17*”. *JPL Publication 10-6*. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.

- [67] LIN, C.J., PONGPRUEKSA, P., BULLOCK, O.R., LINDBERG, S.E., PEHKONEN, S.O., JANG, C., BRAVERMAN, T., HO, T.C. (2007). “*Scientific uncertainties in atmospheric mercury models II: sensitivity analysis in the CONUS Domain*”. *Atmos. Environ.* 41: 6544-6560.
- [68] HOLMES, C. D., JACOB, D. J., CORBITT, E. S., MAO, J., YANG, X., TALBOT, R., & SLEMR, F. (2010). “*Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms*”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 12037-12057.
- [69] YUGE JIAO & THEODORE S. DIBBLE (2017). “*First kinetic study of the atmospherically important reactions $BrHg \cdot + NO_2$ and $BrHg \cdot + HOO$* ”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19: 1826-1838.
- [70] LEVINE, IRA N., “*Química Cuántica, Quinta Edición*”. Pearson Educación, S. A., Madrid - España, 2001. Caps. 15 y 16.
- [71] BRANSDEN, B. H. & JOACHAIN, C. J., “*Physics of atoms and molecules, Second edition*”. Prentice Hall, 2003. Cap. 8: p. 382-400, 416-418.
- [72] SZABO, ATTILA & OSTLUND, NEIL S., *Modern Quantum Chemistry: introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. U.S.A., 1996. Cap. 2: pp. 39-55 y Cap. 3.
- [73] FIOLEAIS, C., NOGUEIRA, F. & MARQUES, M. (Eds.), “*A primer in Density Functional Theory*”. Springer-Verlag. Germany, 2003.
- [74] DAS, M. P. (s.f.) *Density Functional Theory: Many-body effects without tears*. En V. Kumar, O. K. Andersen and A. Mookerjee (eds.), *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* (pp. 01-20). Italy 1992: World Scientific Publishing.
- [75] THE OFFICIAL GAUSSIAN WEBSITE (2016). Gaussian 09 user’s reference. *Density Functional (DFT) Methods*. Consulta: 26 de Agosto del 2016, recuperado de <http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm>
- [76] DÁVALOS P., JUAN (Noviembre, 2016). *Curso: Aplicaciones de métodos computacionales (DFT, ab-initio) para determinar la estructura y reactividad de especies neutras e ionizadas* [Presentación de Beamer].

APÉNDICE

A. Método de Hartre-Fock (HF) [70], [71], [72]

El método HF es un caso particular del método variacional en que la función de prueba de N-electrones es un *Determinante de Slater* (4.2.6), cuyos espín-orbitales individuales $u_\lambda(q_l)$ serán autoconsistentemente optimizados. El Hamiltoniano de una molécula con M-núcleos y N-electrones (en u.a.) sin tomar en cuenta la interacción Espín-Orbita, la corrección relativista y otros efectos correccionales, es:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.2.3)$$

Donde, el primer término de la derecha corresponde a la energía cinética nuclear, el segundo es la interacción de Coulomb entre núcleos, el tercer término une la energía cinética electrónica y la energía potencial electrón-núcleo, y el último término que se conoce como correlación electrónica, es la interacción de Coulomb entre electrones. En forma resumida:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\alpha} + \hat{V}_{\alpha\alpha} + \hat{H}_{el} \quad (4.2.4)$$

Donde \hat{T}_{α} es la energía cinética de los núcleos y \hat{H}_{el} que se conoce como Hamiltoniano electrónico, involucra la energía potencial entre núcleos ya que el movimiento electrónico también está ligado a la posición relativa de estos:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.2.5)$$

Consideremos el siguiente determinante de Slater normalizado, formado por espín-orbitales individuales “ $u_\lambda(q_l)$ ” normalizados ($\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$):

$$\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=0}^{N!-1} (-1)^n \hat{P}_n u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N) \quad (4.2.6)$$

\hat{P}_n : Operador Permutación de “n” espín-orbitales individuales.

Aplicando el hamiltoniano electrónico a la función de prueba de Slater Φ_0 , se tendrá:

$$\hat{H}_{el} \Phi_0 = E_{el} \Phi_0 \quad (4.2.7)$$

Entonces, el valor medio de \hat{H}_{el} viene dado por:

$$\langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle = E_{el}[\Phi_0] \quad (4.2.8)$$

Separamos por conveniencia el hamiltoniano en dos términos que describan la interacción de un electrón individual con los núcleos y la interacción con los demás electrones:

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Donde:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=2}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad y \quad \hat{H}_2 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.2.9)$$

En base a operaciones básicas de permutación, se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle &= \sum_{\lambda=\alpha,\beta,\dots,\nu} \langle u_\lambda(q_i) | \hat{h}_i | u_\lambda(q_i) \rangle = \sum_{\lambda=\alpha,\beta,\dots,\nu} \varepsilon_\lambda \\ \langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle &= \sum_{\lambda,\mu=\alpha,\beta,\dots,\nu} \frac{1}{2} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \end{aligned}$$

Donde:

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle \quad , \quad K_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \rangle$$

El término $J_{\lambda\mu}$ se denomina integral de Coulomb y $K_{\lambda\mu}$ se conoce como integral de Intercambio. Reemplazando estos valores en (4.2.8), la energía total viene dada por:

$$E_{el}[\Phi_0] = \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda + \sum_{\lambda,\mu} \frac{1}{2} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \quad (4.2.10)$$

Dado que $E_{el}[\Phi_0]$ es una funcional, el siguiente paso es obtener los mejores espín-orbitales “ u_λ ” que definan la función de onda total $\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N)$ manteniendo su ortogonalidad. Definamos la Funcional:

$$F = E_{el}[\Phi_0] - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \xi_{\lambda\mu} (\langle u_\lambda | u_\mu \rangle - \delta_{\lambda\mu}) \quad (4.2.11)$$

Donde $\xi_{\lambda\mu}$ son los multiplicadores de Lagrange. Así, la condición de minimización corresponde a:

$$\delta F = 0$$

Por lo tanto de (4.2.11), usando (4.2.10):

$$\delta \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda + \delta \sum_{\lambda,\mu} \frac{1}{2} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \xi_{\lambda\mu} (\langle \delta u_\lambda | u_\mu \rangle + \langle u_\lambda | \delta u_\mu \rangle) = 0 \quad (4.2.12)$$

Definamos los Operadores de Coulomb (\mathbf{J}) y de Intercambio (\mathbf{K}):

$$\mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j)f_\lambda(q_i) = \langle u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu(q_j) \rangle f_\lambda(q_i) \quad y \quad \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j)f_\lambda(q_i) = \langle u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | f_\lambda(q_j) \rangle u_\mu(q_i)$$

Donde $f_\lambda(q_i)$ es una función arbitraria. Introduciendo estos operadores en (4.2.12) y desarrollando:

$$\sum_\lambda \left[\langle \delta u_\lambda(q_i) | \hat{\mathbf{h}}_i | u_\lambda(q_i) \rangle + \langle u_\lambda(q_i) | \hat{\mathbf{h}}_i | \delta u_\lambda(q_i) \rangle \right] + \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle \delta u_\lambda(q_i) | \mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j) | u_\lambda(q_i) \rangle \right] + \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle u_\lambda(q_i) | \mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j) | \delta u_\lambda(q_i) \rangle \right] - \sum_\lambda \sum_\mu \xi_{\lambda\mu} (\langle \delta u_\lambda | u_\mu \rangle + \langle u_\lambda | \delta u_\mu \rangle) = 0 \quad (4.2.13)$$

Agrupando términos semejantes y dado que los operadores son hermíticos, podemos escribirlos como:

$$\sum_\lambda \left[\langle \delta u_\lambda(q_i) | \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_\mu (\mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j)) | u_\lambda(q_i) \rangle - \sum_\mu \xi_{\lambda\mu} (\langle \delta u_\lambda | u_\mu \rangle) \right] + \sum_\lambda \left[\langle \delta u_\lambda(q_i) | \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_\mu (\mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j)) | u_\lambda^*(q_i) \rangle - \sum_\mu \xi_{\lambda\mu} (\langle \delta u_\lambda | u_\mu^* \rangle) \right] = 0 \quad (4.2.14)$$

Entonces necesariamente cada sumatoria debe ser nula, pero vemos que ambos sumandos son equivalentes de modo que esta expresión se reduce simplemente a:

$$\left[\hat{\mathbf{h}}_i + \sum_\mu (\mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j)) \right] u_\lambda(q_i) = \sum_\mu \xi_{\lambda\mu} u_\mu(q_i) \quad (4.2.15)$$

Es posible elegir una transformación unitaria ($\Phi' = \mathbf{U} \cdot \Phi$, con $\det \mathbf{U} = 1$) de la función onda de Slater de modo que la matriz de multiplicadores de Lagrange $\xi_{\lambda\mu}$ sea una matriz diagonal $\xi_\lambda \delta_{\lambda\mu}$; de esta manera la ecuación anterior se puede escribir así:

$$\hat{\mathbf{F}}_i u_\lambda(q_i) = \xi_\lambda u_\lambda(q_i) \quad , \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu \quad (4.2.16)$$

Donde $\hat{\mathbf{F}}_i$ es el operador de Hartree-Fock.

$$\hat{\mathbf{F}}_i = \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_\mu (\mathbf{J}_\mu(\mathbf{q}_j) - \mathbf{K}_\mu(\mathbf{q}_j))$$

Las ecuaciones (4.2.16) se conocen como ecuaciones de *Hartree-Fock*. Resolver este sistema puede parecer ideal pero hacerlo demandaría una enorme cantidad de tiempo y recursos computacionales sin ninguna justificación de obtener buenos resultados puesto que se sabe bien que el método HF parte de un modelo físico incorrecto. Por ese motivo no se usan funciones de Slater para el cálculo computacional, sino funciones aproximadas que en la práctica han demostrado que pueden dar resultados más que aceptables: **Funciones de base finita**.

Ecuaciones de Hartree-Fock Roothaan

Un desarrollo clave que hizo posible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares con gran precisión fue propuesto por Roothaan, que consiste en expandir los OM espaciales como combinaciones lineales de una serie de funciones monoeléctricas de base finita χ_s .

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

Sustituyendo esta expresión en (4.2.16) en vez del determinante de Slater Φ_0 , se tiene:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{\mathbf{F}}_i \chi_s = \xi_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

Multiplicando por la conjugada χ_r^* e integrando, se obtiene:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \xi_i S_{rs}) \quad , \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (4.2.17)$$

Donde $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{\mathbf{F}} | \chi_s \rangle$ y $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$. Vale decir que las “b” funciones de base no necesariamente son ortogonales. Las ecuaciones (4.2.17) forman un conjunto de “b” ecuaciones lineales en las incógnitas c_{si} ($s=1, 2, \dots, b$); de modo que se tiene:

$$\det(F_{rs} - \xi_i S_{rs}) = 0 \quad (4.2.18)$$

De esta ecuación secular se obtienen las energías orbitales ξ_i . Las ecuaciones 4.2.17 son resueltas en forma iterativa; ya que las integrales F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i (A través de las integrales de Coulomb e Intercambio), que a la vez dependen de los coeficientes c_{si} . Se procede hallando los elementos de matriz F_{rs} y S_{rs} a partir de los orbitales ϕ_i , luego se sustituyen en 4.2.18 para hallar el conjunto inicial ξ_i . Estos valores se reemplazan en 4.2.17 para obtener un conjunto mejorado de coeficientes c_{si} que nos otorgan un nuevo conjunto de OM; se vuelve a repetir el procedimiento con los nuevos OM en forma iterativa hasta ya no obtener una diferencia significativa entre 2 iteraciones consecutivas.

Las funciones de onda así determinadas describen muy bien los estados de capa cerrada (electrones apareados), de modo que se ajustan mejor a estados fundamentales. Estas funciones de onda SCF se denominan *funciones de onda Hartree-Fock Restringsida* **RHF**. Además existen funciones de onda SCF para estados de capa abierta, como las *funciones de onda Hartree Fock de capa abierta restringida* **ROHF** en las que los electrones apareados se incluyen en la misma función orbital espacial, mientras que los electrones desapareados se tratan a parte.

B. Teoría del funcional de la densidad (DFT) [73], [74]

Es un procedimiento variacional alternativo a solucionar la ecuación de Schrödinger, para minimizar la energía electrónica respecto a la densidad electrónica. La DFT reformula el problema bajo un criterio diferente al formalismo derivado de la teoría HF para calcular por ejemplo, la energía y distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda, aprovechando la ventaja de que la densidad es una magnitud más simple que la función de onda, de manera que el cálculo para sistemas mucho más complejos son accesibles. La función de onda de N electrones depende de $3N$ coordenadas, mientras que la densidad electrónica solo depende de N . El problema radica en que, salvo para los casos más simples, no se conoce en forma exacta el funcional que relaciona la densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que se ajustan a los valores reales.

Teoremas de Hohenberg y Kohn [46]

- Para el estado fundamental existe una relación biunívoca entre la densidad electrónica y el potencial externo, $v(r)$. Por lo que la densidad electrónica del estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.
- Existe una funcional $F[\rho]$ (funcional universal) que contiene la energía cinética $T[\rho]$ y la interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$, de modo que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza el funcional de la energía $E[\rho]$. El problema es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad y \quad F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.2.19)$$

Modelo de Kohn-Sham

En 1965, W. Kohn y L. J. Sham [45] encontraron una forma de aproximar el funcional universal $F[\rho]$. Se considera un sistema ficticio de electrones no interactuantes, lo que significa que el sistema se puede representar por un determinante de Slater Φ_0 (4.2.6). Así la energía cinética es la suma de energías cinéticas individuales:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \int u_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] u_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.2.20)$$

Y la densidad electrónica la suma de densidades orbitales:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2 \quad (4.2.21)$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn-Sham es la aproximación de la interacción de Coulomb electrón-electrón:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.2.22)$$

Por tanto, el funcional universal viene dada por:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.2.23)$$

El último término se conoce como interacción de intercambio y correlación. La ecuación real de un sistema interactuante no puede escribirse así sino cuando los orbitales son optimizados, sin embargo es una buena primera aproximación. Reemplazando en (4.2.19), se tiene:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (4.2.24)$$

Entonces, minimizar $E[\rho]$ respecto a “ ρ ” es equivalente a minimizar esta funcional respecto a los orbitales $u_i(\vec{r})$, es decir, encontrar los orbitales optimizados de Kohn-Sham que satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] u_i(\vec{r}) = \xi_i u_i(\vec{r}) \quad (4.2.25)$$

Donde, ξ_i son multiplicadores de Lagrange que aseguran la normalización. El potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$ incorpora tanto efectos de interacción electrón-electrón y potenciales externos de confinamiento (electrón-electrón y núcleo-núcleo). Formalmente se define como la derivada funcional:

$$v_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\rho] + v(\vec{r}) \quad (4.2.26)$$

En la práctica, se debe dar una aproximación para el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}[\rho]$, y consecuentemente (4.2.25) y (4.2.26) se resuelven autoconsistentemente. Este procedimiento es más simple que HF porque el potencial efectivo tiene carácter local.