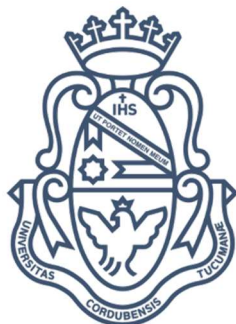


UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



Implicancias de las interacciones no covalentes
en la dinámica de colisiones entre el radical
OH y alcoholes

Autor: Lic. Federico J. Hernández

Director: Prof. Dr. Gustavo A. Pino

Co-directora: Prof. Dra. Juliana I. Palma

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en:

INFIQC

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Centro Láser de Ciencias Moleculares

UNC

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Gustavo A. Pino y la Co-dirección de la Prof. Dra. Juliana I. Palma, y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Prof. Dr. Gustavo A. Pino

Prof. Dra. Juliana I. Palma

Prof. Dr. Marcelo M. Mariscal

Prof. Dra. Alicia V. Veglia

Prof. Dra. Rosana Romano
(Evaluadora Externa)

Resumen

INFIQC

Departamento de Físicoquímica
Centro Láser de Ciencias Moleculares
UNC

Doctorado en Química

Implicancias de las interacciones no covalentes en la dinámica de colisiones entre el radical OH y alcoholes

Por Federico Hernández

El estudio del rol que presentan los complejos enlazados débilmente por interacciones de van der Waals (vdW) o por enlace de Hidrógeno (HB) involucrando al radical OH (tanto en su estado electrónico fundamental, $X^2\Pi$, como excitado, $A^2\Sigma^+$) ha resultado de gran interés debido al impacto que generan en la química atmosférica e interestelar y en el clima del planeta, y también porque su presencia afecta directamente a la dinámica de reacción entre las especies que constituyen el complejo. Es bien conocido que el radical OH es el encargado de la degradación de la mayoría de las especies en la atmósfera. Dentro de estas especies, se destacan los alcoholes alifáticos, fundamentalmente metanol y etanol, por su relativamente alta abundancia en la atmósfera. La cinética de reacción entre estos alcoholes y el OH($X^2\Pi$) ha sido estudiada y se observó un claro comportamiento no Arrhenius, el cual fue atribuido a la presencia de complejos pre-reactivos entre los alcoholes y el OH.

El objetivo central de este trabajo doctoral fue el de estudiar procesos físicos y químicos originados por colisiones entre el radical OH y alcoholes de distinto grado de complejidad, a fin de entender el rol que juegan las interacciones de vdW y HB en la dinámica de colisiones.

Para la obtención de datos cinéticos con respecto a la desactivación colisional del OH($A^2\Sigma^+$) con alcoholes, se montó y puso a punto la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser (LIF) y se estudió la desactivación vibracional y electrónica del mencionado radical con la serie de alcoholes metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol. Además, se determinó de manera directa la estructura de los complejos HB OH...CH₃OH, OH...H(D)₂O y OH(D₂O)₂ mediante el uso de la técnica de aislamiento en nanogotas de He (HENDI) acoplada a espectroscopía láser IR. Todos los resultados experimentales fueron interpretados con la ayuda de cálculos de estructura electrónica de los sistemas mencionados. Por último, se desarrolló un código capaz de producir superficies de energía potencial de sistemas poliatómicos, mediante el método de Interpolación de Shepard Modificado. Este código fue aplicado al estudio estructural del complejo OH...CH₃OH, mediante métodos cuánticos de dimensionalidad reducida.

ÍNDICE

Introducción General.....	1
1.1.Importancia de los agregados de van der Waals y de enlace de Hidrógeno en la química de la atmósfera	3
1.2.Importancia de los agregados de van der Waals y de enlace de Hidrógeno en la cinética y dinámica química en fase gaseosa.	9
1.3.Relevancia del <i>quenching</i> colisional entre el radical OH electrónicamente excitado y especies de interés atmosférico	12
1.4. Objetivos y organización de la tesis	15
1.5. Bibliografía.....	17
Estudio de la cinética de colisiones entre OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y alcoholes mediante Fotólisis Pulsada por Láser acoplada a Fluorescencia Inducida por Láser	21
2.1. Introducción	23
2.1.1 Teorías de <i>Quenching</i> electrónico.....	26
2.2. Fundamentos metodológicos.....	30
2.2.1. Generación de radical OH por Fotólisis Pulsada por Láser (<i>PLP</i>)	30
2.2.2. Fluorescencia Inducida por Láser: LIF	31
2.2.2.1. LIF: Principios básicos.....	31
2.2.2.2. LIF de Excitación	34
2.2.2.3. LIF de dispersión.....	35
2.2.2.4. Mediciones cinéticas aplicando LIF: determinación de las constantes de quenching del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$)	36
2.3. Sistema experimental empleado.....	40
2.3.1. Sistema <i>PLP-LIF</i>	40
2.3.1.1. Generación de HONO, ingreso y mezcla de los gases reactantes.....	40
2.3.1.2 Detección del OH por LIF.....	43
2.3.1.3 Detección de fotones	44
2.3.1.4 Láseres.....	45
2.3.1.5. La señal.....	46
2.3.1.6. Sincronización de los eventos	47

2.4. Metodología computacional	48
2.5. Resultados	52
2.5.1. Generación de radical OH a partir de la fotólisis de HONO a 355 nm y detección del mismo mediante LIF de Excitación	52
2.5.2. <i>Quenching</i> colisional del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$)	55
2.5.2.1. <i>Quenching</i> entre OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y la mezcla (HONO/H ₂ O)	56
2.5.2.2. <i>Quenching</i> colisional del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes	59
2.5.3. Resultados computacionales.....	64
2.6. Análisis y discusión	72
2.7. Conclusiones.....	85
2.8. Bibliografía.....	87
Anexo A.2.1. Breve descripción de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	90
Anexo A.2.2. Calibración de la presión en la cámara de PLP-LIF	94
Anexo A.2.3. Determinación del factor de amplificación de las lentes	95
Anexo A.2.4. Estructuras de equilibrio para los complejos OH...MeOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$	96
Estudio estructural de los complejos OH...CH₃OH, OH-H₂O y OH(D₂O)_n (n = 1-3) mediante espectroscopía IR en nanogotas de Helio	101
3.1. Introducción	103
3.2. Fundamentos metodológicos.....	106
3.2.1. Formación de nanogotas de He	106
3.2.2. Dopado de las nanogotas.....	109
3.2.3. Detección	112
3.2.4. Espectroscopía láser infrarroja.....	114
3.2.4.1. Espectroscopía pendular	115
3.2.4.2. Determinación de ángulos de momento de transición vibracional	117
3.3. Sistema experimental.....	121
3.4. Métodos computacionales.....	126
3.5. Resultados	126
3.5.1. Complejo OH...CH ₃ OH	126
3.5.1.1. Espectrometría de masas	126
3.5.1.2. Espectroscopía vibracional.....	129

3.5.1.3. Espectroscopía IR Stark	135
3.5.1.4. Cálculos de estructura y estabilidad	137
3.5.2. Complejos OH...H ₂ O y OH...(D ₂ O) ₁₋₃	140
3.5.2.1. Espectrometría de masas	140
3.5.2.2. Espectroscopía vibracional	143
3.5.2.3 Espectroscopía IR Stark de OH...H ₂ O y OH...(D ₂ O) ₁₋₂	147
3.5.2.4. Cálculos de estructura y estabilidad	154
3.6. Análisis y discusión	159
3.6.1. Complejo OH...CH ₃ OH	159
3.6.2. Complejos OH...(H ₂ O) y OH...(D ₂ O) ₁₋₃	162
3.7. Conclusiones.....	171
3.8. Bibliografía.....	174

Superficies de Energía Potencial de sistemas poliatómicos: Aplicación del método de interpolación de Shepard modificado

4.1. Introducción	183
4.2. Fundamentos Metodológicos.....	189
4.2.1. Método ISM: generalidades	189
4.2.2. Sistema de coordenadas	191
4.2.3. Expresión del gradiente y hessiano.....	198
4.2.4. Función peso “w _i ”	199
4.2.5. Desarrollo de un código para calcular SEPs por el método ISM	201
4.2.6. La vibración del radical OH en el complejo OH...CH ₃ OH	205
4.2.6.1. Modelos DR	206
4.2.6.2. SEP para el complejo OH...CH ₃ OH	209
4.2.6.3. Cálculos cuánticos	211
4.3. Resultados	213
4.4. Análisis y discusión	216
4.5. Conclusiones.....	219
4.6. Bibliografía	221
Anexo A.4.1. Determinación de fragmentos moleculares	222

Anexo A.4.2. Deducción de las ecuaciones de transformación del gradiente y hessiano en coordenadas Cartesianas a coordenadas internas locales.....	223
Anexo A.4.3. Transformación de coordenadas de Jacobi a hiperesféricas.....	226
Anexo A.4.4. Cálculo de las masas reducidas para los operadores energía cinética....	227
Conclusión General	229
Publicaciones	239



Capítulo 1
Introducción General



1. Introducción general

La presente introducción tiene como finalidad proveer el marco teórico general que justificó los objetivos de esta investigación. Dado que, la estructura de resultados del presente trabajo de tesis se encuentra dividida en tres partes, cada una de ellas cuenta con su correspondiente introducción, la cual contiene los antecedentes bibliográficos necesarios para sustentar el análisis y la discusión ulterior.

En lo que sigue, se repasa en una primera sección, la importancia que poseen los agregados o complejos de van der Waals (vdW) y de enlace de Hidrógeno (HB, acrónimo del inglés para *Hydrogen Bond*) en la química de la atmósfera terrestre y la interestelar. En la segunda sección se establece la relevancia que presentan los complejos en la dinámica de reacción en fase gaseosa. Por último, en la tercera sección se comenta la relevancia del estudio de la desactivación electrónica por colisiones del radical $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v' = 1)$ por especies de interés atmosférico.

1.1. Importancia de los agregados de van der Waals y de enlace de Hidrógeno en la química de la atmósfera

En las últimas décadas se centró gran atención en el estudio del impacto que producen en la fotoquímica de la atmósfera, los compuestos orgánicos presentes en la misma. Si bien el metano es por lejos el compuesto orgánico más abundante en la troposfera, al oxidarse de forma relativamente lenta en la misma (su tiempo de vida atmosférico es de 12 años) no contribuye de manera significativa, por ejemplo, en la formación de ozono, en comparación con otros compuestos orgánicos.¹ Por esta razón, la atención se ha centrado en los denominados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), en los que se engloba a todos los compuestos orgánicos diferentes del metano, y particularmente en los Compuestos Orgánicos Volátiles Oxigenados (COVOs).

Existen numerosas evidencias de la presencia de COVOs en la atmósfera^{2,3} y las mediciones de campo indican que son componentes trazas de los más importantes

1. Introducción general

encontrados en tropósfera.² Estos compuestos son emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas, o bien pueden formarse en la atmósfera como productos de las reacciones de oxidación de otros hidrocarburos presentes.⁴⁻⁶ Los COVOs están fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la atmósfera. Se piensa también, que estos compuestos contribuyen significativamente a la fracción orgánica de aerosoles atmosféricos.⁶

Una familia muy importante, dentro de los COVOs, es la de los alcoholes alifáticos, ya que la volatilidad de estos compuestos causa su relativamente alta abundancia en la tropósfera. Se conoce la existencia de más de 70 alcoholes en la atmósfera, como componentes traza. Dentro de estos alcoholes, el metanol es el más abundante y representa el COVO más abundante en la atmósfera, alcanzando valores entre 1 y 10 ppbv ($\mu\text{g dm}^{-3}$) en la atmósfera continental.⁷ El etanol también presenta una gran abundancia en la atmósfera puesto que, junto con el metanol, han sido utilizados como aditivos en combustibles con el objetivo de reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos provenientes de los automóviles.⁸ En particular el etanol es usado como combustible en Brasil desde hace más de 20 años.⁹ Además, el 1-propanol es ampliamente usado como solvente en la producción de diferentes componentes electrónicos y también es emitido a la atmósfera en grandes cantidades.

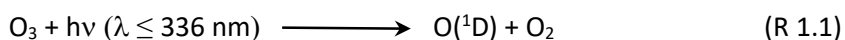
El crecimiento en la liberación antropogénica de estos compuestos orgánicos hacia la atmósfera, ha generado la necesidad de conocer su contribución a la capacidad oxidante de la misma. Es por ello que, el interés en el estudio de la degradación de los COVs, y particularmente de los COVOs, en la atmósfera, ha crecido enormemente en los últimos años.

Existe una gran variedad de procesos por los cuales los COVs pueden ser removidos de la tropósfera. En el caso de los COVOs, las principales vías de degradación troposféricas ocurren mediante reacciones de oxidación por medio de OH, O₃, NO_x y Cl. De todas estas especies, el radical OH es el principal agente oxidante en la tropósfera.¹⁰⁻

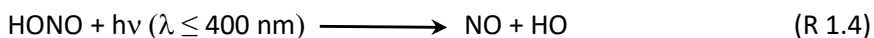
1. Introducción general

¹³ Como consecuencia de su rol en iniciar la mayoría de reacciones de oxidación en cadena, se ha considerado al radical OH como el principal agente de “limpieza” para la baja atmósfera e incluso ha sido llamado la “aspiradora troposférica” o el “detergente troposférico”.¹⁴

Se postula que la principal vía de producción de OH troposférico proviene de la fotólisis de ozono a partir de las reacciones presentadas a continuación:



Por otro lado, en atmósferas contaminadas, donde las concentraciones de las especies NO_x son elevadas,¹⁵ el ácido nitroso (HONO) también ha sido caracterizado como una fuente alternativa de OH de acuerdo a la siguiente reacción:



No obstante, estudios muy recientes indican que el ácido nitroso (HONO) podría ser la principal fuente de radicales OH en la tropósfera, responsable de hasta un 60% de su producción.^{16,17} En este sentido, Sörgel y col.¹⁶ demostraron que incluso en ambientes rurales, no contaminados, la contribución de la fotólisis de HONO a la formación de OH (R 1.4) es mayor que la de la fotólisis de O_3 (R 1.1-3). A saber, la contribución del HONO es mayor en las horas de la mañana y la tarde, debido a que el ángulo cenital en el que incide la radiación solar favorece la penetración de longitudes de onda más largas (hasta 400 nm) asociadas con la fotólisis del HONO, en comparación con la fotólisis del O_3 , la cual ocurre a longitudes de onda menores (310 y 340 nm). Aunque la concentración de HONO sea en promedio 3 órdenes de magnitud menor que la de O_3 (30 ppt y 35 ppb, respectivamente)¹⁶, y aunque la velocidad de producción de OH a través de R 1.2 sea superior en un 50% a la correspondiente a través de R 1.4 durante el mediodía cuando

1. Introducción general

longitudes de onda menores inciden en la atmósfera terrestre, la producción de OH por HONO (R 1.4) es alrededor de un 20% mayor que la producida por O₃ (R 1.2), cuando se integran los valores a lo largo de todo el día.¹⁶ Este hecho ha resultado controversial, debido a que aún no existe una explicación clara de cómo puede ser generado el HONO en ambientes no contaminados y por lo tanto es un tema de gran interés actual.

La ecuación de Arrhenius (ecuación 1.1), en su forma logarítmica, indica una relación lineal del coeficiente de velocidad canónico ($k(T)$) con la inversa de T. En el estudio de la cinética de degradación de metanol y etanol por reacción con el radical OH, ha sido observado que $k(T)$ presenta una dependencia con la temperatura, diferente a la predicha por la ecuación de Arrhenius.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Ec 1.1})$$

La explicación que se propuso para justificar esta dependencia de la $k(T)$, involucra la participación de un complejo HB del tipo [OH...CH₃OH] y [OH...C₂H₅OH].^{18,19} Es por ello que el estudio de la participación de estos complejos en la dinámica de reacción, resulta de gran interés para entender correctamente la química de estos compuestos en la atmósfera y de esta manera, producir modelos químicos atmosféricos apropiados para describir el estado actual de la atmósfera y predecir el estado futuro.

La formación de agregados o complejos débilmente enlazados, en nuestra atmósfera, es probable debido a la relativamente alta densidad de especies en fase gaseosa, aunque sus tiempos de vida y abundancia estén limitados por la temperatura relativamente alta de la atmósfera. Sin embargo, a pesar de que la concentración de complejos sea baja, se conoce que sus efectos pueden ser relevantes para la química de la atmósfera y el clima del planeta. Tal es el caso de los complejos HB entre ozono y agua (O₃...H₂O) que, aunque tengan una abundancia estimada en menos del 0,001% del O₃ total, la fotoquímica de este agregado ha sido propuesta como la responsable en

1. Introducción general

conducir a la formación de radicales OH en cantidades atmosféricamente apreciables a menores energías de excitación que el proceso estándar (R.1.1-3).²⁰

Debido a la importancia que posee el agua en la naturaleza terrestre y la habilidad inherente que presenta para formar complejos unidos por interacciones intermoleculares en fase gaseosa, el estudio de su rol en la química de la atmósfera es de interés fundamental para la comunidad científica.²¹⁻²³ El agua puede formar agregados moleculares de capa abierta o cerrada, enlazados mediante interacciones débiles vdW o intermedias (interacciones dipolares y HB) con especies atmosféricas como O₂, N₂, Ar, OH, HO₂, RO₂, O₃, OCS, SO₂, SO₃, NO, SH, ClO, NH₃, HNO₃, HCl, H₂SO₄, ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, etc.²⁴ La abundancia de varios de estos agregados ha sido calculada en función de la altitud, encontrando una relación inversa, fundamentalmente debido a la disminución de la presión parcial de los diferentes gases constituyentes con el aumento de la altitud, tal y como se muestra en la figura 1.1.²⁴

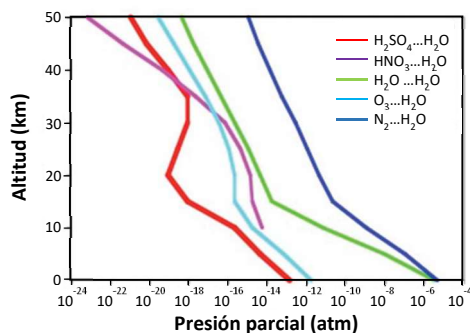


Figura 1.1: Abundancia de complejos entre H₂O y H₂SO₄, HNO₃, H₂O, O₃ y N₂ en función de la altitud. El gráfico fue tomado de la Ref. 24.

Los complejos con agua pueden ser absorbentes difusos de la radiación solar, contribuyendo al calentamiento atmosférico. Este efecto es el resultado de corrimientos batocrómicos en las bandas de absorción en el Infrarrojo medio y cercano, con respecto a sus monómeros constituyentes, los cuales ocurren como consecuencia del acomplejamiento.²⁵⁻³⁰ Las interacciones moleculares responsables de la formación

1. Introducción general

de los complejos, también producen incrementos en el ancho y la intensidad de las líneas en las bandas de los espectros vibro-rotacionales de los mismos, aumentando por lo tanto su efecto de gases invernadero. No obstante, este efecto sólo es relevante en aquellos agregados de especies que presentan una abundancia atmosférica lo suficientemente alta.²⁴ Este es el caso, por ejemplo, de los agregados $O_2...H_2O$, $N_2...H_2O$ e incluso el dímero de agua, $H_2O...H_2O$, para el cual se ha encontrado que transiciones vibracionales en el infrarrojo cercano, correspondientes a sobretonos del dímero, contribuyen significativamente a la absorción de radiación solar en atmósferas tropicales.²⁰

Por otro lado, en relación al ambiente interestelar, muy recientemente ha sido observada la presencia del radical metóxido ($CH_3O\cdot$) en la nube interestelar Barnard 1B (B-1B).³¹ Además, en esta misma nube B-1B, se ha detectado la presencia de CH_3OH y radicales OH. En consecuencia, se propuso que la presencia de $CH_3O\cdot$, puede ser explicada a través de la reacción $CH_3OH + OH$. En las ecuaciones químicas R 1.5 y R 1.6 puede observarse que dicha reacción presenta dos canales diferentes, siendo la vía R 1.6 la preponderante a temperaturas troposféricas.



Teniendo en cuenta que a 295 K la vía R 1.6 da cuenta de un 90% de la reacción,¹⁸ resultó, *a priori*, difícil de entender por qué sólo era observado el radical $CH_3O\cdot$ y no el $\cdot CH_2OH$. Para resolver esto, se realizaron experimentos a bajas temperaturas (22 a 200 K), en los cuales se determinó la dependencia de $k(T)$ y el rendimiento cuántico de formación de $CH_3O\cdot$ (R 1.5) con la temperatura.³²⁻³⁴ A partir de estos experimentos se observó que $k(T)$ aumenta conforme la temperatura decrece, mostrando que a 22,4 K

1. Introducción general

es 38 veces mayor que a 295 K. Además, se determinó que a 22,4 K, el canal de producción de $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ (R 1.5) da cuenta de más del 99% de la reacción, en comparación al 10% observado a 295 K. Para racionalizar estos resultados, los cuales están en concordancia con los observados en B-1B, se propuso la formación de un complejo HB del tipo $[\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}]$, el cual resulta determinante para la dinámica de reacción, siendo el responsable de la formación preferencial de los productos de la vía R 1.5.³²⁻³⁵ Cabe destacar que este fenómeno también ha sido observado para la reacción entre OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ambos presentes en ambientes espaciales como nubes moleculares interestelares, en donde las temperaturas alcanzan valores de hasta 40 K.³⁶

1.2. Importancia de los agregados de van der Waals y de enlace de Hidrógeno en la cinética y dinámica química en fase gaseosa.

Las reacciones de alcoholes con el radical OH proceden principalmente por abstracción de átomo de H (abstracción-H), de los enlaces C-H, y en mucho menor medida de enlaces RO-H.^{13,14,37,38} Muchas de estas reacciones presentan comportamientos no-Arrhenius, con energías de activación negativas, especialmente a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Esto significa que se observa una disminución en el valor del coeficiente de velocidad de reacción, conforme aumenta la temperatura (tal y como se mencionó en la sección anterior para la reacción entre CH_3OH y OH).

Este comportamiento anómalo fue explicado proponiendo la formación de agregados o complejos pre-reactivos débilmente enlazados (vdW, HB), los cuales son formados a través de un camino sin energía de activación. Estos complejos pre-reactivos son muy comunes en reacciones del tipo radical-molécula, y son formados a partir de interacciones de largo alcance entre las especies que los conforman (dipolares y cuadrupolares fundamentalmente). Existen numerosos estudios teóricos y

experimentales que han demostrado que los COVOs, como así también COVs insaturados,³⁹ reaccionan con el radical OH involucrando formaciones de un complejo pre-reactivo (se recomienda al lector interesado leer la referencia 39 y todas las referencias incluidas en la misma). Este comportamiento fue descrito por primera vez por Singleton y Cvetanovic,⁴⁰ quienes propusieron un mecanismo complejo que involucra la formación de un complejo pre-reactivo en una primera etapa, a la cual le sigue una segunda etapa que es irreversible y cuyo estado de transición (ET) puede involucrar la ruptura de los HB formados, o puede retenerlos. En el caso que involucra la ruptura de los HB, la energía del correspondiente ET será similar o superior a la de los reactantes separados, mientras que en el caso que los retiene será inferior (ver Figura 1.2).

Los HB pueden afectar las energías relativas de los ET en varias kcal mol⁻¹ y en consecuencia, producir la “sumersión” de las barreras (ver Figura 1.2). Teniendo en cuenta que el valor de $k(T)$ depende de manera exponencial de la energía del ET, su correcta determinación es fundamental para la caracterización de la química imperante.

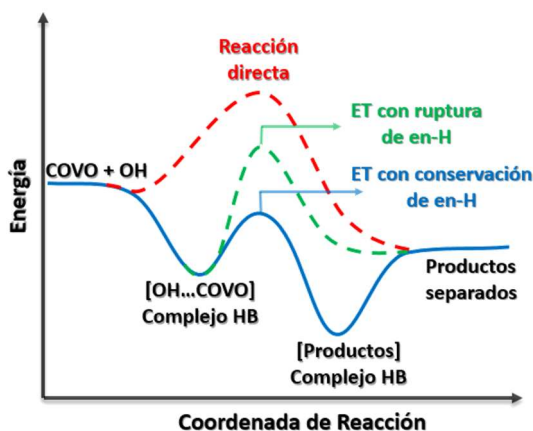


Figura 1.2: Representación esquemática de la reacción entre el radical OH y un COVO, mostrando el impacto que pueden tener los enlaces de Hidrógeno sobre la energía relativa del estado de transición (ET), con respecto a los reactantes separados.

Para el caso del metanol y el etanol, si bien se cree que por encima de los 200 K el complejo no se forma, el hecho de que sus reacciones con el OH presenten un comportamiento no Arrhenius¹⁸ implica que la participación de un complejo pre-reactivo es importante. Esto se debe a que la existencia de un “pozo” de energía potencial previo a la barrera de la etapa determinante de la reacción, aumenta la probabilidad de que la reacción ocurra por efecto túnel, siendo este efecto la causa del comportamiento no Arrhenius.

La reactividad en alcoholes de mayor tamaño, es muy influenciada por la persistencia de HB en los ET. Tal es el caso para el 1-butanol ($C_4H_{10}O$), para el cual se ha demostrado recientemente que, la abstracción sobre la posición γ es preferida por sobre la β porque el HB formado entre el O del radical OH y el H del grupo -OH del alcohol es de menor distancia para el ET- γ que para el ET- β , causando una mayor estabilización en el ET- γ .^{41,42}

Al final de la sección anterior se menciona que los complejos HB [OH...CH₃OH] y [OH...C₂H₅OH] tienen un rol decisivo en la química interestelar. Además, se encontró un aumento inusual en la $k(T)$ conforme la temperatura disminuye entre 200 y 20 K. La explicación de este fenómeno, radica en el hecho de que, a bajas temperaturas, la formación del complejo HB es muy probable y el tiempo de vida del mismo es el suficiente como para permitir que la reacción ocurra por efecto túnel casi en su totalidad. El canal R 1.5 tiene una barrera de activación mayor que el canal R 1.6, pero a su vez la frecuencia imaginaria asociada al ET R 1.5 es mayor que la asociada al ET R 1.6. Por lo tanto, se espera que el ancho de la barrera para el canal R 1.5 sea menor que el correspondiente a la del canal R 1.6. Como consecuencia, la probabilidad de túnel a través de la barrera más estrecha es mayor.³³ Esa ha sido la razón propuesta para explicar, que en el caso de la reacción OH + CH₃OH, sólo se observe la vía R 1.5 por debajo de 80 K, produciendo prácticamente sólo CH₃O \cdot . A su vez, la misma razón fue considerada para explicar por qué sólo el radical etóxido (CH₃CH₂O \cdot) es producido a

bajas temperaturas, siendo que esta vía reactiva ha sido considerada como inactiva en condiciones troposféricas.¹⁸

El aumento de $k(T)$ con el descenso de la temperatura también fue observado para la reacción entre el radical OH y 2-propanol, dimetiléter y acetona.^{35,42} Por lo tanto, el mecanismo involucrando la formación de un complejo pre-reactivo, el cual vive lo suficiente para permitir que la reacción ocurra por efecto túnel, ha sido propuesto como un nuevo mecanismo general para explicar las reacciones entre OH + COVs a bajas temperaturas.

1.3. Relevancia del *quenching* colisional entre el radical OH electrónicamente excitado y especies de interés atmosférico

El radical OH es una especie importante no sólo en el ambiente atmosférico sino también en el de la combustión, ya que está íntimamente involucrado en las reacciones de abstracción-H de los alcanos, como así también en la oxidación del monóxido de carbono (CO).⁴³⁻⁴⁶ Además, el espectro del OH suele ser utilizado para medir la temperatura de las llamas.⁴⁷⁻⁴⁹ En estos ambientes, el radical OH es comúnmente detectado mediante Fluorescencia Inducida por Láser (LIF, acrónimo en inglés para *Laser Induced Fluorescence*), utilizando la banda $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi (A \leftarrow X)$.⁵⁰ En este punto vale la pena recordar que debido a que el radical OH es una especie de capa abierta, sus estados electrónicos pueden ser dobletes (²) o cuadrupletes (⁴), siendo el estado electrónico fundamental (denominado con la letra "X") de simetría Π , mientras que el estado electrónico excitado el cual ha sido objeto de este estudio (nombrado con la letra "A"), de simetría Σ^+ .

Cuando se produce la excitación electrónica de radicales OH aislados, sobre la transición $A \leftarrow X$, se obtiene simplemente como resultado un decaimiento al estado fundamental mediante emisión de fotones (de ahora en adelante llamado decaimiento

radiativo). No obstante, las señales LIF son frecuentemente generadas bajo condiciones de saturación, con presiones cercanas a la atmosférica. En estas condiciones, las colisiones de radicales OH electrónicamente excitados ($\text{OH } A^2\Sigma^+$), con co-reactantes comúnmente encontrados en estos ambientes, abren un nuevo camino de decaimiento no radiativo, el cual es capaz de remover eficientemente los radicales OH de su estado electrónicamente excitado. Como resultado, la emisión fluorescente del OH ($A \rightarrow X$) es parcial o completamente desactivada por colisiones. Esto es evidenciado a partir de la reducción en los rendimientos cuánticos de fluorescencia, como así también de la disminución del tiempo de vida de fluorescencia (τ) a presiones atmosféricas.⁵¹⁻⁵³

La desactivación colisional (*quenching* de ahora en adelante) es generalmente definida como la remoción no radiativa de una especie "A*" excitada electrónicamente, luego de una colisión con otra especie molecular o atómica "Q". La energía liberada en este proceso, puede ser particionada en excitación de modos traslacionales, vibracionales o rotacionales de las moléculas involucradas, A y Q, o puede generar reacción química, produciendo nuevas especies. Por otro lado, si la especie Q posee un estado electrónico cercano en energía al estado excitado de A*, entonces puede ocurrir un proceso de transferencia de energía resonante.



Desde un punto de vista práctico, las velocidades de *quenching* colisional entre OH ($A^2\Sigma^+$) y especies relevantes para los ambientes en cuestión, tienen que ser tenidas en cuenta a la hora de utilizar la técnica LIF para medir cuantitativamente las concentraciones de OH, como así también para lograr una correcta interpretación del espectro obtenido.^{54,55} Como consecuencia, esto ha sido materia de investigación de muchos grupos, quienes se han enfocado mayoritariamente en medir las constantes de velocidad de *quenching* (k_q) y su dependencia con la temperatura, entre el OH($A^2\Sigma^+$) y diferentes co-reactantes.⁵⁶⁻⁶²

El estudio del quenching colisional del $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ también es relevante desde un punto de vista básico o fundamental, ya que este puede ser considerado un sistema modelo, el cual permite elucidar los mecanismos de *quenching* operantes. En este sentido, desde hace algunas décadas, existe un gran interés en entender la naturaleza del acoplamiento entre los estados electrónicos $\text{A}^2\Sigma^+$ y $\text{X}^2\Pi$ del radical OH en presencia de diferentes co-reactantes, los cuales dan lugar al *quenching*. Este acoplamiento entre ambos estados es del tipo no adiabático y por lo tanto la aproximación de Born-Oppenheimer no puede ser aplicada, es decir no se puede interpretar el proceso bajo la suposición de que el movimiento nuclear evoluciona sobre una sola superficie de energía potencial (SEP) (para más información ver sección 4.1).⁶³ Este tipo de procesos no adiabáticos, es importante en la fotofísica de muchos sistemas moleculares, tanto en fase gaseosa como condensada, y representa un área muy activa tanto en investigación teórica como experimental.⁶⁴⁻⁶⁸

El *quenching* colisional del $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ con moléculas simples, actuando como co-reactantes (por ejemplo, H_2 , N_2 , CO , CO_2 , O_2 y Kr), provee un extenso banco de pruebas en el cual explorar el mecanismo subyacente. Si bien, el interés ha estado centrado fundamentalmente en la determinación de los coeficientes de velocidad de *quenching* (k_q), en los últimos años este tipo de estudio se ha extendido hacia la realización de mediciones dinámicas que examinan los productos resultantes del mismo, incluyendo la relación entre los procesos de decaimiento reactivo y no reactivo, liberación de energía cinética e incluso la distribución de los estados cuánticos de los productos.⁶⁹⁻⁸¹ En esta línea, se ha encontrado que los experimentos exhiben similitudes en los resultados de *quenching* entre $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ con varios de los co-reactantes mencionados. Esto sugiere que existen características comunes en las dinámicas no adiabáticas de estos sistemas. Para algunos de los sistemas estudiados experimentalmente, $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{M}$ ($\text{M} = \text{H}_2$, N_2 , CO y Kr), investigaciones teóricas han identificado regiones de fuerte acoplamiento no adiabático, más comúnmente conocidas como Intersecciones Cónicas (IC), las cuales facilitan el proceso de *quenching*.^{73,75,77,78,82}

1.4. Objetivos y organización de la tesis

En virtud de los antecedentes planteados en las secciones anteriores, el objetivo general para esta tesis fue estudiar tanto desde el punto de vista experimental como teórico, procesos físicos y químicos originados por colisiones entre el radical OH y alcoholes de distinto grado de complejidad, a fin de entender el rol que juegan las interacciones de vdW y HB en la dinámica de colisiones. Con el propósito de lograr una mejor comprensión del comportamiento de esas especies tanto en la atmósfera, como en el ambiente interestelar y obtener datos cinéticos y espectroscópicos de calidad para alimentar modelos computacionales de simulación, capaces de describir la composición de la atmósfera en el presente y predecir la futura.

De acuerdo a la importancia en el estudio de las velocidades de *quenching* entre el radical OH($A^2\Sigma^+$) y especies de interés atmosférico, como así también al entendimiento del mecanismo de *quenching* operante en colisiones que involucran al radical OH($A^2\Sigma^+$), se propuso, específicamente, montar y poner a punto la técnica de PLP-LIF, para estudiar la dependencia de las constantes de relajación/reacción del radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con la serie de alcoholes Metanol, Etanol, 1-propanol y 1-butanol.

Dado que los complejos HB son determinantes en la dinámica de reacción entre OH y alcoholes, a bajas temperaturas (< 200 K), y a que estos nunca han sido observados experimentalmente, se propuso estudiar mediante la técnica de aislamiento en nanogotas de He acoplada a espectroscopía láser infrarroja, la estructura del complejo molecular formado entre el radical OH y Metanol (OH...CH₃OH), el cual puede ser considerado como un sistema prototipo de complejos HB entre OH y alcoholes saturados.

Por último, para lograr una interpretación más profunda del objetivo planteado en el párrafo anterior, se propuso construir un código capaz de generar superficies de energía potencial de sistemas poliatómicos, con número de átomos arbitrario, y

utilizarlo para modelar los resultados de espectroscopía y estructura del complejo OH...CH₃OH, utilizando métodos cuánticos de dimensionalidad reducida.

Esta tesis ha sido organizada en tres grandes secciones (capítulos) debido a que los fundamentos metodológicos de cada una de ellas son marcadamente diferentes y no corresponden a técnicas estándar de laboratorio, por lo tanto, merecen ser explicados en detalle. Cada sección contiene su propia introducción específica, su propia descripción de la metodología empleada, los resultados obtenidos con su correspondiente análisis y discusión, las conclusiones parciales obtenidas y la bibliografía específica empleada.

En el capítulo 2 se presentan los resultados del estudio cinético de colisiones entre el radical OH en el estado electrónico excitado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), con la serie de alcoholes mencionada anteriormente, aplicando la técnica de PLP-LIF, montada y desarrollada en el presente trabajo de tesis. En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos para el estudio de estructura de complejos entre OH en su estado electrónico basal, $X^2\Pi$, con CH₃OH, H₂O y D₂O, obtenidos mediante la utilización de la técnica de aislamiento en nanogotas de He, acoplada a espectroscopía láser infrarroja, montada en el grupo del Prof. Douberly en la Universidad de Georgia, Estados Unidos. En el capítulo 4 se muestra el desarrollo computacional realizado para generar un código capaz de producir superficies de energía potencial de sistemas poliatómicos, mediante el método de Interpolación de Shepard Modificado. Se muestra además la aplicación de este código al estudio estructural del complejo OH...CH₃OH, mediante métodos cuánticos de dimensionalidad reducida. Por último, se detallan las conclusiones generales, como así también las perspectivas de trabajo.

1.5. Bibliografía

- 1) Pachauri, R.; Reisinger, A. *IPCC 2007* Ginebra, Suiza (2007)
- 2) Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature*, 410, 1078 (2001)
- 3) Lewis, A. C.; Carslaw, N.; Marriott, P. J.; Kinghorn, R. M.; Morrison, P.; Lee, A. L.; Bartle, K. D.; Pilling, M. J. *Nature*, 405, 778 (2000)
- 4) Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.*, 103, 4605 (2003)
- 5) Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H. *Chem. Rev.*, 103, 5077 (2003)
- 6) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou E. G.; Wilson, J. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053 (2005)
- 7) Jacob, D. J.; Field, B. D.; Qinbin L.; Blake, D. R.; de Gouw, J.; Warneke, C.; Hansel, A.; Wisthaler, A.; Singh, H. B.; Guenther, A. *J. Geophys. Res.* 110, 1-17 (2005)
- 8) "Guidance on Estimating Motor Vehicle Emission Reduction from the Use of Alternative Fuels and Fuel Blends", U.S.E.P.A., **Report No. 1 APA-AA-TSS-PA-87-4, Ann Arbor, Michigan** (1998)
- 9) Grosjean, E.; Grosjean, D.; Gunawardena, R.; Rasmussen, R. A.; *Environ. Sci. Technol.*, 32, 736 (1998)
- 10) H. Levy, *Science* 173 (1971) 500.
- 11) Ehalt, D. H.; Dorn, D. H.; Poppe, D.; *Proc. R. Soc. Edinburgh.*, 97B, 17 (1991)
- 12) Thompson, A. M. *Science*, 256, 1157 (1992)
- 13) Atkinson, R. *Atmos. Environ.*, 34, 2063 (2000)
- 14) Graedel, T. E. *Chemical Compounds in the Atmosphere*, Academic Press, New York, 1978.
- 15) Zhou, X.; Civerolo, K.; Dai, H.; Huang, G.; Schwab, J.; Demerjian, K. *J. Geophys. Res.*, 107, 4590 (2002)
- 16) Gligorovski, S.; Strekowski, R.; Barbati, S.; Vione, D. *Chem. Rev.*, 115, 13051 (2015)
- 17) Kleffmann, J.; Gavriloaiei, T. *Geo. Res. Lett.*, 32, L05818 (2005)
- 18) Dillon, T. J.; Holscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 349 (2005)
- 19) Xu, S.; Lin, M.C., *Proc. Comb. Inst.*, 31, 159 (2007)
- 20) Frost, G.; Vaida, V. *J. Geophys. Res.*, Atmos. 100, 18803 (1995)
- 21) Aloisio S.; Francisco J. S. *Acc. Chem. Res.*, 33, 825 (2000)
- 22) Vigasin, A.; Slanina, Z. *Molecular Complexes in Earth's Planetary, Cometary and Interstellar Atmospheres* (World Scientific, Singapore, 1998)
- 23) Klemperer, W.; Vaida V. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103, 10584 (2006)
- 24) Vaida, V. *J. Chem. Phys.*, 135, 020901 (2011)
- 25) Vaida, V. *J. Phys. Chem. A*, 113, 5 (2009)

- 26) Vaida, V.; Headrick, J. E. *J. Phys. Chem. A*, 104, 5401 (2000).
- 27) Kjaergaard, H. G.; Robinson, T. W.; Howard, D. L.; Daniel, J. S.; Headrick, J. E.; Vaida, V. *J. Phys. Chem. A*, 107, 10680 (2003).
- 28) Vaida, V.; Daniel, J. S.; Kjaergaard, H. G.; Goss, L. M.; Tuck, A. F. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 127, 1627 (2001).
- 29) Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Feierabend, K. J. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 22, 203 (2003).
- 30) Alpin, K. L.; McPheat, R. A. *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.*, 67, 775 (2005)
- 31) Cernicharo, J.; Marcelino, N.; Roueff, E.; Gerin, M.; Jiménez-Escobar, A.; Muñoz Caro, G. M. *Astrophys. J. Lett.*, 759, L43 (2012)
- 32) Shannon, R. J.; Blitz, M. A.; Goddard, A.; Heard, D. E. *Nature Chem.*, 5, 745 (2013)
- 33) Gómez Martín J. C.; Caravan, R. L.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Plane, J. M. C., *J. Phys. Chem. A*, 118, 2693 (2014)
- 34) Antiñolo, M.; Agúndez, M.; Jiménez, E.; Ballesteros, B.; Canosa, A.; El Dib, G.; Albaladejo, J.; Cernicharo, J., *Astrophys. J.*, 823, 25 (2016)
- 35) Hernández, F. J.; Brice, J. T.; Leavitt, C. M.; Pino, G. A.; Douberly, G. E.; *J. Phys. Chem. A*, 119, 8125 (2015)
- 36) Caravan, R. L.; Shannon, R. J.; Lewis, T.; Blitz, M. A.; Heard, D. E., *J. Phys. Chem. A*, 119 7130 (2015)
- 37) Donahue, N.; Prinn, R. *J. Geophys. Res.*, 95, 18387 (1990)
- 38) Kwok, E.S.C.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.*, 29, 1685 (1995)
- 39) Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *Adv. Quant. Chem.*, 55, 245 (2008)
- 40) Singleton, D.L.; Cvetanovic, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6812 (1976)
- 41) Moc, J.; Simmie, J.M.; *J. Phys. Chem. A*, 114, 5558 (2010)
- 42) Zhou, C.-W.; Simmie, J. M.; Curran, H. J.; *Combust. Flame*, 158, 726 (2011)
- 43) Glassman I., *Editor Combustion*, 3rd ed.; Academic Press: London (1996)
- 44) Griffiths, J.F.; Barnard, J.A.; *Flames and Combustion*, 3rd ed, Springer (1998)
- 45) Glassman, I.; Yetter R., *Combustion*. Boston: Academic. 4th ed. (2008)
- 46) Wayne R. P., *Chemistry of Atmospheres*. New York: Oxford Univ. Press. 3rd ed. (2000)
- 47) Boyarshinov, B. F.; Fedorov, S. Yu., *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 39, 243 (2003)
- 48) Leung, K.M.; Lindstedt, R. P.; *Combust. Flame*, 102, 129 (1995)
- 49) Schwarzwald, R.; Monkhouse, P.; Wolfrum, J.; *Chem. Phys. Lett.*, 142, 15 (1987)
- 50) Luque, J.; Crosley D. R.; *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.6)*. SRI Int. Rep. MP 99-009, SRI Int., Menlo Park, CA (1999)
- 51) Creasey D. J.; Halford-Maw, P. A., Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Whitaker, B. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2907 (1997)
- 52) Heal, M. R.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Whitaker, B. J., *J. Atmos. Sci.*, 52, 3428 (1995)
- 53) Heard, D. E., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 57,191 (2006)
- 54) Copeland R. A.; Crosley D. R.; *J. Chem. Phys.*, 84, 3099 (1986)
- 55) Heard, D. E.; Henderson D. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 67 (2000)
- 56) R.A. Copeland, M.J. Dyer, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, 82, (1985), 4022

- 57) Hemming, B. L.; Crosley, D. R.; Harrington, J. E.; Sick, V., *J. Chem. Phys.*, 115, 3099 (2001)
- 58) Hemming, B. L.; Crosley, D. R., *J. Phys. Chem. A*, 106, 8992 (2002)
- 59) German, K. R., *J. Chem. Phys.*, 64, 4065 (1976)
- 60) Burris, J.; Butler, J. J.; McGee, T. J.; Heaps, S.W., *Chem. Phys.*, 124, (1988), 251.
- 61) Burris, J.; Butler, J. J.; McGee, T. J.; Heaps, S.W. *Chem. Phys.*, 151, 233 (1991)
- 62) Bailey, A. E.; Heard, D. E.; Paul, P. H.; Pilling, M. J., *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, 93, 2915 (1997)
- 63) Retail B, Orr-Ewing A. J. *Processes involving multiple potential energy surfaces. In Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*, ed. M Brouard, C Vallance, pp. 88 Cambridge, UK: R. Soc. Chem. (2010)
- 64) Crim F. F., *Faraday Discuss.*, 157, 9 (2012)
- 65) Domcke, W.; Yarkony, D. R., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 63, 325 (2012)
- 66) Levine, B. G.; Martinez, T. J., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 613 (2007)
- 67) Matsika, S.; Krause, P., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62, 621 (2011)
- 68) Worth, G. A.; Cederbaum, L. S.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55, 127 (2004)
- 69) Pollack I. B.; Lei, Y. X.; Stephenson, T. A.; Lester, M. I.; *Chem. Phys. Lett.*, 421, 324 (2006)
- 70) Dempsey, L. P.; Murray, C.; Lester, M. I.; *J. Chem. Phys.*, 127, 151101 (2007)
- 71) Dempsey, L. P.; Murray, C.; Cleary, P. A.; Lester, M. I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1424 (2008)
- 72) Dempsey, L. P.; Sechler, T. D.; Murray, C.; Lester, M. I., *J. Phys. Chem. A*, 113, 6851 (2009)
- 73) Cleary, P. A.; Dempsey, L. P.; Murray, C.; Lester, M. I.; Kłos, J.; Alexander, M. H., *J. Chem. Phys.*, 126, 204316 (2007)
- 74) Lehman, J. H.; Dempsey, L. P.; Lester, M. I.; Fu, B.; Kamarchik, E.; Bowman, J. M., *J. Chem. Phys.*, 133, 164307 (2010)
- 75) Dempsey, L. P.; Sechler, T. D.; Murray, C.; Lester, M. I.; Matsika, S., *J. Chem. Phys.*, 130, 104307 (2009)
- 76) Lehman, J. H.; Lester, M. I.; Kłos, J.; Alexander, M. H.; Dagdigian, P. J.; Herráez-Aguilar, D.; Aoiz, J.; Brouard, M.; Chadwick, H.; Perkins, T.; Seamons, S. A. *J. Phys. Chem. A*, 117, 13481 (2013)
- 77) ehman J. H.; Lester, M. I.; Yarkony, D. R., *J. Chem. Phys.*, 137, 094312 (2012)
- 78) Anderson, D. T.; Todd, M. W.; Lester, M. I., *J. Chem. Phys.*, 110, 11117 (1999)
- 79) Todd, M. W.; Anderson, D. T.; Lester, M. I., *J. Phys. Chem. A*, 105, 10031 (2001)
- 80) Lehman, J. H.; Bertrand, J. L.; Stephenson, T. A.; Lester, M. I., *J. Chem. Phys.*, 135, 144303 (2011)
- 81) Ortiz-Suárez M.; Witinski, M. F.; Davis, H. F., *J. Chem. Phys.*, 124, 201106 (2006)
- 82) Hoffman, B. C.; Yarkony, D. R., *J. Chem. Phys.*, 113, 10091 (2000)



Capítulo 2

**Estudio de la cinética de colisiones entre OH
($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y alcoholes mediante Fotólisis
Pulsada por Láser acoplada a Fluorescencia
Inducida por Láser**



2.1. Introducción

La mayoría de la investigación realizada sobre el *quenching* colisional del radical OH en el estado ($A^2\Sigma^+$), se ha enfocado en el estado vibracional fundamental del mismo ($v' = 0$). Si bien la investigación del *quenching* del primer estado vibracional excitado ($v' = 1$) del estado $A^2\Sigma^+$ del radical OH ha recibido menos atención, su estudio resulta interesante no sólo desde el punto de vista fundamental o básico, sino también desde un punto de vista práctico que atañe al estudio, análisis y detección de este radical en la atmósfera. Actualmente, la determinación de la concentración del radical OH en la atmósfera es realizada mediante LIF, produciendo la excitación electrónica del radical a 282 nm, a través de la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$) (mostrada en la figura 2.1), mediante la cual se puebla el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) del OH. Luego de la excitación, una subsecuente relajación vibracional por colisiones con N_2 y O_2 , puebla el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$), a partir del cual se produce la emisión fluorescente, asociada a la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \rightarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$), a 308 nm, la cual también se muestra en la figura 2.1. Esta radiación puede ser aislada de la luz del láser que produjo la excitación, mediante el uso de un filtro óptico. Este hecho permite un gran aumento en la sensibilidad de la técnica y, por lo tanto, resalta la importancia del estudio de *quenching* colisional desde el estado $v = 1$, puesto que tiene un efecto sobre el tiempo de vida y consecuentemente en la exactitud de las determinaciones de concentración de OH.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

quenching de OH ($A^2\Sigma^+$, $v = 0$, N) con varios colisionantes, para valores de N hasta 4, 7 y 20, respectivamente. Este hecho sugiere que el *quenching* ocurre a través de la formación de un complejo colisional y que ciertas orientaciones relativas favorecen la formación de ese complejo entre ambos co-reactantes, lo que implica una gran anisotropía en la superficie de energía potencial del sistema OH ($A^2\Sigma^+$) + M. Consecuentemente, a medida que N aumenta, la interacción molecular es promediada sobre todas las orientaciones relativas, reduciendo de esta manera la probabilidad de encuentro entre los co-reactantes en las orientaciones adecuadas para la formación del complejo. Como consecuencia final, se obtiene que la k_q disminuye con la excitación rotacional del radical OH.

La dependencia con la temperatura de los coeficientes de *quenching* también ha sido investigada para varios colisionantes,^{11,12} encontrando una dependencia inversa entre ambas. En la ecuación 2.1 se presenta la definición del coeficiente de *quenching* de acuerdo al modelo de esferas rígidas.

$$k_q(T) = \sigma_q \langle \vec{v} \rangle \quad (\text{Ec 2.1})$$

donde

$$\langle \vec{v} \rangle = N_A \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec 2.2})$$

En la ecuación 2.1 σ_q representa la sección eficaz de quenching, mientras que en la ecuación 2.2, μ corresponde a la masa reducida del sistema y k_b a la constante de Boltzman. Creasey y *col.* determinaron que σ_q para el OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) con aire decrece desde 113 \AA^2 a $7,8 \text{ \AA}^2$ cuando se incrementa la temperatura desde 26 K a 298 K.¹³

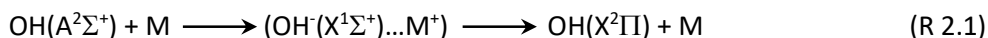
El decrecimiento de la k_q con T, apunta en la misma dirección que las determinaciones de la k_q en función de N, puesto que el efecto producido por un incremento de temperatura es el incremento en la excitación rotacional de los co-reactantes. Por otro lado, Heard y *col.*,¹¹ determinaron las σ_q del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) con una variedad de colisionantes, incluyendo CO, CH₄ y Kr, dentro de un intervalo de temperaturas entre 200 y 344 K. Con el

objetivo de elucidar el mecanismo de este proceso, fueron comparadas las secciones eficaces dependientes de la temperatura con las predicciones de dos modelos para la interpretación del *quenching* electrónico. El modelo de transferencia de carga (TC), también conocido como modelo del arpón, y el modelo del complejo colisional (CC). Los autores encontraron que sus resultados eran bien explicados por el modelo CC y concluyeron que el aumento de la temperatura produce una disminución en la σ_q , atribuyendo la misma causa mencionada anteriormente como responsable del efecto observado.

Por último, vale mencionar que los resultados experimentales muestran similitudes en los productos de *quenching* de $OH(A^2\Sigma^+)$ con varios colisionantes, sugiriendo características comunes pertenecientes a una dinámica del tipo no adiabática. Para algunos de los sistemas $OH(A^2\Sigma^+) + M$ estudiados experimentalmente (con $M = H_2, N_2, CO$ y Kr), investigaciones teóricas han identificado regiones de fuertes acoplamientos no adiabáticos, conocidos como intersecciones cónicas, los cuales facilitan el proceso de *quenching*.¹⁴⁻¹⁹

2.1.1 Teorías de *Quenching* electrónico

El modelo TC, desarrollado por Asscher y Haas,²⁰ postula que el *quenching* ocurre a través de la formación de un intermediario del tipo par iónico, formado como consecuencia de la transferencia de un electrón de uno de los colisionantes (donor) hacia el otro (aceptor), cuando ambos se encuentran en un radio donde dicha transferencia resulta energéticamente favorable. En este modelo, la especie aceptora corresponde a aquella con mayor afinidad electrónica (AE). En los sistemas donde interviene el radical OH, este suele ser el aceptor porque generalmente presenta mayor AE que sus co-reactantes. Por lo tanto, en un sistema en el cual el radical OH es el aceptor y M el donor, el proceso completo ocurriría mediante dos transferencias electrónicas, esquematizadas en la ecuación química R 2.1.



2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

La primera transferencia electrónica, de M hacia el radical OH($A^2\Sigma^+$), forma el par iónico y luego una segunda transferencia del OH ($X^1\Sigma^+$), hacia M^+ , produce que el radical finalice el proceso en su estado electrónico fundamental. Puesto que en la primera transferencia M “lanza” un electrón hacia el OH para formar el par iónico, se dice que el radical OH es “arponeado” por M.

En su primera versión, el modelo TC fue capaz de predecir k_q para diferentes sistemas colisionantes, pero mostró tener muy poca dependencia con la temperatura y por lo tanto falló en la descripción de k_q y σ_q en intervalos amplios de temperatura. En una versión mejorada, desarrollada por Paul y col.,²¹ en la que se combinó el modelo TC con potenciales de interacción para la formación de complejos colisionales, se obtuvieron muy buenos resultados en la descripción de las k_q y σ_q obtenidas a bajas temperaturas para el *quenching* de OH($A^2\Sigma^+$) por O₂ y CO₂.²² A su vez, en el estudio del *quenching* entre OH($A^2\Sigma^+$) y vapor de agua, se incluyó un potencial del tipo Lennard-Jones modificado para tener en cuenta los efectos del momento dipolar. Los resultados obtenidos con ese modelo fueron capaces de reproducir los valores experimentales de σ_q en un intervalo de temperaturas entre 211 y 2300 K.²³ Además, tanto para las colisiones con O₂ y CO₂, como con vapor de agua, con este modelo mejorado se pudo describir la dependencia de la σ_q con el nivel rotacional del OH.²⁴ Sin embargo, a pesar de las mejoras realizadas en el modelo, aún sigue demostrando fallas en la predicción de valores de k_q o σ_q en sistemas en los cuales las especies colisionantes tienen afinidades electrónicas negativas o cercanas a cero.²⁵

De acuerdo al modelo TC:

$$\sigma_q = \pi \left(\frac{e^2}{r_{IM} - AE} \right)^2 \quad (\text{Ec 2.3})$$

y reemplazando en la ecuación 2.1

$$k_q(T) = \left(\frac{e^2}{r_{IM} - AE_{OH(A)}} \right)^2 \pi N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec 2.4})$$

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

En la ecuación 2.4, e representa la carga del electrón, PI y AE el potencial de ionización de la especie donora (M) y la afinidad electrónica de la aceptora ($OH(A)$), respectivamente. Si se utiliza la ecuación 2.4 de forma de obtener las k_q de una serie de compuestos, M_n , relativas a una k_q^{ref} tomada como referencia, puede obtenerse la siguiente expresión:

$$\frac{k_{q,M_n}(T)}{k_{q,M}^{ref}} = \left(\frac{PI_M^{ref} - AE_{OH}}{PI_{M_n}^{ref} - AE_{OH}} \right)^2 \left(\frac{\mu_M^{ref}}{\mu_{M_n}} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec 2.5})$$

Mediante la ecuación 2.5, se observa que el modelo TC otorga una manera muy sencilla de calcular la tendencia en la k_q para una serie de compuestos. Sólo es necesario conocer o calcular los PI verticales de los colisionantes para obtener la tendencia deseada.

Por otro lado, el modelo CC, desarrollado por Parmenter y *col.*,²⁶ ha sido utilizado para explicar el *quenching* colisional entre el OH $A^2\Sigma^+$ con una variedad de colisionantes (M), para los cuales el modelo TC no era aplicable. En este modelo, un potencial atractivo permite la formación de un agregado o complejo entre el OH excitado electrónicamente y el colisionante. La k_q predicha por este modelo, puede ser escrita de la siguiente manera:

$$k_q = C e^{\frac{\epsilon_{OH(A)-M}}{k_B T}} \langle \vec{v} \rangle \quad (\text{Ec 2.6})$$

Donde C es una constante y $\epsilon_{OH(A)-M}$ corresponde a la energía de enlace para el complejo entre OH ($A^2\Sigma^+$) y el colisionante, aproximada por un potencial del tipo Lennard-Jones. Esta magnitud, puede estimarse a partir de la media geométrica de las energías de asociación de cada una de las especies consigo misma, es decir

$$\epsilon_{OH(A)-M} = (\epsilon_{OH(A)-OH(A)} \epsilon_{M-M})^{1/2} \quad (\text{Ec 2.7})$$

Por lo tanto, la ecuación 2.6 puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$k_q = C e^{\frac{\beta \epsilon_{M-M}}{k_B T}} \langle \vec{v} \rangle \quad (\text{Ec 2.8})$$

En la ecuación 2.8, $\beta = (\epsilon_{OH(A)-OH(A)} / k_B T^2)^{1/2}$, ϵ_{M-M} y $\epsilon_{OH(A)-OH(A)}$ corresponden a los pozos de potencial para los dímeros M-M y OH(A)-OH(A), respectivamente. Debe notarse que la suposición de que se puede promediar las interacciones entre especies muy diferentes como OH(A) y M no es muy buena. Hoy en día, con el poder de cálculo existente resulta innecesario su aplicación, puesto que se pueden obtener computacionalmente buenas estimaciones de la energía de interacción de los complejos A-M. Sin embargo, la ecuación 2.8 puede resultar de utilidad cuando se desea analizar la tendencia en la k_q o σ_q en una familia de compuestos, en la cual uno de los colisionantes es siempre el mismo.

La ecuación 2.6 plantea una dependencia exponencial entre k_q y el módulo de la energía de formación del complejo entre el OH y el co-reactante. En este sentido, mientras más estable sea el complejo formado entre ambos, mayor será k_q y, por consiguiente, σ_q . De manera aproximada, se obtiene a partir de la ecuación 2.8 que mientras más estable sea el dímero del co-reactante, mayor deberá ser la k_q . Por lo tanto, para analizar la tendencia de las k_q utilizando el mecanismo CC, es necesario contar con las energías de formación para los complejos de OH ($A^2\Sigma^+$) con los co-reactantes estudiados.

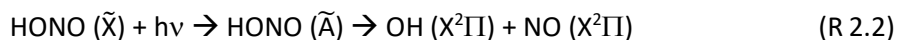
A pesar de que el modelo CC ha dado muy buenos resultados en el estudio de varios sistemas,¹¹ y ha evidenciado el rol que juegan las fuerzas atractivas en el *quenching* del radical OH($A^2\Sigma^+$),^{26,27} presenta la desventaja de que no funciona bien en sistemas dominados por *quenching* reactivo.²⁸ Este modelo es capaz de predecir la dependencia con la temperatura, pero no da ninguna indicación acerca del mecanismo de *quenching* operante en función de la especie química que actúa como colisionante. Esto quiere decir que supone un mecanismo similar para todos los colisionantes.^{29,30}

2.2. Fundamentos metodológicos

2.2.1. Generación de radical OH por Fotólisis Pulsada por Laser (PLP)

Como se mencionó en el capítulo 1, sección 1.1, el ácido nitroso (HNO_2 o HONO), es una de las principales fuentes de generación de radicales OH en la atmósfera (R 1.4, sección 1.1). Por otro lado, la fotólisis de HONO gaseoso a longitudes de onda (λ) menores a 400 nm es una de las fuentes de OH comúnmente utilizada en experimentos en cámaras de simulación atmosféricas, las cuales utilizan radiación solar para producir la fotólisis.³¹ Esto es posible, no sólo porque el HONO es una molécula que puede ser sintetizada fácilmente *in situ*, sino también debido a que presenta secciones eficaces de absorción (σ) apreciables entre 320 y 390 nm. El valor máximo se encuentra a una $\lambda = 354$ nm para la cual $\sigma_{\text{HONO}}^{354 \text{ nm}} = (5,19 \pm 0,26) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.³² Esto último, lo vuelve un candidato ideal para la generación de OH en el laboratorio, puesto que como se verá en la sección 2.3.1.2, 355 nm es una longitud de onda accesible con los sistemas láseres comúnmente encontrados en los laboratorios.

El proceso de fotofragmentación de HONO es esquematizado tal y como se ve en la ecuación química R 2.2. La transición involucrada a $\lambda = 300\text{-}390$ nm ha sido atribuida a la banda $\tilde{A}(A'') \leftarrow \tilde{X}(A')$ del HONO.³² Se conoce que esta transición, involucra la excitación del electrón no enlazante del oxígeno terminal, a un orbital π^* antienlazante, asociado predominantemente con el cromóforo $-\text{N}=\text{O}$ ($\pi^* \leftarrow n_0$).



Este proceso de fotofragmentación ha sido detalladamente estudiado en el pasado por Dixon y *col.*³² A partir de ese estudio se pudo concluir inequívocamente que el radical OH es producido en su estado electrónico fundamental, vibracional y rotacionalmente frío y sólo presenta excitación traslacional.³² Debido a la obtención del radical OH vibracional y rotacionalmente frío, su análisis espectroscópico se ve simplificado como consecuencia de la distribución estrecha de estados poblados.

2.2.2. Fluorescencia Inducida por Láser: LIF

El estudio de la radiación emitida desde estados excitados poblados específica y selectivamente por radiación láser, es conocido generalmente como Espectroscopía de Fluorescencia Inducida por Láser (LIF, acrónimo en inglés para *Laser Induced Fluorescence*). Si bien hay dos grandes áreas de aplicación para esta técnica: la fluorescencia atómica y la fluorescencia molecular, el desarrollo del objetivo de esta parte del presente trabajo llevará a la profundización sólo de la segunda de ellas.

La señal de LIF puede ser empleada para numerosos objetivos relacionados a la dinámica de un proceso en particular (determinación de tiempos de vidas de reactivos, intermediarios y productos, información sobre estados cuánticos y distribuciones angulares y de velocidad de productos, mediciones de poblaciones de diferentes estados, etc.);³³ y puede agruparse básicamente en dos modalidades: LIF de excitación y LIF de dispersión.

2.2.2.1. LIF: Principios básicos

Si una partícula es resonantemente estimulada por luz láser, entonces un fotón de energía $h\nu_{ik}$ será absorbido, produciendo una transición del estado inicial E_i al final E_k . A partir de este momento, tanto la emisión estimulada como espontánea deben ser consideradas en el decaimiento temporal del estado excitado, la relación de intensidad entre ambas es determinada por la intensidad del láser. Vale destacar, que el proceso de emisión estimulada constituye un mecanismo de pérdida para la observación de LIF, la cual se registra a 90° con respecto al haz láser, debido a que los fotones emitidos de forma estimulada, se propagan en la misma dirección que el haz láser. Otra pérdida de la señal a ser observada es debida al *quenching* colisional que ocurre a partir del estado excitado, sin la emisión de fotones. Aunque el *quenching* no constituye un inconveniente en condiciones de alto vacío (en las que el tiempo entre las colisiones es normalmente mucho mayor que

el tiempo de vida radiativo), muchos experimentos son llevados a cabo bajo condiciones en las cuales el *quenching* colisional es importante, como en el presente trabajo, por ejemplo.

Debido a que la mayoría de las especies de interés en las reacciones químicas son moléculas, los niveles electrónicos inicial y excitado a los que se hace referencia, se dividen a su vez, en sub-niveles, de acuerdo con los *cuantos* de energía vibracional y rotacional involucrados. Los niveles vibracionales son comúnmente numerados con el número cuántico v_i ($i = 0, 1, 2, \dots$), mientras que la notación para los niveles rotacionales es asociada al número cuántico $N_i = (i = 0, 1, 2, \dots)$. Para distinguir entre estados, se utilizan comillas dobles para los números cuánticos de los niveles del estado (inferior) fundamental y comillas simples para los del excitado (superior). En la Figura 2.2 se pueden observar esquemáticamente los procesos principales que pueden ocurrir luego de la absorción de luz láser.

La absorción comienza en un dado nivel vibracional y rotacional del estado electrónico fundamental de la especie en investigación, y finaliza en un dado nivel vibracional y rotacional dentro del electrónico excitado. La diferencia en energía entre los dos niveles es asociada con la energía del fotón incidente. La emisión de luz a partir del estado cuántico excitado es posible a todos los estados energéticamente inferiores, para los cuales las transiciones son permitidas, de acuerdo con las reglas de selección cuánticas. En general, se encuentran una multitud de líneas de emisión; la intensidad total de fluorescencia puede ser medida, en función de la longitud de onda de excitación, integrando toda la intensidad de luz (LIF de excitación), o puede ser resuelta espectralmente obteniéndose de esta manera la intensidad de fluorescencia a distintas longitudes de onda de emisión (LIF de dispersión). Ambos métodos proveen información útil, como se verá en las secciones 2.2.2.2. y 2.2.2.3.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

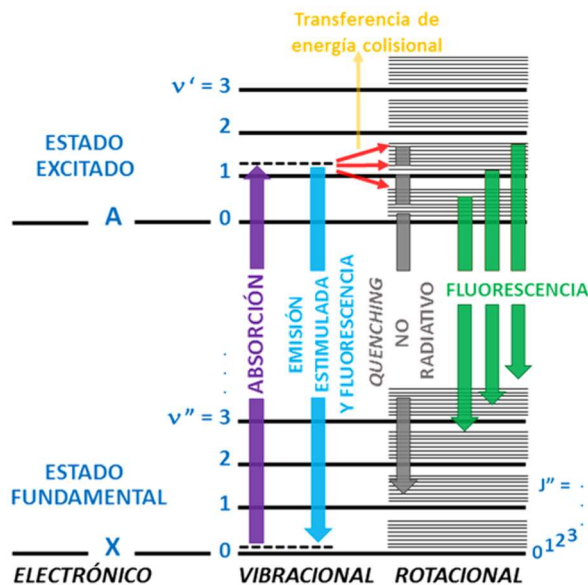


Figura 2.2: Representación esquemática de los procesos involucrados en un sistema molecular con niveles de energía electrónicos, vibracionales y rotacionales.

Además del proceso de *quenching* no radiativo mencionado anteriormente, pueden ocurrir otros procesos de transferencia de energía colisional, como la transferencia de población del estado cuántico al cual se accede mediante excitación con láser hacia estados cuánticos que se encuentran cercanos en energía, dentro del mismo estado electrónico excitado. En consecuencia, bajo las condiciones adecuadas, se pueden observar líneas provenientes de niveles que no han sido poblados directamente con el láser. Este fenómeno, el cual se representa en la Figura 2.2, puede ser observado mediante LIF, y, si bien complica el análisis del espectro, brinda una muy valiosa información acerca de la dinámica operante en el estado excitado de la especie en investigación.

2.2.2.2. LIF de Excitación

En esta modalidad experimental, inicialmente el láser se sintoniza en resonancia con una transición roto-vibro-electrónica, para producir selectivamente por absorción, una única transición desde un estado E_i a uno E_k . Posteriormente, se observa el decaimiento desde el estado E_k , entre otros procesos, por fluorescencia vía transiciones permitidas hacia estados del nivel electrónico inferior, colectando la fluorescencia total emitida. La intensidad de ésta fluorescencia, I_{FL} , es proporcional al producto del número de fotones incidentes por segundo, n_L , la sección eficaz de absorción, σ_{ik} entre los estados involucrados, $E_i \leftarrow E_k$, y la densidad de moléculas inicial, N_i , en el estado E_i .

$$I_{FL}(\lambda) \propto n_L \sigma_{ik} N_i \quad (\text{Ec. 2.9})$$

En consecuencia, el monitoreo de la I_{FL} en función de la longitud de onda del láser (λ), representa una imagen del espectro de absorción que recibe el nombre de “*Espectro LIF de excitación*”. En general, esta metodología brinda información acerca de los diferentes estados del nivel electrónico superior.

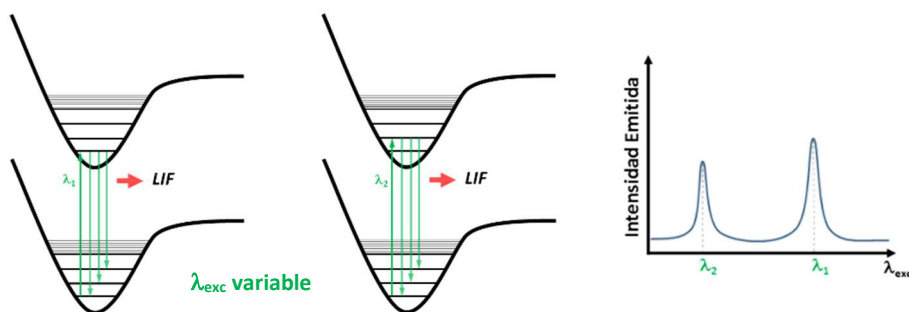


Figura: 2.3: Representación esquemática de las transiciones involucradas en un experimento de LIF de excitación. La longitud de onda del láser de excitación es variada, poblando sucesivamente distintos estados del nivel superior y colectando la fluorescencia total emitida.

El espectro de excitación de una hipotética molécula y el proceso de excitación-emisión involucrado en su obtención, se encuentra esquematizado en la figura 2.3. Allí, se muestra de forma genérica, la absorción inducida por la radiación láser sintonizada secuencialmente en dos transiciones vibro-electrónicas, λ_1 y λ_2 , y la posterior emisión de dichos estados.

El espectro LIF de excitación provee resultados similares a los obtenidos mediante espectroscopía de absorción, pero la ventaja de esta metodología radica en que posee una alta sensibilidad a la detección. En la espectroscopía de absorción se detecta la radiación remanente luego de pasar por una dada muestra, con respecto a la intensidad de la radiación incidente; mientras que en la espectroscopía LIF, la detección de fotones es relativa a la señal de fondo o *background*, la cual en la práctica puede ser reducida a valores cercanos a cero.

2.2.2.3. LIF de dispersión

La espectroscopía LIF *de Dispersión*, a diferencia de la de *Excitación*, provee información sobre los estados vibro-rotacionales correspondientes al estado final de la emisión, si luego de la excitación láser de una especie al estado E_k , se resuelve la fluorescencia con un monocromador. Para lograr esto, el láser se sintoniza en resonancia con una única transición roto-vibro-electrónica, para poblar selectivamente por absorción, un estado particular, E_k del nivel electrónico superior. Luego, para obtener el *Espectro LIF de Dispersión*, se resuelve espectralmente la fluorescencia emitida desde el nivel poblado, obteniendo en general, información acerca de los diferentes estados del nivel electrónico inferior.

El espectro de dispersión genérico de una dada especie junto al proceso de excitación-emisión involucrado en su obtención, se encuentra esquematizado en la Figura 2.4. En dicha figura, puede observarse la secuencia de absorción inducida por la radiación láser

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

(sintonizando sucesivamente en una única transición roto-vibro-electrónica), seguida de la desactivación fluorescente de dicho nivel a los diferentes estados del nivel electrónico inferior.

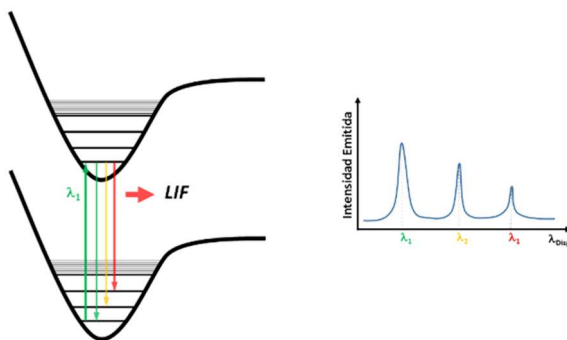


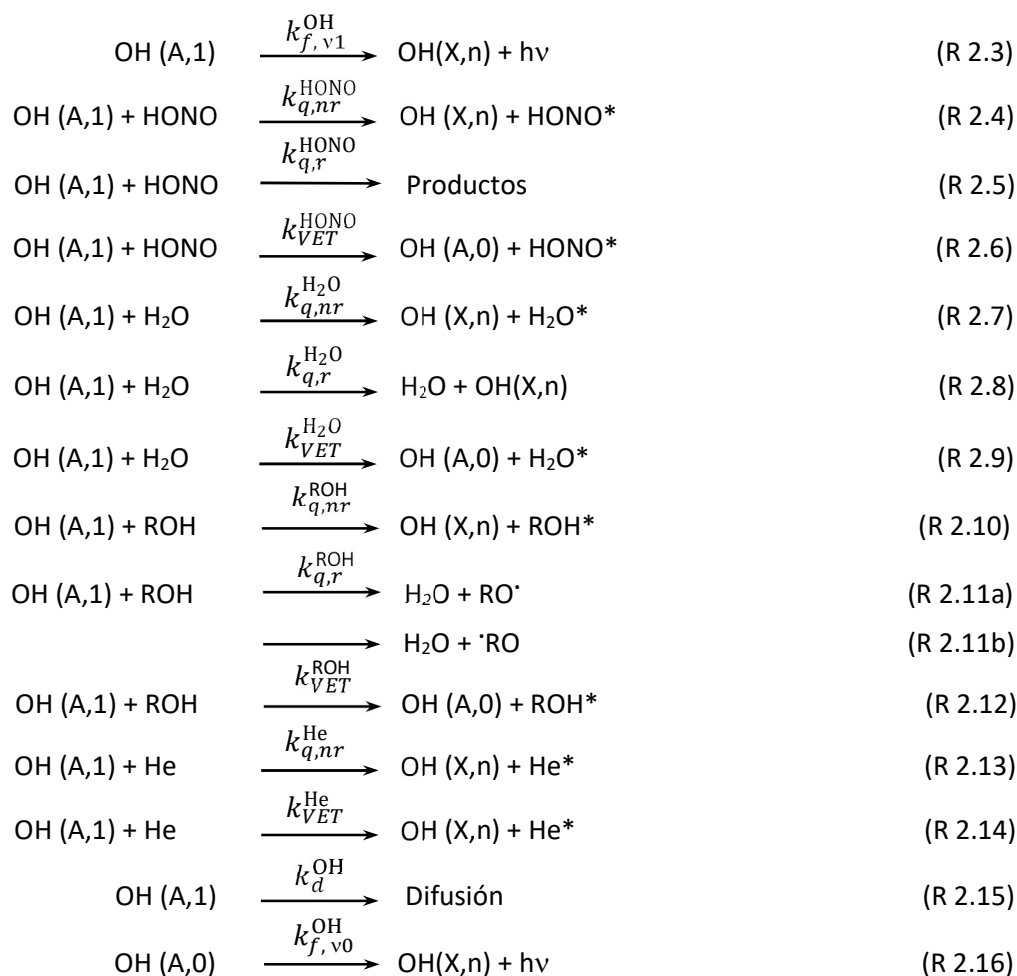
Figura 2.4: Representación esquemática de las transiciones involucradas en un experimento de LIF de dispersión. En este caso, la longitud de onda del láser de excitación es fijada, poblando sucesivamente el mismo estado del nivel superior, para luego resolver espectralmente la fluorescencia total emitida.

La principal diferencia entre las dos modalidades es entonces, la manera de coleccionar los fotones emitidos. Mientras que en LIF de Excitación se registra la fluorescencia total, en LIF de Dispersión, dicha fluorescencia se resuelve espectralmente, obteniendo diferente información según la modalidad que se emplee experimentalmente.

2.2.2.4. Mediciones cinéticas aplicando LIF: determinación de las constantes de quenching del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$)

En las condiciones experimentales del presente trabajo, el OH es preparado en el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), el tiempo de vida en dicho estado está determinado, en principio, por la competencia entre los siguientes procesos:

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF



El mecanismo propuesto a partir de los procesos 2.3 a 2.16 es complejo e involucra procesos de fluorescencia (2.3 y 2.16), de *quenching* no reactivo (2.4, 2.7, 2.10 y 2.13), de *quenching* reactivo (2.5, 2.8 y 2.11a y b), de transferencia de energía vibracional (2.6, 2.9, 2.12 y 2.14), también llamados VET (VET, acrónimo en inglés de Vibrational Energy Transfer) y de difusión de la zona de detección (2.15). Los procesos 2.7-9 aparecen en el mecanismo propuesto debido a que, como se describe en la sección 2.3.1.1., el HONO es preparado en solución acuosa y ambas moléculas son arrastradas a la zona de reacción mediante He que actúa como gas portador, el cual también ingresa a la zona de reacción.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

El proceso R 2.5 involucra el quenching reactivo de OH($A^2\Sigma^+$) con HONO. Debido a que la reacción descrita por este proceso no ha sido informada en bibliografía, no puede establecerse inequívocamente cuáles serán los productos obtenidos. No obstante, la reacción entre OH($A^2\Pi$) y HONO ha sido estudiada y los productos obtenidos son H₂O y NO₂(2A_1). Puesto que en este caso el OH se encuentra en el estado $A^2\Sigma^+$, tanto la producción de NO₂ en el estado 2A_1 , como en el estado 2B_2 son termodinámicamente accesibles. En consecuencia, se decidió dejar expresado de manera general a los productos de ese proceso. En los procesos 2.10, 2.11a y b y 2.12, ROH representa a los alcoholes que se estudiaron en este trabajo.

En el mecanismo propuesto se contemplan procesos VET a través de los cuales el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) del OH puede ser poblado. Sin embargo, no se ha contemplado ningún proceso de desaparición del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) por colisiones, el único proceso que involucra la desaparición de OH en dicho estado es el de fluorescencia (R 2.16). La razón por la que no se tiene en cuenta la desactivación colisional del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) es porque en las condiciones de presión empleadas en el presente trabajo, el OH excitado electrónicamente sólo puede colisionar una vez. Esto quiere decir que una vez poblado el OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) el único proceso que puede ocurrir para desactivarlo es la fluorescencia.

A partir del mecanismo propuesto puede escribirse la ecuación diferencial de velocidad para la desaparición del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) de la siguiente manera:

$$-\frac{\partial[\text{OH}(A,1)]}{\partial t} = (k_{f,v1}^{\text{OH}} + (k_{q,nr}^{\text{HONO}} + k_{q,r}^{\text{HONO}} + k_{\text{VET}}^{\text{HONO}})[\text{HONO}] + (k_{q,nr}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{q,r}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{VET}}^{\text{H}_2\text{O}})[\text{H}_2\text{O}] + (k_{q,nr}^{\text{ROH}} + k_{q,r}^{\text{ROH}} + k_{\text{VET}}^{\text{ROH}})[\text{ROH}] + (k_{q,nr}^{\text{He}} + k_{\text{VET}}^{\text{He}})[\text{He}] + k_d^{\text{OH}})[\text{OH}(A,1)] \quad \text{Ec (2.10)}$$

Si se desea estudiar el efecto que la especie ROH produce en la cinética de desaparición del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), se deben mantener constantes las concentraciones de todas las demás especies involucradas (HONO, H₂O y He). Además, trabajando en condiciones de pseudo primer orden, en las que $[\text{ROH}] \gg [\text{OH}(A, v' = 1)]$ (100 veces o más),

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

la concentración del alcohol se considera constante durante el experimento y por lo tanto puede ser incluida dentro de una pseudo constante, k_{obs} y la ecuación 2.10 puede ser resuelta obteniendo:

$$v = -\frac{\partial[\text{OH}(A, v' = 1)]}{\partial t} = k_{obs}[\text{OH}(A, v' = 1)] \quad (\text{Ec 2.11})$$

$$k_{obs} = k_{f, v1}^{\text{OH}} + (k_{q, nr}^{\text{HONO}} + k_{q, r}^{\text{HONO}} + k_{\text{VET}}^{\text{HONO}})[\text{HONO}] + (k_{q, nr}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{q, r}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{VET}}^{\text{H}_2\text{O}})[\text{H}_2\text{O}] \\ + (k_{q, nr}^{\text{ROH}} + k_{q, r}^{\text{ROH}} + k_{\text{VET}}^{\text{ROH}})[\text{ROH}] + (k_{q, nr}^{\text{He}} + k_{\text{VET}}^{\text{He}})[\text{He}] + k_d^{\text{OH}} \quad (\text{Ec 2.12})$$

$$k_{obs} = k_0 + (k_{q, nr}^{\text{ROH}} + k_{q, r}^{\text{ROH}} + k_{\text{VET}}^{\text{ROH}})[\text{ROH}] \quad (\text{Ec 2.13})$$

$$k_0 = k_{f, v1}^{\text{OH}} + (k_{q, nr}^{\text{HONO}} + k_{q, r}^{\text{HONO}} + k_{\text{VET}}^{\text{HONO}})[\text{HONO}] + (k_{q, nr}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{q, r}^{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{VET}}^{\text{H}_2\text{O}})[\text{H}_2\text{O}] \\ + (k_{q, nr}^{\text{He}} + k_{\text{VET}}^{\text{He}})[\text{He}] + k_d^{\text{OH}} \quad (\text{Ec 2.14})$$

En el término k_0 se incluyen todos los procesos que no involucran colisiones con la especie de interés. En consecuencia, a partir de las ecuaciones 2.11 y 2.13 se obtiene la ecuación integrada que describe la desaparición del OH del estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$):

$$[\text{OH}(A, 1)]_t = [\text{OH}(A, 1)]_0 e^{-k_{obs}t} \quad (\text{Ec 2.15})$$

La $[\text{OH}(A, 1)]_t$ está relacionada con la intensidad de fluorescencia mediante la siguiente ecuación,

$$[\text{OH}(A, 1)]_t = \frac{I_{(A,1) \rightarrow (X,n),t}}{v_{(A,1) \rightarrow (X,n)}^4 FC_{(A,1) \rightarrow (X,n)}} \quad (\text{Ec 2.16})$$

donde $I_{(A,1) \rightarrow (X,n),t}$ es la intensidad de fluorescencia, $v_{(A,1) \rightarrow (X,n)}$ la frecuencia de la transición involucrada y $FC_{(A,1) \rightarrow (X,n)}$ el correspondiente factor de Frank-Condon. La relación entre la concentración de los radicales OH a un dado tiempo y la intensidad de fluorescencia registrada en ese tiempo implica que el decaimiento temporal en la concentración de $\text{OH}(A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) es equivalente al decaimiento en la fluorescencia. Por lo tanto, si se ajusta

la fluorescencia resuelta en el tiempo del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), puede obtenerse la k_{obs} a cada una de las concentraciones de ROH a la cual fue llevado a cabo el experimento.

De la ecuación 2.13 se observa que a partir de la pendiente de un gráfico de k_{obs} vs [ROH] se obtiene la suma de las constantes de *quenching* (reactivo y no reactivo) y la constante de transferencia de energía vibracional entre el OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y el alcohol en estudio. Por otro lado, a partir de la ordenada al origen del mismo gráfico es posible obtener k_0 . En la sección 2.5.2.2 se presentan los gráficos correspondientes a k_{obs} vs [ROH], para cada uno de los alcoholes estudiados, a partir de los cuales se obtuvieron las k_q para cada alcohol.

En el presente trabajo, la medición cinética se realizó excitando al radical OH($X^2\Pi$) a una $\lambda = 281,99$ nm (transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$), presentada en la figura 2.1), la cual corresponde a las transiciones solapadas $Q_1(1,5)$, $P_{21}(1,5)$ y $R_2(2,5)$. Luego se detectó la fluorescencia observando la banda ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \rightarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 1$) a 314 nm (figura 2.1), mediante el uso de un monocromador dispuesto previo al fotomultiplicador.

2.3. Sistema experimental empleado

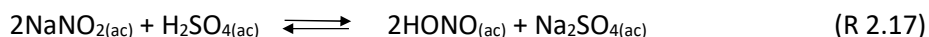
2.3.1. Sistema PLP-LIF

2.3.1.1. Generación de HONO, ingreso y mezcla de los gases reactantes

El sistema donde se llevaron a cabo los experimentos de PLP-LIF consta de dos cámaras acopladas, una de vidrio (cámara I) en donde se sintetizó el HONO, el cual es arrastrado por un gas portador hasta una segunda cámara (cámara II), que es donde se lleva a cabo la fotólisis del HONO, la excitación del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \leftarrow OH ($X^2\Pi$, $v'' = 0$), la relajación colisional del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con los diferentes ROH y la detección por LIF. En la figura 2.5 se observa cómo se acoplaron ambas cámaras para el montaje de esta técnica. La cámara

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

I consta de tres partes, un reservorio superior de 25 mL de volumen, con gotero incorporado, que contiene NaNO_2 0,1 M, un reservorio inferior, de 500 mL, el cual alberga H_2SO_4 al 10% P/V y un juego de llaves de teflón que controlan el pasaje de He (99,999% de pureza), que es utilizado como gas portador. Del reservorio superior se deja gotear lentamente el NaNO_2 hacia el inferior, produciendo HONO a partir de la reacción:



El vapor de HONO en equilibrio con la solución es arrastrado con He, por una línea de gas, hacia la cámara II, como se indica en la figura 2.5 mediante la línea anaranjada. El flujo de He es controlado con un controlador y medidor de flujo másico (MKS) controlado por una fuente (MKS 247C-4 canales), manteniéndolo en un valor lo suficientemente pequeño, como para arrastrar el HONO producido hacia la cámara II, sin contribuir apreciablemente a la presión total (P_T) de la cámara II. Además, el balón que contiene el H_2SO_4 se encuentra sumergido en un baño de hielo sobreenfriado con N_2 líquido para mantener la temperatura de la solución por debajo de 273 K, y de esta manera disminuir la presión de vapor de H_2O que es arrastrada hasta la cámara II. Debe notarse que el HONO ingresado a la cámara II siempre está mezclado con H_2O , por tal motivo lo llamaremos (HONO/ H_2O).

Por otro lado, el COV es arrastrado en otra línea de gas independiente, la cual se muestra en rojo en la figura 2.5 e ingresa a la cámara II por una entrada diferente a la del HONO. Ambas líneas están conectadas a un dispositivo de vidrio, que consta de dos tubos concéntricos, los cuales poseen entradas independientes y permiten el traslado de los gases de manera separada para ser mezclados en la zona de reacción. La figura 2.6 muestra una foto del mencionado dispositivo. Como puede observarse en dicha foto, el COV (rojo) ingresa en la cámara II a través del tubo exterior, mientras que el HONO (anaranjado) lo hace por el interior. A la salida de los respectivos tubos, se produce la mezcla de los gases y los láseres de fotólisis y excitación atraviesan la zona de reacción, de forma perpendicular a la dirección de la salida de los gases, 1 cm más delante de la misma.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

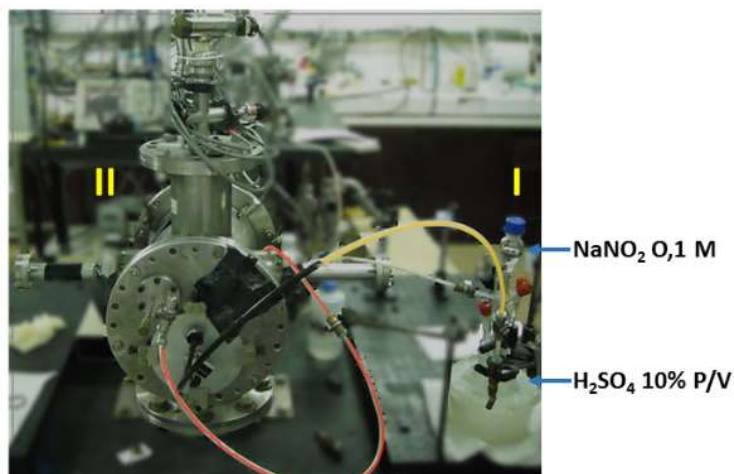


Figura 2.5: Sistema utilizado para los experimentos de PLP-LIF. En la cámara I (Derecha) se sintetiza *in situ* el HONO, el cual es arrastrado por He a través del canal coloreado en anaranjado, para ingresarlo en la cámara II (izquierda). En esta última se realiza la fotólisis del HONO, los experimentos de quenching de OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes y la detección del radical. El ROH es ingresado a la cámara II a través del canal coloreado en rojo.

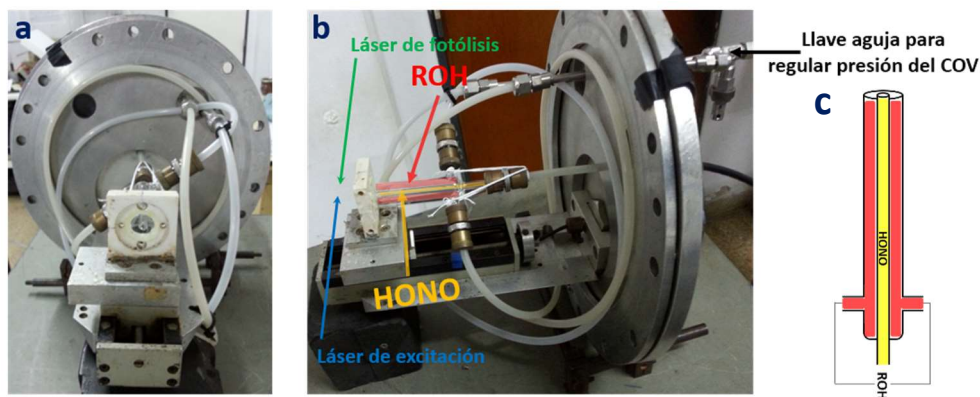


Figura 2.6: Dispositivo de vidrio desarrollado para ingresar el precursor del OH y el ROH a la cámara II de manera independiente, para ser mezclados directamente en la zona de reacción. Figura a, vista frontal del dispositivo; figura b, vista lateral; figura c esquema del dispositivo.

2.3.1.2 Detección del OH por LIF

La cámara de LIF (cámara II), ya formaba parte del laboratorio del grupo antes de iniciar con este proyecto de tesis. Esta cámara fue construida en acero inoxidable, y consta de un cuerpo cilíndrico de eje horizontal que es interceptado a 90° por un segundo cilindro de menor tamaño. En el remate de dichos cilindros, se encuentran las cuatro ventanas principales de la cámara, mientras que, en la parte superior y ortogonal al plano definido por los ejes de cada cilindro, se encuentra una quinta ventana, empleada para la conexión de los manómetros (figura 2.7, M1 y M2). En todos los casos, los sellos de aislación con el exterior son *o-rings* de vitón. Además, en la Figura 2.7 se muestra el paso de los láseres de fotólisis y excitación por las ventanas de cuarzo (VC) ubicadas en los extremos de los cilindros. Estos cilindros poseen en su interior un colimador, que consta de dos conos de acero pintados de negro, los cuales cumplen la función de colimar ambos láseres minimizando la luz dispersa.

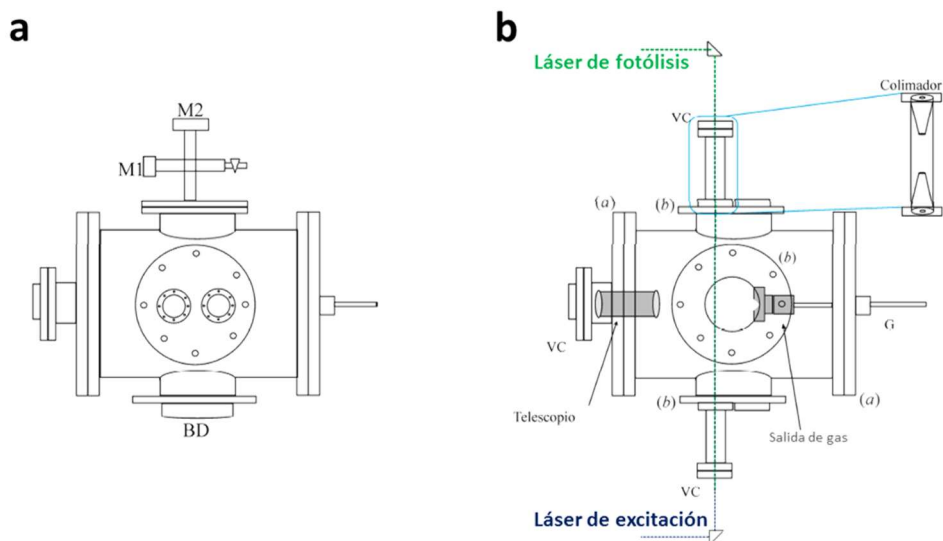


Figura 2.7: Representación esquemática de la cámara donde se realizaron los experimentos de PLP-LIF (cámara II).

El vacío en la cámara II se consigue por acción de una bomba rotatoria de dos etapas (Varian, mod. SD 450) con una velocidad de bombeo de $22 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ en el intervalo de 760 a

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

1×10^{-4} Torr, acoplada a una bomba difusora de aceite (Varian, mod. VHS-4) de 1200 L s^{-1} en el intervalo de 1×10^{-3} a 1×10^{-9} Torr. La conexión entre la difusora de aceite y la cámara está sellada mediante un *o-ring* de goma; e interpuesta entre la bomba rotatoria y la cámara, hay una trampa de N_2 líquido. La presión de la cámara fue registrada permanentemente durante el desarrollo de los experimentos, mediante los manómetros acoplados a las ventanas indicadas en la figura 2.6 como M1 y M2. El primero de ellos es del tipo Pirani (Varian, mod. 531), útil para presiones que van desde 760 a 1×10^{-3} Torr, y el segundo es un tubo de ionización de tipo Bayard-Alppert (Varian, mod.564), que permite registrar la presión en el intervalo de 1×10^{-3} a 1×10^{-9} Torr. La lectura de sendos manómetros puede realizarse de modo independiente, mediante una unidad de control (Varian, mod. Multi-Gauge) que actúa a su vez de dispositivo de seguridad para salvaguardar el manómetro de ionización, evitando el encendido de su filamento incandescente cuando la presión en la cámara es superior a 1.10^{-2} Torr. No obstante, debido a que durante este trabajo nunca fueron requeridas presiones menores a 1×10^{-3} Torr, sólo fue necesario utilizar la bomba rotatoria de dos etapas (Varian, mod. SD 450) y el manómetro del tipo Pirani (Varian, mod. 531).

Como se mencionó en la sección anterior, la mezcla gaseosa ingresa a la cámara II 1 cm antes de ser intersectada por los láseres de fotólisis y de excitación a 90° (ver figuras 2.6 y 2.7). Ambos láseres fueron contrapropagados colinealmente como se muestra en la figura 2.7.

2.3.1.3 Detección de fotones

Los fotones fueron detectados por un tubo fotomultiplicador PMT (Hamamatsu, mod. R636), polarizado por una fuente estabilizada de alto voltaje (Burle, mod. PF1053); y en todos los casos, entre el volumen puntual de análisis (zona emisora de fotones) y el detector PMT, se interpuso un telescopio de Galileo, formado por dos lentes biconvexas de

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

cuarzo grado UV (Thorlabs Corp.), tal y como el que se esquematiza en la figura 2.8. La finalidad de este telescopio fue mejorar la relación señal/ruido, incrementando la eficiencia de colección de fotones por aumento del ángulo sólido de detección.

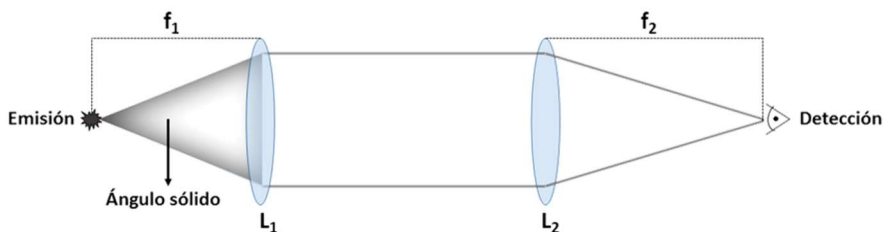


Figura 2.8: Representación esquemática de un telescopio de Galileo. L_1 y L_2 corresponden a la lente 1 (lente colectora de luz) y la lente 2, mientras que f_1 y f_2 son sus respectivas distancias focales.

Tanto en la modalidad LIF de Excitación como en la de Dispersión, se utilizó el mismo telescopio, pero en el caso de la técnica LIF de Dispersión fue necesario resolver la fluorescencia espectralmente mediante el uso del monocromador (McPherson, mod. 218, de 30 cm de distancia focal, equipado con una red de difracción de $1200 \text{ líneas mm}^{-1}$) posicionando entre el telescopio y el PMT.

2.3.1.4 Láseres

Para estos experimentos se utilizan dos sistemas láser, uno para la fotólisis del HONO y el otro para la excitación del radical OH. La radiación de fotólisis se obtiene a partir del tercer armónico de un láser de Nd:YAG (Surelite - Continuum), el cual emite radiación a 355 nm. Por otro lado, la radiación sintonizable de excitación se obtiene a partir de un láser de colorantes (Sirah, Cobra - Strech), bombeado por el segundo armónico de un Nd:YAG (Spectra-Physics Quanta Ray INDI-HG). Este sistema láser, permite obtener radiación sintonizable en el intervalo 276 - 290nm. La radiación emitida por el láser de colorantes, es doblada en frecuencia mediante el uso de un cristal doblador BBO Tipo II, montado sobre un sistema sintonizador automático. El colorante utilizado para este sistema láser es la

Rhodamina 590 (Intervalo de emisión 552-580 nm) disuelta en Metanol (Dorwill S. A.) al 99,9% de pureza.

2.3.1.5. La señal

El ingreso de la mezcla gaseosa a la cámara, arrastrada por He ocurre en forma continua. Sin embargo, ambos sistemas láser operan de forma pulsada con una frecuencia de 10 Hz. La sincronización de los eventos se logra a través del uso de un generador de pulsos y un fotodiodo, cuyo funcionamiento se detalla en la siguiente sección. Los láseres de fotólisis y excitación, sincronizados temporalmente, arriban a la zona de reacción de forma colineal, pero en sentido opuesto. En posición axial a la dirección de los pulsos láser y colineal a la salida de gas, se encuentra el telescopio de Galileo y luego el PMT (ver figura 2.7). Este último, está conectado a un osciloscopio, el cual registra la señal eléctrica producida por el PMT. La señal es finalmente digitalizada y almacenada mediante un programa escrito en LabVIEW, desarrollado en el grupo, que se encuentra instalado en una computadora conectada al osciloscopio.

Con este sistema experimental se realizaron tres tipos de experimentos, espectros LIF de Excitación, espectros LIF de Dispersión y determinaciones del tiempo de vida del OH en función de la presión del ROH. En LIF de Excitación, la señal se determinó en función de la λ_{exc} , tal y como se explicó en la sección 2.2.2, para LIF de Dispersión, la λ_{exc} se mantuvo constante y se escaneó la red de difracción del monocromador que se instaló entre el telescopio de Galileo y el fotomultiplicador, de forma tal de registrar intensidad de fluorescencia en función de la $\lambda_{emisión}$ que dejaba pasar el monocromador (ver sección 2.2.3), de esta manera la fluorescencia fue resuelta espectralmente. Por último, para los experimentos de tiempo de vida del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), la λ_{exc} se mantuvo fija y se resolvió temporal y espectralmente la señal de fluorescencia, obteniendo el decaimiento fluorescente sólo de la transición OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \rightarrow OH($X^2\Pi$, $v' = 1$), centrada en 314 nm.

2.3.1.6. Sincronización de los eventos

La sincronización de los eventos, a la frecuencia fija de 10 Hz, se lleva a cabo mediante un generador de cuatro canales (Berkeley Nucleonics Corp., mod. 575), de pulsos TTL de 5 V, con retrasos mínimos de 25 ps y variables cada uno respecto a otros.

La necesidad en encontrar los retrasos óptimos en la secuencia de eventos involucrados en un dado experimento, proporciona al equipo generador de pulsos, una importancia singular. Y es la determinación de estos tiempos, propios y variables con las condiciones de cada experimento, lo que involucra una etapa fundamental en cada determinación llevada a cabo en el laboratorio.

Como se mencionó previamente, la mezcla gaseosa ingresa de forma continua a la cámara. El primer evento sincronizado es el arribo del láser de fotólisis, por lo cual, la primera orden emitida desde el generador de pulsos es el disparo de la lámpara de dicho láser. La orden se emite desde el canal A (CHA) del generador de retrasos y a los 68 μs , desde el canal C (CHC) se emite una orden para el disparo de la lámpara del láser de excitación. El canal B (CHB) se encuentra sincronizado con el CHA y a los 290 μs luego de que se dispara el CHA, el generador de retrasos da la orden para disparar el conmutador de factor Q del láser de fotólisis a través del CHB. Algo similar ocurre entre los canales C y D (CHD), el CHD está sincronizado con el CHC, en consecuencia, 233 μs después que es enviada la orden de disparo a través del CHC, se envía la orden al CHD para disparar el conmutador de factor Q del láser de Nd:YAG que bombea al láser de colorantes responsable de la excitación del OH. En la figura 2.9 se presenta un esquema gráfico que sintetiza la generación de los diferentes pulsos.

Por último, para enviar la orden de disparo del osciloscopio, se utiliza un fotodiodo, el cual se encuentra a la salida del láser de colorantes. Cuando el fotodiodo recibe luz proveniente de un reflejo del láser, envía una señal eléctrica al osciloscopio para dispararlo.

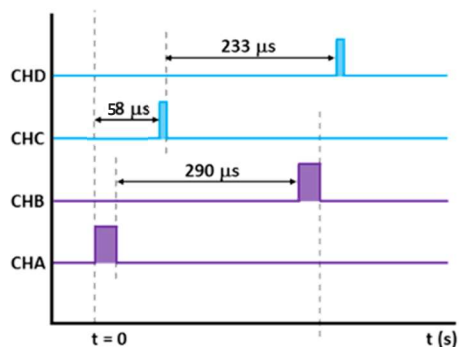


Figura 2.9: Representación esquemática de los pulsos eléctricos que controlan un experimento típico de PLP-LIF. Notar que el tiempo cero está dado por el disparo de la lámpara del láser de fotólisis (CHA).

2.4. Metodología computacional

Debido a la naturaleza de los experimentos llevados a cabo y dado que se pretende obtener información molecular detallada a partir de los mismos, el uso de herramientas de modelado molecular bajo el formalismo de la Mecánica Cuántica (MC) resulta insoslayable para complementar la interpretación experimental y así obtener un panorama detallado y completo de la física subyacente en estos sistemas. En este sentido, del vasto conjunto de estrategias computacionales existentes en la actualidad, en esta parte de la tesis, sólo se utilizaron herramientas de cálculos de estructura electrónica (EE) implementando distintas estrategias y métodos. Puesto que el estudio detallado de los formalismos involucrados en las metodologías de cálculo EE no ha sido un objetivo de la tesis, no se explicarán detalladamente los fundamentos de las metodologías empleadas. Al lector interesado en estos tópicos se le recomienda bibliografía específica, tal y como la que encontrará en la ref. 34. Lo que se pretende ahondar aquí son los motivos por los cuales se eligieron las metodologías EE utilizadas.

Debido a que el interés fundamental de esta parte del trabajo es interpretar la dinámica de colisiones del radical OH en el estado $A^2\Sigma^+$, es necesario utilizar formalismos

adecuados en la descripción de estados excitados. En este sentido, el formalismo basado en la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT, acrónimo en inglés de *Time Dependent Density Functional Theory*) ha demostrado ser de los más eficientes a la hora de calcular propiedades en el estado excitado, pues se logran obtener resultados con un grado razonable de exactitud en escalas de tiempo computacionales muy inferiores, comparado con los demás formalismos existentes comúnmente utilizados (CASPT2, CC2, CC3, EOM-CCSD), una muy breve descripción de esta metodología es presentada en el Anexo 2.1.^{35,36}

Si bien es cierto que, mientras DFT ha probado ser extremadamente útil en la predicción de propiedades termodinámicas y espectroscópicas de las moléculas, una gran cantidad de los funcionales utilizados en DFT exhiben una falla sistemática en que subestiman la energía de los estados de transferencia de carga (TC), tales como transiciones electrónicas del tipo Rydberg en átomos, de transferencia de carga en moléculas, como así también se vuelve crítico para sistemas que contienen una conjugación extendida, tales como sistemas de polímeros conductores, porfirinas, clorofirinas, etc.³⁷⁻³⁹ Este efecto ha sido atribuido a la manera incorrecta en que es descrito el término energético de largo alcance por el potencial de intercambio.⁴⁰ Sin embargo, el mencionado problema puede ser superado por el uso de funcionales híbridos,⁴¹ los cuales mejoran el término de intercambio, o bien, modificando la forma en que el funcional describe las interacciones de largo alcance.⁴²⁻⁴⁴

Recientemente, Yanai y *col.*, propusieron un nuevo funcional híbrido, el cual incluye una atenuación por el método de Coulomb. Este funcional, denominado CAM-B3LYP, combina las características del funcional híbrido B3LYP,⁴⁵ con los funcionales corregidos para las propiedades de largo alcance, propuestos por Hirao y *col.*^{46,47} El objetivo del desarrollo del funcional CAM-B3LYP fue el de superar las desventajas expresadas anteriormente calculando de manera más exacta las transiciones a estados TC, al mejorar el comportamiento de largo alcance en el potencial de intercambio. La demostración de sus prestaciones en la descripción de sistemas en el estado excitado ha sido presentada en

numerosos trabajos, utilizando distintos tipos de sistemas.⁴⁸⁻⁵¹ Se ha encontrado además que en sistemas que no presentan ninguno de los casos problemáticos mencionados anteriormente, la descripción de CAM-B3LYP se asemeja a la de otros funcionales, que resultan ser eficaces en la descripción de este tipo de sistemas.

Sin embargo, CAM-B3LYP presenta la desventaja que, en algunos casos, sobreestima la separación de carga inherente al estado fundamental, llevando a un valor sobreestimado del momento dipolar en dicho estado. Además, subestima drásticamente la separación de carga (y momento dipolar) en el estado excitado TC.⁵² Como consecuencia de esta advertencia, se constató la validez del uso del funcional CAM-B3LYP antes de aplicarlo a los sistemas estudiados en el presente trabajo, comparando los resultados obtenidos con este funcional, con información experimental de OH($A^2\Sigma^+$), y de un sistema análogo como es el complejo OH($A^2\Sigma^+$)...H₂O, el cual ha sido estudiado por el grupo de Francisco y *col.*, mediante una de las metodologías más potentes y exactas disponible hasta el momento, que involucra el formalismo *Equation of Motion* junto al de *Coupled Cluster* (EOM-CCSD(T)).⁵³

Con el objetivo de mantener la consistencia en el estudio computacional, los complejos entre los alcoholes estudiados y el OH en los estados electrónicos $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$, fueron optimizados utilizando el mismo formalismo, uCAM-B3LYP sin restricción de simetría en orbitales, por tratarse de un sistema de capa abierta, utilizando la base de Dunning aug-cc-PVDZ. Para el caso de los complejos con el OH($X^2\Pi$), la energía electrónica fue recalculada a nivel uCCSD(T), con inclusión de estados tripletes, utilizando la misma base. El objetivo de este refinamiento en la energía fue lograr una mayor exactitud química al utilizar las correcciones de energía de punto cero y termoquímicas, otorgadas por CAM-B3LYP en conjunto con las energías electrónicas calculadas con gran exactitud por el método CCSD(T). Todos los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian 09.⁵⁴

Por último, una discusión que merece ser llevada a cabo cuando se modelan sistemas enlazados débilmente, es acerca del dilema sobre el error por superposición de bases (BSSE, acrónimo en inglés para Basis Set Superposition Error). La existencia de este error

ha sido bien establecida desde el punto de vista teórico.⁵⁵⁻⁵⁷ Este asunto es especialmente importante cuando se realizan cálculos de energía en complejos del tipo vdW o HB, como así también de estados de transición, puesto que la BSSE y la energía de enlace de tales sistemas suelen ser del mismo orden.

El procedimiento más utilizado en la corrección de BSSE es el denominado *Counterpoise* (CP).^{58,59} El método CP, aplicado a un sistema en donde dos monómeros interactuantes forman un dímero, corrige el BSSE calculando cada monómero con las funciones bases del otro (pero sin incorporar sus núcleos y electrones), usando un tipo de orbitales conocido como orbitales fantasma. Sin embargo, el uso de este método se ha convertido en un tema polémico puesto que varios autores han propuesto que sobreestima el BSSE.⁶⁰⁻⁶⁶ Dunning ha señalado que “es posible y muy probable que las energías de enlace computadas sin la corrección CP sean más parecidas a las obtenidas mediante la corrección por set de bases completo. Esta situación es debida al hecho de que la convergencia en BSSE y con el conjunto de bases, a menudo presentan signos opuestos”.⁶⁷ Puesto que no puede ser establecido *a priori* cómo será el comportamiento en cada caso, en este trabajo se utilizó, a modo de evaluación previa, la energía de enlace calculada para el sistema del dímero de agua, para el cual se cuenta también con la correspondiente determinación experimental. El valor experimental para la energía de disociación del dímero de agua es de 5,4 kcal mol⁻¹.⁶⁸ Las energías modeladas con y sin corrección CP, calculadas a nivel de teoría uCCSD(T)//CAM-B3LYP/aug-cc-PVTZ son 2,14 y 3,12 kcal mol⁻¹, respectivamente. Si bien ambos valores obtenidos son similares, el calculado con la corrección CP presenta mayor error relativo ($\approx 60\%$), que el que no incluye la corrección ($\approx 40\%$). Este resultado sugiere que, para el dímero de agua, a este nivel de teoría, el BSSE y el error ocasionado por la limitación de la base se cancelan entre sí. Este efecto ha sido observado también por Galano *y col.*, quienes calcularon las energías de enlace para el dímero de agua a nivel CCSD(T)//BHandHLYP/6-311++G**, obteniendo valores de 3,9 kcal/mol y 5,2 kcal/mol, aplicando la corrección CP y sin aplicarla, respectivamente.⁶⁸ Este análisis puede ser extendido a los complejos pre-reactivos entre ROH y radicales OH, dada la similitud de los

enlaces de Hidrógeno involucrados en ellos y en el dímero de agua, y a la similitud en las energías electrónicas de enlace. En consecuencia, todos los cálculos EE fueron realizados sin contemplar el efecto de BSSE.

2.5. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con el equipamiento desarrollado en esta tesis (descrito en la sección 2.3), respecto del estudio del quenching entre el radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes de distinta complejidad. Cabe recalcar en este punto que, para simplificar la lectura, se decidió mostrar sólo aquellos resultados necesarios para sustentar la discusión del capítulo, los cuales constituyen un resumen de los sistemas y condiciones experimentales explorados durante este trabajo de tesis.

2.5.1. Generación de radical OH a partir de la fotólisis de HONO a 355 nm y detección del mismo mediante LIF de Excitación

Como se explicó en las secciones 2.2.1 y 2.2.2, los tres componentes principales para la generación del radical OH y detección del mismo en la cámara de LIF son, una mezcla gaseosa entre el precursor (HONO) y un gas portador, un pulso láser a 355 nm para fotolizar el HONO (de acuerdo a la ecuación química R 1.4) y un segundo pulso láser que produzca la transición del OH ($X^2\Pi$) a algún estado excitado a partir del cual su fluorescencia pueda ser detectada. En la Figura 2.10, se presenta un ejemplo típico de señal de fluorescencia resuelta en el tiempo (también llamada traza) del radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). En dicha figura puede observarse que la señal de fluorescencia sólo es observada cuando los tres componentes anteriormente mencionados ingresan a la cámara de LIF, recalcando que el láser de excitación debe ingresar posteriormente (o al menos, al mismo tiempo) que el de fotólisis puesto que, deben estar presentes los radicales OH en la zona de reacción para

que los mismos puedan ser detectados por fluorescencia. En este sentido, se encontró que el retraso temporal óptimo entre ambos láseres es de 1 μs , y por ello, este retraso fue mantenido durante casi todos los experimentos realizados y de aquí en más, a menos que se diga lo contrario, queda implícito dicho retraso entre ambos láseres.

A partir de la Figura 2.10 puede observarse que la traza correspondiente a la luz dispersa del pulso láser de excitación (traza negra) decae mucho más rápido que la correspondiente a la señal de fluorescencia del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) (traza roja). La causa de esto radica en que el tiempo de vida media del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) ($\tau_{1/2}$), determinado en (736 ± 39) ns,^{6,7} es muy superior a la duración del pulso de excitación, comprendido entre 4 y 6 ns. Por otra parte, en condiciones óptimas como en las presentes, la intensidad de luz detectada por fluorescencia es superior a la proveniente de la luz dispersa del láser. Además, para asegurar que la luz dispersa del láser de excitación no interfiera en la determinación de los coeficientes de velocidad de decaimiento de la fluorescencia, los ajustes exponenciales se realizaron a partir de $t = 100$ ns.

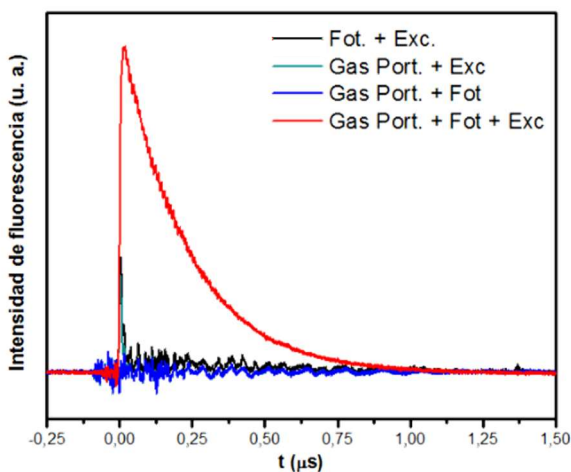


Figura 2.10: Señales de luz determinadas en distintas condiciones experimentales. En rojo se muestra una señal de fluorescencia resuelta en el tiempo del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), obtenida en presencia de precursor y de los láseres de fotólisis y excitación. En negro la señal de luz determinada sólo en presencia de los láseres mencionados, en celeste en presencia de precursor y del láser de excitación y en azul en presencia de precursor y láser de fotólisis.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

Para confirmar que la señal observada correspondía a OH sin la interferencia de otra especie, se tomó un espectro LIF de excitación entre 280 y 284 nm, el cual muestra las transiciones rotacionales correspondientes a la banda $A^2\Sigma^+$ ($v' = 1$) \leftarrow $X^2\Pi$ ($v'' = 0$) de este radical. Este espectro experimental es presentado en la Figura 2.11, junto con una simulación del mismo, realizada con el programa LIF Base 2.1,⁶⁹

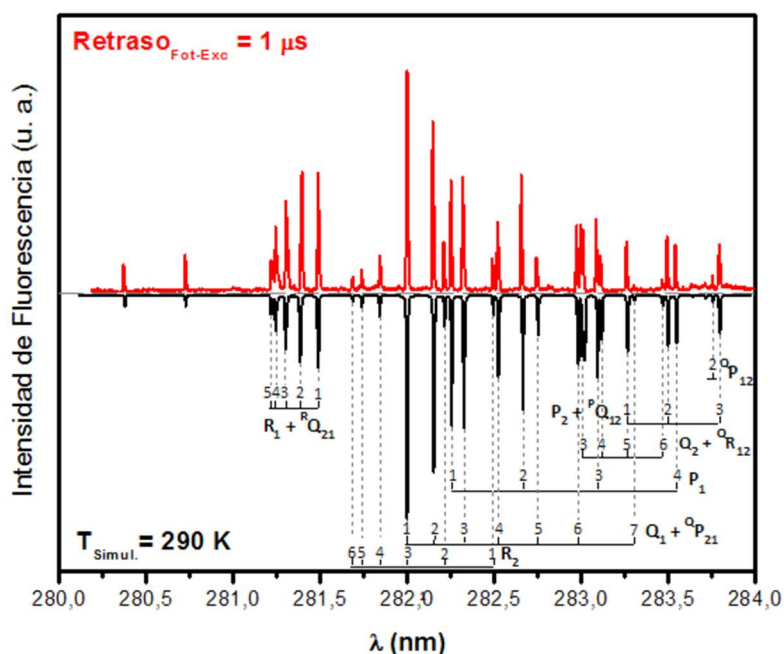


Figura 2.11: Rojo: Espectro LIF de excitación del radical OH medido en la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$). Negro: Simulación del espectro realizada con el programa LIFBase 2.1,⁶⁹ utilizando una $T_{\text{simulación}} = 290$ K, ancho de banda del láser de 5 pm.

A partir de la Figura 2.11 se observa una muy buena correlación entre las transiciones del espectro experimental (rojo) y el simulado (negro). La temperatura rotacional de simulación que mejor ajustó el espectro experimental fue 290 K. Al comparar ambos espectros, no se observa ninguna transición diferente a las simuladas para el radical OH. Esto significa que la señal observada en estas condiciones pertenece inequívocamente al radical, sin la intervención de ninguna otra especie en el intervalo de longitudes de onda estudiadas. Por último, teniendo en cuenta que la temperatura a la cual se registró el espectro de la figura 2.11 fue de (294 ± 2) K y que la simulación a 290 K ajusta bien con el

espectro experimental, puede establecerse que los radicales OH($X^2\Pi$) se encuentran termalizados al momento de ser probados por el láser de excitación (1 μ s después de la fotólisis del HONO).

2.5.2. *Quenching* colisional del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$)

Como se describió en la sección 2.2.2.4, el mecanismo de *quenching* colisional del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), en las presentes condiciones experimentales, es complejo e involucra colisiones tanto con el ROH en estudio, como también con HONO, H₂O y He. En dicho mecanismo no se tuvo en cuenta la posibilidad de auto *quenching* del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) (*quenching* con otro radical OH) porque la concentración de radicales es muy baja para que este proceso sea apreciable. La concentración de radicales OH, bajo las condiciones de trabajo, puede estimarse a partir de la siguiente ecuación:

$$[\text{OH}] = [\text{HONO}] 5 \times 10^{12} \text{ mJ}^{-1} \text{ nm}^{-1} \lambda_{\text{Fotólisis}} \sigma_{\text{HONO}}^{\lambda_{\text{Fotólisis}}} \phi F \quad (\text{Ec 2.18})$$

En la ecuación 2.18, la constante $5 \times 10^{12} \text{ mJ}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ corresponde al cociente $1/(hc)$, donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. $\lambda_{\text{Fotólisis}}$ corresponde a la longitud de onda de fotólisis del precursor, expresada en nm, $\sigma_{\text{HONO}}^{\lambda_{\text{Fotólisis}}}$ en unidades de cm^2 , es la sección eficaz de absorción de luz a la $\lambda_{\text{Fotólisis}}$, ϕ es el rendimiento cuántico de fotólisis el cual ha sido determinado en 0,9 (para este cálculo se aproxima $\phi = 1$),⁷⁰ y F la fluencia del láser utilizado para la fotólisis en unidades de mJ cm^{-2} . En las condiciones de trabajo y considerando que la presión de precursor ingresada a la cámara correspondía únicamente a HONO, puede estimarse la $[\text{OH}]$ en $1,8 \cdot 10^{14}$ moléculas cm^{-3} . Esto corresponde a un límite superior para la $[\text{OH}]$, de hecho, la concentración de radicales debe ser considerablemente menor al valor mencionado debido a la presencia de H₂O que ingresa junto con HONO. No obstante, aun con una $[\text{OH}] = 1,8 \cdot 10^{14}$ moléculas cm^{-3} , y suponiendo que el coeficiente de

auto *quenching* del OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$), el cual no es conocido, asume el valor correspondiente al límite difusional, puede estimarse que en estas condiciones el OH sufriría aproximadamente $7,5 \cdot 10^{-3}$ colisiones de auto *quenching* durante su tiempo de vida en el estado ($A^2\Sigma^+, v' = 1$).

Por otra parte, la desactivación del OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) producida por colisiones con He (reacciones 2.13 y 2.14) también es despreciada, debido al hecho de que k_q^{He} es muy pequeño ($\approx 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁷¹ y la presión de He utilizada en las presentes condiciones es muy baja ($\ll 0,1$ Torr). En consecuencia, la ecuación 2.14 se simplifica a:

$$k_0 = k_{f, v1}^{OH} + (k_{q, nr}^{HONO} + k_{q, r}^{HONO} + k_{VET}^{HONO})[HONO] + (k_{q, nr}^{H_2O} + k_{q, r}^{H_2O} + k_{VET}^{H_2O})[H_2O] + k_d^{OH} \quad (\text{Ec 2.19})$$

Por lo tanto, previo al estudio de *quenching* entre OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) y alcoholes, se estudió el *quenching* del OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) por la mezcla (HONO/H₂O), cuyos resultados son presentados en el siguiente apartado.

2.5.2.1. *Quenching* entre OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) y la mezcla (HONO/H₂O)

Al momento de llevar a cabo este estudio, no se encontró que estuviera informado en bibliografía el coeficiente de *quenching* de OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con HONO (k_q^{HONO}), a diferencia de $k_q^{H_2O}$ que ha sido bien determinado por Crosley y col., $k_q^{H_2O} = (6,6 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁷²

Los procesos involucrados en colisiones entre OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) y (HONO/H₂O) son mostrados en las ecuaciones químicas 2.4 a 2.9 de la sección 2.2.2.4. En la figura 2.12, se presenta la fluorescencia resuelta en el tiempo para el OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) en presencia de diferentes presiones de la mezcla (HONO/H₂O). A partir de dicha figura, puede observarse que los perfiles de fluorescencia siguen un decaimiento del tipo exponencial, por lo que, los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden de decaimiento desde el estado

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) son obtenidos a cada presión de la mezcla, ajustando las correspondientes trazas a una ecuación de decaimiento exponencial como la ecuación 2.15.

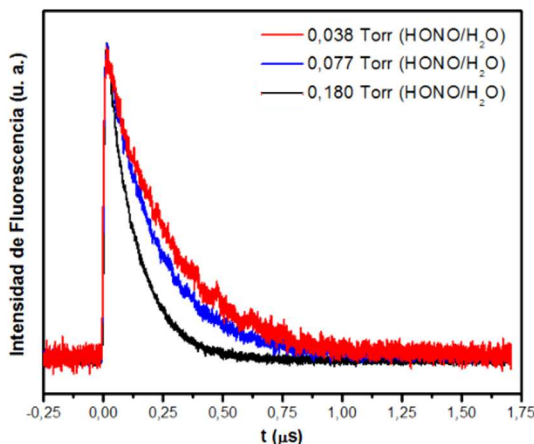


Figura 2.12: Perfiles de fluorescencia resuelta en el tiempo del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) en presencia de distintas presiones de la mezcla (HONO/H₂O).

Tal y como se explicó en la sección 2.2.2.4, la relación entre k_{obs} y la concentración del *quencher* en estudio (en el presente caso [HONO/H₂O]) es lineal (ecuación 2.13). De acuerdo con las consideraciones de la sección anterior, k_{obs} (pendiente de la recta ajustada) está dado por la ecuación 2.20.

$$k_{obs} = k_0 + (k_{q,r}^{HONO} + k_{q,nr}^{HONO} + k_{VET}^{HONO}) [HONO] + (k_{q,r}^{H_2O} + k_{q,nr}^{H_2O} + k_{VET}^{H_2O}) [H_2O] \quad (\text{Ec 2.20})$$

$$k_0 = k_{f,v1}^{OH} + k_d^{OH} \quad (\text{Ec 2.21})$$

En consecuencia, el coeficiente de *quenching* medido engloba, en principio, tanto a los procesos reactivos como no reactivos, como así también, a los de transferencia de energía vibracional tanto por el HONO como por el H₂O. Sumado a esto, en las presentes condiciones experimentales no es posible estimar cuanto corresponde del total de la mezcla (HONO/H₂O) a cada una de las especies que la conforman. Esto trae como consecuencia que el coeficiente de *quenching* que se determina en estas condiciones es

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

una constante global con la mezcla (HONO/H₂O) tomada como si se tratara de un solo *quencher*, $k_{q, Global}^{(HONO/H_2O)}$. De esta manera se establece:

$$k_{obs} = k_0 + k_{q, Global}^{(HONO/H_2O)} [(HONO/H_2O)] \quad (\text{Ec 2.22})$$

$$k_{q, Global}^{(HONO/H_2O)} = k_{q,r}^{(HONO/H_2O)} + k_{q,nr}^{(HONO/H_2O)} + k_{VET}^{(HONO/H_2O)} \quad (\text{Ec 2.23})$$

Por otra parte, debido al gran volumen de la cámara de LIF utilizada y a que el detector de presión se encontraba lejos de la zona de reacción, no es posible asegurar homogeneidad en la presión de la cámara. Siendo mayor la presión en la zona de reacción comparada con la zona de sensado. En consecuencia, se realizó una calibración en la presión utilizando el experimento de *quenching* con el sistema (HONO/H₂O) y el valor del coeficiente de velocidad, $k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)}$ informado en bibliografía para el sistema (HNO₃/H₂O), el cual fue determinado en condiciones similares a las del presente trabajo por Hancock y *col.*⁷³ La aproximación que se realizó para calibrar la presión fue suponer que $k_{q, Global}^{(HONO/H_2O)} = k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)} = (5,77 \pm 0,43) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁷³ La descripción de la aproximación realizada se detalla en el Anexo A.2.2 y en lo que sigue se toma por supuesto que los resultados presentados han sido calibrados para obtener el valor correcto de presión.

Las figuras 2.13a y b muestran los gráficos de los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden (k_{obs}) en función de la concentración de la mezcla (HONO/H₂O), antes y después de realizar la calibración en la presión, respectivamente. En ambos casos se observa el comportamiento lineal esperado en k_{obs} y el mismo k_0 , el cual tiene un valor de $1,98 \pm 0,03) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Teniendo en cuenta que el valor informado en bibliografía para la k_f es de $(1,36 \pm 0,06) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,⁷ eso establece el valor para la $k_d^{OH} = (0,62 \pm 0,09) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

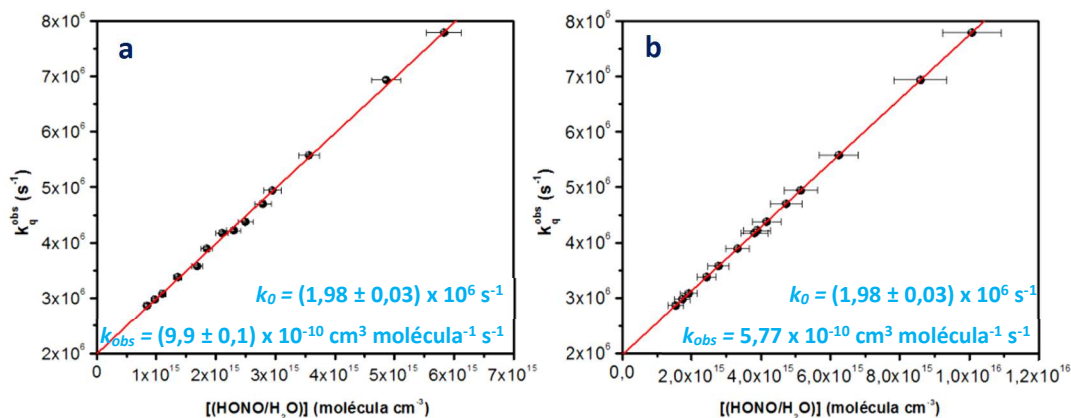


Figura 2.13: Gráficos de k_{obs} en función de $[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})]$ antes de calibrar la presión en la cámara de LIF (a) y luego de calibrar la presión (b).

2.5.2.2. Quenching colisional del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes

Luego de estudiar el *quenching* del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con su precursor (HONO/H₂O), se procedió a estudiar la desactivación colisional del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) por la serie de alcoholes alifáticos CH₃OH (MeOH), C₂H₅OH (EtOH), C₃H₇OH (n-PropOH) y C₄H₉OH (n-ButOH). En este estudio, se procedió de manera similar a la mencionada en la sección anterior, trabajando en condiciones de pseudo primer orden con respecto al ROH, y se determinaron los k_q para cada uno de los alcoholes listados. Los resultados son presentados en las figuras 2.14a-d.

Los coeficientes obtenidos a partir de los ajustes de los $k_{\text{obs}}^{\text{ROH}}$ en función de la [ROH] corresponden, en principio, a la suma de los procesos esquematizados por las ecuaciones químicas 2.10, 2.11 y 2.12. De esta manera, de acuerdo a las ecuaciones 2.13 y 2.14, y lo discutido anteriormente se obtiene que:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{q,\text{Global}}^{\text{ROH}}[\text{ROH}] \quad (\text{Ec 2.24})$$

$$k_{q,\text{Global}}^{\text{ROH}} = k_{q,\text{nr}}^{\text{ROH}} + k_{q,\text{r}}^{\text{ROH}} + k_{\text{VET}}^{\text{ROH}} \quad (\text{Ec 2.25})$$

$$k_0 = k_{f,v1}^{\text{OH}} + k_{q,\text{Global}}^{(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})}[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})] + k_{\text{d}}^{\text{OH}} \quad (\text{Ec 2.26})$$

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

En la tabla 2.1 se encuentran los valores de $[HONO/H_2O]$ correspondientes a los experimentos con cada uno de los alcoholes de la serie, como así también los correspondientes valores de k_0 . A partir de estos valores y de la k_f informada para el OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), se obtuvo el valor de k_d^{OH} para los experimentos con cada uno de los alcoholes de la serie, utilizando la ecuación 2.26.

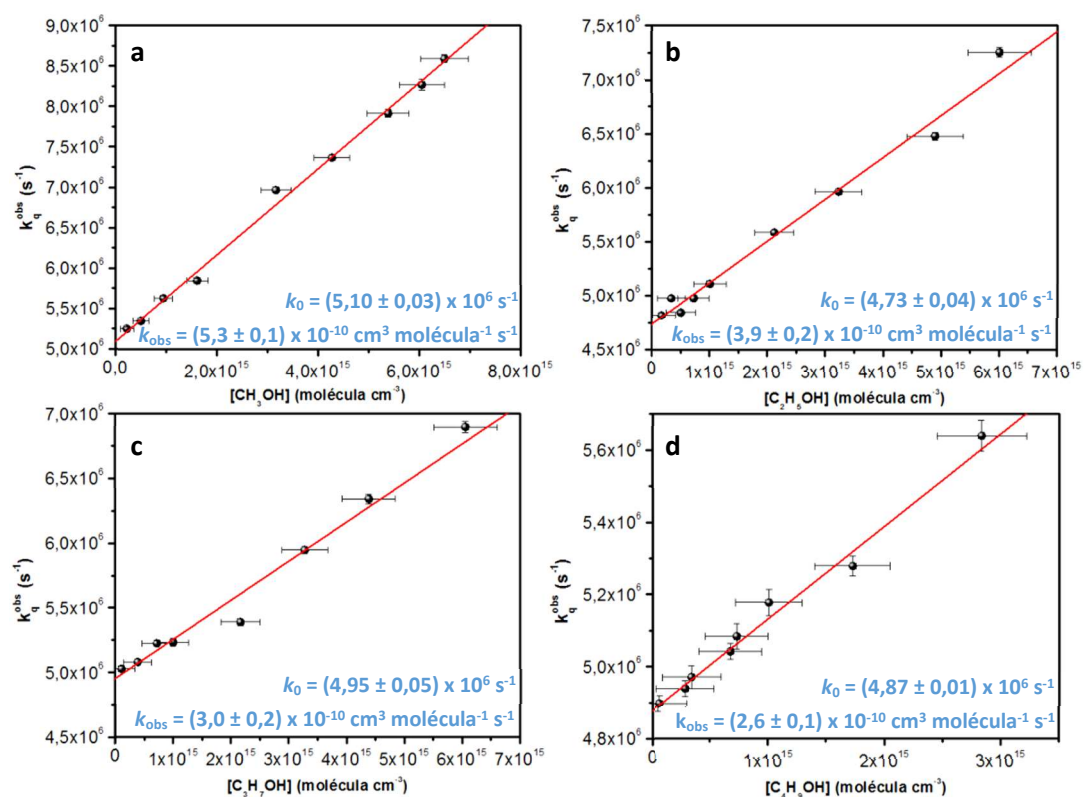


Figura 2.14: k_{obs} en función de la concentración de alcohol para: a) Metanol, b) Etanol, c) n-Propanol y d) n-Butanol.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

Tabla 2.1: Valores de k_0 , $[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})]$ y k_d obtenidos en la determinación de $k_{q, \text{Global}}^{\text{ROH}}$ de cada uno de los alcoholes estudiados.^a

Molécula	k_0 (s^{-1})	$[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})]$ (molécula cm^{-3})	k_d (s^{-1})
Metanol	$(5,10 \pm 0,03) \times 10^6$	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^{15}$	$(0,8 \pm 0,4) \times 10^6$
Etanol	$(4,73 \pm 0,04) \times 10^6$	$(4,4 \pm 0,3) \times 10^{15}$	$(0,8 \pm 0,5) \times 10^6$
n-Propanol	$(4,95 \pm 0,05) \times 10^6$	$(4,4 \pm 0,3) \times 10^{15}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^6$
n-Butanol	$(4,87 \pm 0,01) \times 10^6$	$(4,7 \pm 0,4) \times 10^{15}$	$(0,8 \pm 0,5) \times 10^6$

^a Para el cálculo de k_d , se utiliza $k_f = (1,36 \pm 0,06) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, tomada de la ref. 7.

De acuerdo con la ecuación 2.25, $k_{q, \text{Global}}^{\text{ROH}}$ incluye, entre otros procesos, el de VET entre los estados ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) del OH. Al momento de realizar este trabajo, no se encontró informado en bibliografía el efecto que tienen los alcoholes estudiados en la relajación vibracional del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). Por lo tanto se realizaron experimentos de LIF de dispersión con resolución espectral de bandas vibracionales, para determinar de manera cualitativa, la capacidad de los alcoholes estudiados como relajantes vibracional del OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). Los resultados son presentados en la figura 2.15a-d. En dicha figura se observan espectros en color negro, los cuales fueron registrados sólo en presencia de (HONO/H₂O), y espectros en color rojo, los cuales incorporan la presencia de los alcoholes. En cada caso, ambos espectros (en ausencia y en presencia de ROH) presentan las mismas características, es decir, tres bandas de emisión centradas en 282, 308 y 314 nm, (las cuales se corresponden con las tres transiciones presentadas en la figura 2.1) en las que la intensidad relativa no cambia con la incorporación del ROH. Si se tiene en cuenta que se puebla selectivamente el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) del OH, la aparición de la banda de emisión, centrada en 308 nm, tiene que deberse al proceso de VET previo del decaimiento fluorescente del OH (tal y como se muestra en la figura 2.1). La intensidad de esta banda es mucho menor que la de las otras dos, que involucran emisiones desde el estado poblado, y también es observada cuando el espectro se registra sólo en presencia de (HONO/H₂O). Vale destacar que esta característica en el espectro LIF de dispersión ha sido observada previamente por Crosley y col. en un experimento realizado sólo en presencia de H₂O, en el que determinaron la constante de VET de OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con H₂O en $k_{\text{VET}}^{\text{H}_2\text{O}} = (7,3 \pm 0,5)$

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

$\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁷⁴ Si bien el valor de $k_{\text{VET}}^{\text{H}_2\text{O}}$ es relativamente grande, es un orden de magnitud menor que $k_{\text{q}}^{\text{H}_2\text{O}}$, esto implica que el efecto principal que presenta el agua en estos sistemas es como *quencher* (lo cual explica la baja intensidad de la banda centrada en 308 nm en comparación con las otras dos). El hecho de que la intensidad de esta banda no se vea modificada en relación a las demás cuando se incorpora el ROH, establece que ninguno de los alcoholes se comportan como relajante vibracional eficiente del OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$). Este hecho puede ser evidenciado aún mejor si se comparan los resultados presentados en la figura 2.15 con los resultados obtenidos a partir de colisiones de OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con SF₆, el cual se sabe que es un eficiente relajante vibracional ($k_{\text{VET}}^{\text{SF}_6} = (3,2 \pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ineficiente quencher.⁷⁵ En la figura 2.16 se presentan dos espectros LIF de dispersión, uno de ellos obtenido a una presión de (HONO/H₂O) de $(0,22 \pm 0,05)$ Torr (espectro negro) y el otro a la misma presión de (HONO/H₂O) y $(0,30 \pm 0,05)$ Torr de SF₆ (espectro rojo), manteniendo todas las demás condiciones experimentales (potencia y alineación de los láseres, temperatura del experimento, etc.) iguales que en los demás espectros presentados. A partir de estos espectros se observa que la banda centrada en 308nm se ve incrementada en presencia de SF₆ a expensas de una disminución en las intensidades de las bandas centradas en 282 y 314 nm. Este es un claro indicio de que la presencia de SF₆ produce VET en el OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$) con gran eficiencia, poblando apreciablemente el estado ($A^2\Sigma^+, v' = 0$) del OH.

Debido a que ninguno de los alcoholes presenta una capacidad apreciable de producir VET en el OH($A^2\Sigma^+, v' = 1$), la ecuación 2.25 puede ser simplificada a:

$$k_{\text{q, Global}}^{\text{ROH}} = k_{\text{q, nr}}^{\text{ROH}} + k_{\text{q, r}}^{\text{ROH}} \quad (\text{Ec 2.27})$$

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

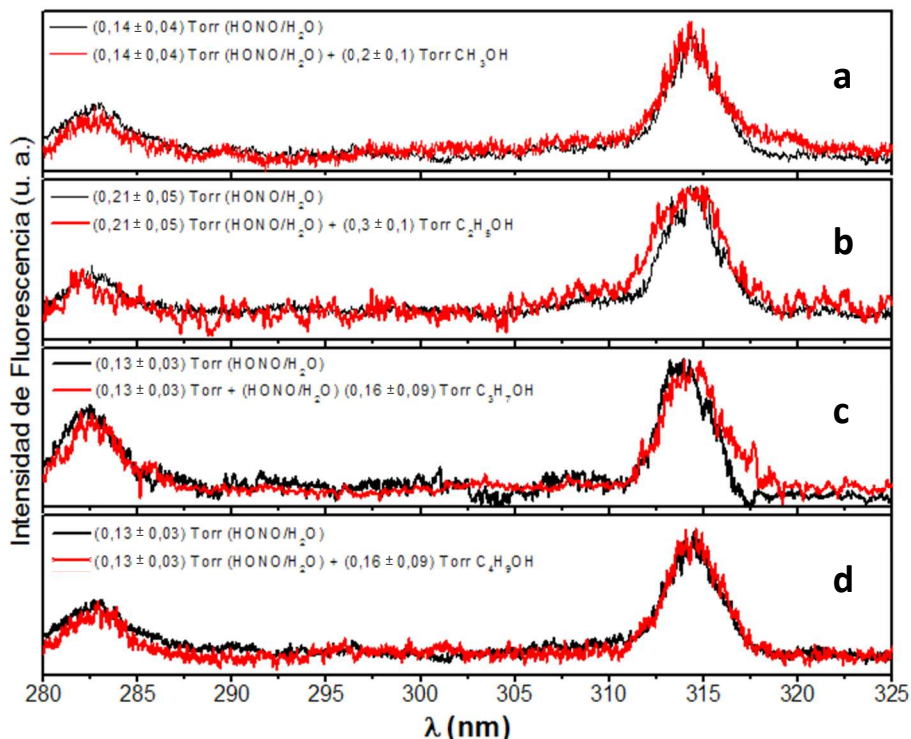


Figura 2.15: Espectros LIF de dispersión de $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v' = 1)$ tomados en presencia de: a) MetOH, b) EtOH, c) *n*-PropOH y d) *n*-ButOH. Para todos los casos, se muestra un espectro tomado sólo en presencia de precursor ($\text{HONO}/\text{H}_2\text{O}$) (espectro negro). En todos los espectros, se observan tres bandas de emisión centradas en 282, 308 y 314 nm. Estas tres bandas corresponden, respectivamente, a las transiciones $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \rightarrow (X^2II, v'' = 0)$, $(A^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow (X^2II, v'' = 0)$ y $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \rightarrow (X^2II, v'' = 1)$, esquematizadas en la figura 2.1.

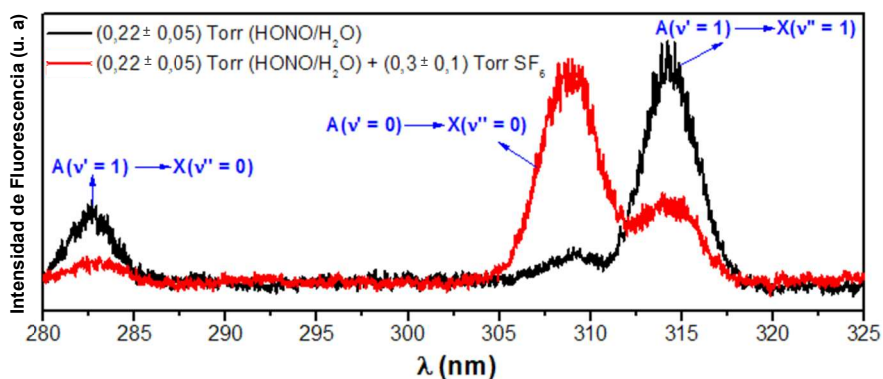


Figura 2.16: Espectro LIF de dispersión tomado en presencia de ($\text{HONO}/\text{H}_2\text{O}$) solamente (negro) y de ($\text{HONO}/\text{H}_2\text{O}$) + SF_6 (rojo). Las tres transiciones observadas son detalladas en la figura.

2.5.3. Resultados computacionales

En la presente sección se exponen los resultados computacionales necesarios para el desarrollo del análisis e interpretación de los resultados experimentales. En primera medida se presentan resultados de estabilidad de los diferentes isómeros de los alcoholes estudiados, obtenidos a nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ, y se los compara con los presentados en bibliografía. En segundo lugar, se exponen resultados sobre la estructura y espectroscopía del radical OH y el complejo OH...H₂O con OH en los estados ($X^2\Pi$) y ($A^2\Sigma^+$), los cuales fueron estudiados mediante los formalismos DFT y TD-DFT empleando uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ. Estos resultados se presentan con el fin de validar la metodología computacional empleada en el presente estudio. Por último, se exponen las estructuras y energética de los agregados entre OH, en ambos estados electrónicos, y la serie de alcoholes estudiada.

Los resultados obtenidos, correspondientes a la estabilidad de los isómeros de los alcoholes, son presentados tanto en valores de diferencia de energía electrónica, contemplando la contribución por energía de punto cero ($\Delta(E_e + ZPE)$), como en diferencia de entalpía estándar (ΔH°), relativas al isómero más estable de cada alcohol.

La nomenclatura utilizada en este trabajo para los diferentes isómeros se basa en el uso de letras para la descripción de los ángulos diedros más importantes de la molécula. En este sentido se utilizan letras mayúsculas (G o T) de acuerdo a la orientación de los ángulos diedros C-C-C-C o C-C-C-O. Mientras que para los ángulos diedros C-C-O-H se hace uso de letras minúsculas (g o t). Las letras (G o g) y (T o t) corresponden a las orientaciones *gauche* ($\pm 60^\circ$) y *trans* (180°), respectivamente. En el caso de la configuración *gauche* (-60°), se agrega un apóstrofe (G' o g').

Para el EtOH se encontraron dos isómeros, g y t, siendo más estable el isómero t. Además, el isómero g presenta un par enantiomérico. Para el n-PropOH, se encontraron 5 isómeros, Gt, Tt, Gg, Tg y Gg', siendo el Gt el más estable y el isómero Tt el único con

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

comportamiento aquiral. Por otro lado, para el n-ButOH se identificaron 14 isómeros diferentes, TGt, TGg, TGg', TTt, TTg, GGt, GGg, GGg', GTt, GTg', GTg, G'Gt, GG'g' y GG'g, siendo el isómero TGt el más estable y el TTt el único aquiral. Vale la pena destacar que la estabilidad relativa de todos los isómeros de cada alcohol, se encuentra en un intervalo energético muy estrecho y la tendencia en su estabilidad ha sido motivo de gran debate. No obstante, de acuerdo a los trabajos teóricos y experimentales más recientes,⁷⁶⁻⁷⁸ las tendencias aceptadas para cada alcohol son equivalentes a las presentadas en la tabla 2.2. Por lo tanto, el hecho de que la metodología utilizada en este trabajo describa correctamente la tendencia para cada alcohol, alienta el uso de la misma en el estudio de la estabilidad de los complejos formados entre dichos alcoholes y el radical OH.

Tabla 2.2: Resultados de cálculos de estabilidad energética para MetOH, EtOH, n-PropOH y n-ButOH relativos al isómero más estable de cada alcohol, expresados en kcal mol⁻¹.

Alcohol	Isómero	$\Delta(\text{EE}+\text{ZPE})$	ΔH° (298 K)
Etanol	t	0,00	0,00
	g	0,13 (0,13) ^a	0,13
n-Propanol	Gt	0	0
	Tt	0,13 (0,07) ^a	0,17
	Gg	0,16 (0,10) ^a	0,14
	Tg	0,18 (0,12) ^a	0,21
	Gg'	0,19 (0,14) ^a	0,19
	TGt	0	0
n-Butanol	TGg	0,15	0,14 (0,25) ^b
	TGg'	0,16	0,17 (0,29) ^b
	TTt	0,20	0,25 (0,30) ^b
	TTg	0,24	0,29 (0,37) ^b
	GGt	0,49	0,45 (0,47) ^b
	GGg	0,61	0,55 (0,67) ^b

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

	GGg'	0,74	0,72 (0,86)^b
	GTt	0,90	0,91 (1,01)^b
	GTg'	0,91	0,91 (1,05)^b
	GTg	1,00	1,03 (1,18)^b
	G'Gt	1,48	1,48 (1,51)^b
	GG'g'	1,54	1,52 (1,63)^b
	GG'g	1,91	1,82 (2,08)^b

^a Valores obtenidos a partir de la ref. 77.

^b Valores obtenidos a partir de la ref. 78.

Para validar la metodología empleada en el estudio de complejos entre el OH($A^2\Sigma^+$) y alcoholes, se realizaron cálculos de optimización de geometría y función de onda para el OH en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$, como así también para el sistema OH...H₂O (con el OH en los estados ($X^2\Pi$) y ($A^2\Sigma^+$)). Los resultados obtenidos son presentados en la tabla 2.3 y en la figura 2.17. Para el OH($A^2\Sigma^+$) se calculó el valor de la energía para la transición electrónica ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$) (4,066 eV), mostrando un muy buen acuerdo con el valor experimental, el cual ha sido determinado en 4,025 eV.⁷⁹ Además, la longitud de enlace calculada para ambos estados electrónicos (mostradas en la figura 2.17 en color negro) también están en acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente (mostrados en la misma figura, en color rojo).⁷⁹ En relación al sistema OH...H₂O, los valores de energía de las transiciones electrónicas vertical y adiabática, acuerdan muy bien con los obtenidos recientemente por Francisco *et al.* quienes utilizaron la metodología EOM-CCSD(T)/aug-cc-PVTZ,⁵² la cual es una de las más exactas en el estudio de sistemas moleculares en el estado excitado. A su vez, al comparar las geometrías obtenidas para el complejo OH...H₂O en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$ calculadas con la presente metodología, con las obtenidas con EOM-CCSD(T)/aug-cc-PVTZ, no existen diferencias notables, ni en distancias ni en ángulos de enlace, según se observa en la figura 2.17. Vale destacar que para ambos sistemas se observa un estiramiento en el enlace O-H luego de la excitación electrónica y para el caso del complejo, dicho estiramiento se encuentra acoplado a un acercamiento entre los O de

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

ambas especies, situando al átomo de H del radical OH prácticamente entre medio del O del radical y el de la molécula de H_2O .

Tabla 2.3: Energías de excitación electrónica vertical y adiabática (en eV) calculadas para la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$).

	OH	OH...H ₂ O
Exc_{Vertical}	4,066 (4,025) ^a	3,68 (3,77) ^b
Exc_{Adiabática}	3,97	2,92 (2,88) ^b

^a Valor experimental obtenido de la ref. 79. ^b Valores calculados obtenidos de la ref. 52

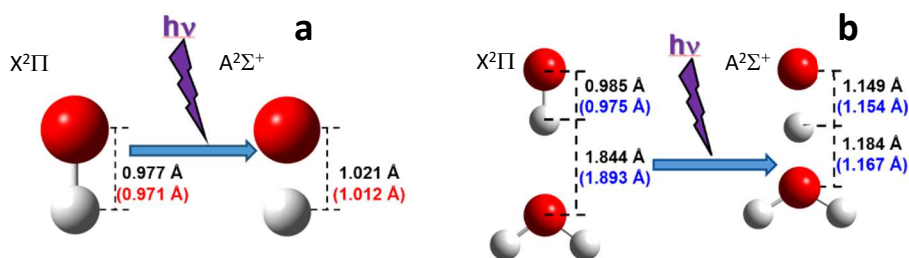


Figura 2.17: Estructuras del radical OH y el complejo OH...H₂O en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$. Los números en rojo corresponden a valores experimentales, obtenidos de la ref. 79, mientras que los valores en azul, obtenidos de la ref 52, son valores calculados a nivel EOM-CCSD(T)/aug-cc-PVTZ.

Además, cabe mencionar que la fuerza del oscilador para la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$) del radical OH, calculada a partir de la metodología empleada es de $1,1 \times 10^{-3}$, este valor se asemeja al determinado experimentalmente, $1,3 \times 10^{-3}$.⁸⁰ A su vez, los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas, tanto para el OH como para el complejo OH...H₂O, obtenidos por la metodología empleada en este trabajo, concuerdan con las descripciones de bibliografía.⁵² Los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas de ambos sistemas son presentados en la figura 2.18.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

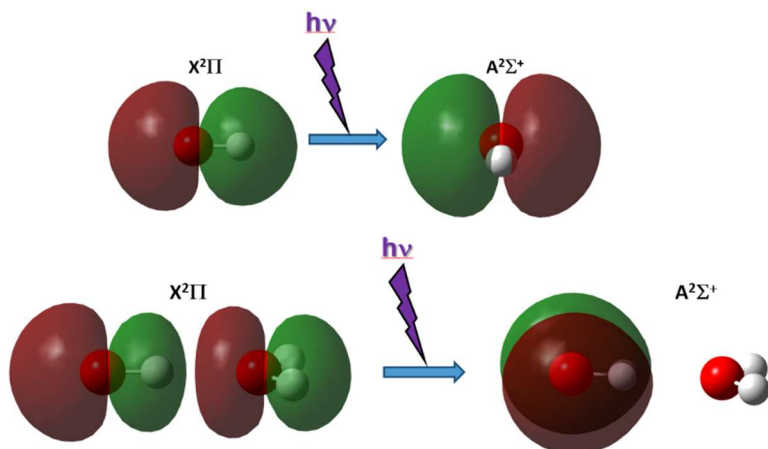


Figura 2.18: Orbitales involucrados en la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \leftarrow (X^2II , $v'' = 0$) del radical OH y del complejo OH-H₂O, calculados a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ.

A continuación, en la tabla 2.4, se presentan los potenciales de ionización (PI) y las afinidades electrónicas (AE) de los alcoholes estudiados, calculados a nivel uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ y del OH ($A^2\Sigma^+$) calculado a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ. Estos valores, calculados para los isómeros más estables de cada alcohol, son necesarios en la discusión de la aplicabilidad del mecanismo de Transferencia de Carga (mencionado en la sección 2.1). Los valores de los PI calculados en este trabajo son comparados con recomendados por la base de datos del *National Institute of Standards and Technology* (NIST),⁸¹ obtenidos a partir de determinaciones experimentales.

Tabla 2.4: Potenciales de Ionización (PI) y Afinidades electrónicas (AE) adiabáticas y verticales (Ad y $Vert$), expresadas en eV.

Molécula	PI_{Ad} (eV)	PI_{Vert} (eV)	AE_{Ad} (eV)	AE_{Vert} (eV)
Metanol	10,67	10,92 (10,84 \pm 0,01) ^a	-0,70	-0,74
Etanol	10,33	10,66 (10,48 \pm 0,07) ^a	-0,68	-0,72
n-Propanol	9,82	10,56 (10,22 \pm 0,06) ^a	-0,66	-0,69
n-Butanol	9,73	10,49 (9,99 \pm 0,05) ^a	-0,65	-0,69
OH ($A^2\Sigma^+$)	12,19	12,20 (8,620 \pm 0,004) ^b	6,08	5,82 (6,22 \pm 0,002) ^a

^a Valores experimentales obtenidos de ref. 81. ^b Valor determinado a partir de la suma de la AE experimental del OH(X^2II) + Energía de excitación electrónica de la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) \leftarrow (X^2II , $v'' = 0$).

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

Las afinidades electrónicas verticales (AE_v) y adiabáticas (AE_{ad}) y los potenciales de ionización (PI_{ad} y PI_{vert}) fueron calculados a partir de:

$$AE_v = [EE(\text{neutro optimizado})] - [EE(\text{anión en la geometría de la especie neutra optimizada})] \quad (\text{Ec 2.26})$$

$$AE_{ad} = [EE + ZPE (\text{neutro optimizado})] - [EE + ZPE (\text{anión optimizado})] \quad (\text{Ec 2.27})$$

$$PI_v = [EE(\text{catión en la geometría de la especie neutra optimizada})] - [EE(\text{neutro optimizado})] \quad (\text{Ec 2.28})$$

$$PI_{ad} = [EE + ZPE (\text{catión optimizado})] - [EE + ZPE (\text{neutro optimizado})] \quad (\text{Ec 2.29})$$

Puede observarse que la tendencia obtenida para los PI con la metodología empleada se corresponde en muy buena manera con la determinada experimentalmente. En relación a las AE s, no fueron encontrados en bibliografía los correspondientes valores para los alcoholes estudiados, sólo se obtuvo el valor para el radical OH ($A^2\Sigma^+$), a partir de la suma de la AE experimental para el OH($X^2\Pi$) y la energía de excitación electrónica correspondiente a la transición ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$).

En la tabla 2.5, se presentan los valores de estabilidad energética de los diferentes agregados entre OH en los estados $A^2\Sigma^+$ y $X^2\Pi$ y los alcoholes de la serie estudiada, obtenidos al nivel de teoría mencionado anteriormente. Los correspondientes valores energéticos para cada agregado, se presentan de manera relativa a la suma de energías de sus moléculas constituyentes. El isómero más estable para el agregado con cada alcohol en el estado $A^2\Sigma^+$, es utilizado en la discusión de la aplicabilidad del mecanismo del complejo colisional (mencionado en la sección 2.1). Las estructuras de estos isómeros son presentadas en la figura 2.19 (junto a las correspondientes estructuras de equilibrio en el estado $X^2\Pi$), mientras que en la figura A.2 del Anexo A.2.4, se muestran todas las estructuras obtenidas para los agregados con cada alcohol. En ambas figuras, se sigue la nomenclatura anteriormente establecida agregando la descripción de la posición del radical OH con respecto a la cadena carbonada del alcohol. El isómero que tiene al OH en

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

la posición más alejada de la cadena es el 1, mientras que el que tiene el OH más cerca es el 2.

Tabla 2.5: Resultados de cálculos de estabilidad energética para los distintos isómeros de los complejos OH...MetOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$. Los valores, expresados en kcal mol^{-1} , son relativos a los respectivos reactantes por separado, es decir, $\text{OH}(X^2\Pi) + \text{ROH}$ u $\text{OH}(X^2\Sigma^+) + \text{ROH}$, según corresponda.

	Isómero Alcohol	Isómero Complejo	$E_{\text{OH}(X^2\Pi)}$		$E_{\text{OH}(A^2\Sigma^+)}$	
			EE+ZPE	$\Delta G^{\circ(298\text{ K})}$	EE+ZPE	$\Delta G^{\circ(298\text{ K})}$
Metanol			-4,71 (-4,9)^a	1,56	-39,03	-31,22
Etanol	t		-5,12 (-5,1)^a	1,72	-40,96	-32,78
	g	1	-5,03	1,10	-40,22	-32,16
		2	-5,11 (-6,55)^a	1,42	-40,84	-32,48
1-propanol	Gt	1	-5,29	1,46	-41,20	-33,06
		2	<i>b</i>	<i>b</i>	-40,32	-32,26
	Tt		-5,24	1,52	-41,05	-32,83
	Gg	1	-5,18	0,69	-40,39	-32,50
		2	-5,45 (-6,29)^a	1,32	-40,36	-32,22
	Tg	1	-5,121	1,30	-40,26	-32,47
		2	-5,28	1,04	-40,85	-32,75
	Gg'	1	-5,15	1,02	-40,49	-32,61
		2	-4,85	1,63	-41,27	-33,06
	1-butanol	TGt	1	-5,64	0,89	-41,30
2			<i>b</i>	<i>b</i>	-41,49	-33,27
TGg		1	-5,47	1,29	-40,51	-32,57
		2	-5,62 (-6,50)^a	1,18	-40,61	-32,48
TGg'		1	-5,24	1,33	-40,72	-32,93
		2	-5,37	0,91	-41,53	-33,35
TTg		1	-5,15	1,41	-40,95	-32,64
		2	-5,38	0,85	-41,10	-32,81
TTt			-5,35	1,53	-41,20	-33,02
GGt		1	-5,44	1,42	-41,26	-33,10
		2	-5,17	1,91	-41,38	-33,22
		1	<i>b</i>	<i>b</i>	-40,52	-32,59

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

	GGg	2	-5,84	1,13	-41,12	-32,62
	GGg'	1	-5,12	1,40	-41,48	-33,31
		2	-5,47	0,68	-41,17	-33,09
	GTt	1	-5,32	0,07	-41,34	-33,05
		2	-5,32	0,07	-41,19	-32,977
	GTg'	1	-5,20	1,10	-40,66	-32,72
		2	-5,38	1,01	-41,18	-32,99
	GTg	1	-5,19	1,22	-40,74	-32,79
		2	-5,30	1,06	-41,27	-32,94
	G'Gt	1	-5,73	1,41	-41,35	-32,96
		2	-5,88	1,30	-41,50	-33,07
	GG'g'	1	-5,22	1,15	-40,71	-32,68
		2	-5,40	0,91	-40,89	-32,75
	GG'g	1	-5,40	1,03	-41,67	-33,42
		2	-5,44	0,98	-41,87	-33,58

^a Valores obtenidos de la ref. 82.

^b Ninguna estructura de equilibrio pudo ser obtenida.

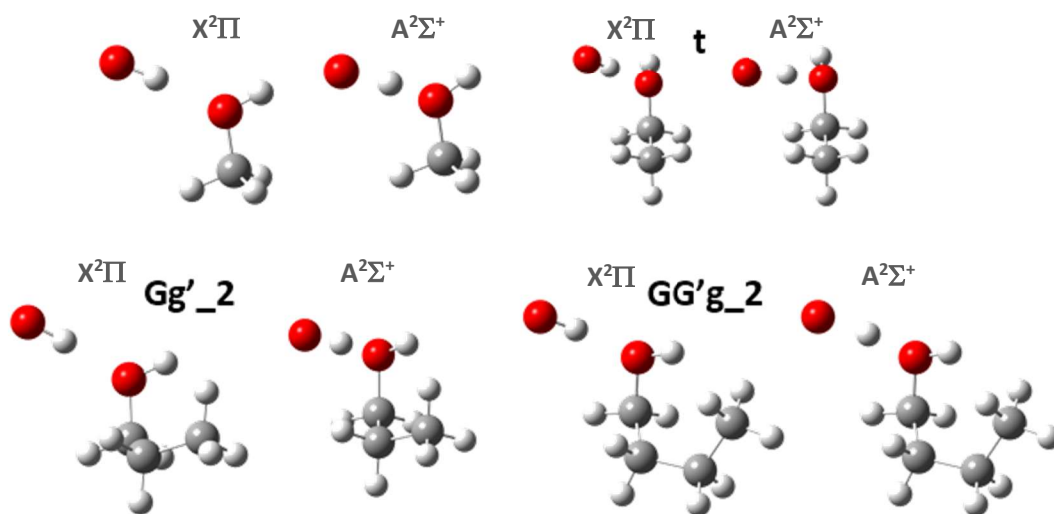


Figura 2.19: Estructuras de equilibrio para los isómeros más estables de los complejos OH...MeOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH en el estado $A^2\Sigma^+$, obtenidas a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. A modo comparativo, se presentan las estructuras de equilibrio en el estado $X^2\Pi$ correspondientes a los isómeros presentados para cada complejo, obtenidas a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

2.6. Análisis y discusión

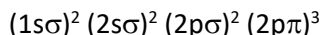
La espectroscopía del radical OH ha sido objeto de estudio desde hace más de 40 años. Particularmente, Zare y Dixon realizaron un estudio muy detallado acerca de la dinámica de fotodisociación del HONO y la distribución de estados en la que se genera el radical OH.³² En consecuencia, el análisis presentado en esta parte de la discusión se basa en el realizado en dicho trabajo.

En la figura 2.11. de la sección 2.5.1. se presentó un espectro vibro-rotacional del radical OH obtenido a partir de la fotólisis de HONO a 355 nm. En el mismo puede observarse la asignación de las diferentes líneas rotacionales correspondientes a la transición ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) \leftarrow ($X^2\Pi$, $v'' = 0$) del OH. En primera medida, se establece que el OH($X^2\Pi$) debe producirse en el estado vibracional fundamental (vibracionalmente frío). En este sentido, a partir del principio de Frank-Condon (FC) es posible obtener una explicación simple para esta observación. La longitud del enlace O-H en la molécula de HONO es de $\approx 0,98$ Å, mientras que en el radical OH corresponde a $\approx 0,97$ Å.³² Esto implica que los factores FC para la descomposición de HONO (\tilde{A} , $v_1 = 0$) a OH (X , v) favorecen la transición diagonal, es decir, la fragmentación resulta predominantemente en el fragmento producto sin excitación vibracional. Por otra parte, a partir de la asignación del espectro de la figura 2.11, se observa que los estados rotacionales poblados son aquellos para $N \leq 7$. Si bien en este trabajo, los radicales OH fueron excitados 1 μ s después de ser producidos, la distribución rotacional mencionada es similar a la observada por Zare y Dixon en su estudio de fotólisis del HONO, en el que los radicales OH fueron excitados en el mismo momento de ser producidos.³²

A partir de un análisis de estructura fina e hiperfina del espectro de la figura 2.11, puede llevarse a cabo un análisis acerca de qué estados son poblados preferencialmente en el radical OH luego de la fotodisociación del HONO.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

El acoplamiento de los momentos angulares electrónico, nuclear y de espín, da lugar a un desdoblamiento de cada nivel rotacional en varios componentes de estructura fina. En este sentido, el radical OH puede tomarse como un sistema prototipo. La configuración electrónica del radical OH en su estado electrónico fundamental, $X^2\Pi$, es:



Esto implica que tres electrones se encuentran en dos orbitales $p\pi$ con los lóbulos perpendiculares al eje internuclear O-H, el cual es establecido como eje Z en el sistema de coordenadas fijo en la molécula. Dos de estos electrones están apareados, mientras que el tercero está desapareado. Este último le otorga el carácter de sistema de capa abierta al radical OH.

El electrón $p\pi$ desapareado posee un momento angular orbital λ , con proyecciones $\Lambda = \pm 1$ sobre el eje internuclear, el cual (en un sentido clásico) describe la rotación del electrón en direcciones opuestas, en torno al eje internuclear. Además, el electrón $p\pi$ mencionado, posee un espín Σ con componentes $\Sigma = \pm 1/2$. El acoplamiento entre Λ y Σ conduce a dos conjuntos ($2|\Sigma| + 1 = 2$) con $|\Lambda + \Sigma| = 1/2$ y $3/2$, los cuales son representados por $X^2\Pi_{1/2}$ y $X^2\Pi_{3/2}$, respectivamente. Este efecto tiene como consecuencia un desdoblamiento energético en varios cientos de cm^{-1} , en el que el conjunto $^2\Pi_{3/2}$ es el de menor energía.

Si el OH no estuviera rotando, ambos estados estarían doblemente degenerados, de acuerdo a las dos proyecciones de $\Lambda = \pm 1$. La degeneración, sin embargo, es destruida por el acoplamiento del momento angular electrónico con la rotación nuclear, con un desdoblamiento de varios cientos de cm^{-1} solamente. A este efecto se lo llama desdoblamiento- Λ , la separación energética producida por el desdoblamiento- Λ es, por supuesto, despreciablemente pequeña comparada con la energía total liberada en el proceso de fotodisociación del HONO, el cual es del orden de unos 10000 cm^{-1} .³² En consecuencia, la diferencia energética se convierte en una causa irrelevante en el poblado

de ambos estados Λ -doblete. No obstante, la simetría de las correspondientes funciones de onda, determinadas por la orientación del orbital con el electrón $p\pi$ desapareado, es muy importante. Para uno de los estados Λ -doblete, el cual es denotado por $\Lambda(A')$ o ${}^2\Pi^+$, el lóbulo del correspondiente orbital se encuentra en el plano de rotación, perpendicular al eje internuclear y al vector del momento angular J . En el otro estado, denotado por $\Lambda(A'')$ o ${}^2\Pi^-$, el lóbulo se encuentra perpendicular al plano de rotación, paralelo a J y perpendicular al eje internuclear. Ambos estados son mostrados en la figura 2.20 a partir de cálculos EE a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ. En el primer caso, la función de onda es simétrica con respecto a la reflexión en el plano de rotación, mientras que en el segundo es antisimétrica. Espectralmente, este efecto puede ser identificado debido al hecho de que el estado ${}^2\Pi^+$ correlaciona con las líneas P y R del espectro, mientras que el ${}^2\Pi^-$, lo hace con las Q. En este sentido, si se comparan las líneas $R_2(6)$ vs $Q_2(6)$, $R_2(4)$ vs $Q_2(4)$, $R_2(2)$ vs $Q_2(2)$ (del espectro presentado en la figura 2.11) se puede concluir que, en los tres casos, la intensidad de las respectivas líneas R es superior a las correspondientes líneas Q. Este efecto también fue observado por Zare y Dixon, quienes a su vez lograron obtener una comparación entre las líneas $P_1(5)$ y $Q_1(5)$, observando la misma tendencia que para las R.

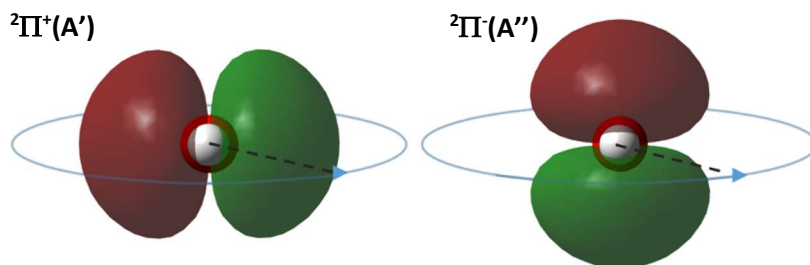


Figura 2.20: orbitales $p\pi$ calculados a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ para los estados ${}^2\Pi^+$ y ${}^2\Pi^-$ del radical OH.

La relación de poblaciones en los estados, mencionada anteriormente, es relevante porque ayuda al esclarecimiento de la espectroscopía electrónica del OH. La razón de esto último se basa en que, mecánicamente, la simetría rotacional del conjunto de estados ${}^2\Pi^+$ es la misma que para los estados Σ^+ , mientras que, los estados ${}^2\Pi^-$ transforman

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

de manera análoga a los Σ^- . En consecuencia, esta población de estados favorece la transición al estado $A^2\Sigma^+$ para el estudio de la dinámica colisional con alcoholes

En relación a los estudios de *quenching* presentados en la sección 2.5.2.1, si bien el estudio del *quenching* de OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con (HONO/H₂O) no fue el objetivo de este trabajo de tesis, la determinación de la $k_{q,Gobal}^{(HONO/H_2O)}$ resultó necesaria puesto que es uno de los términos que incluye la k_0 en la determinación del coeficiente de *quenching* de OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes (ecuación 2.26).

Con respecto a la k_d^{OH} determinada para todos los experimentos de *quenching* presentados, se observa que el valor obtenido es el mismo, dentro del error experimental, para todos los casos (Tabla 2.1). Esto es un indicio de que las condiciones en las que fueron realizados cada uno de los experimentos fueron las mismas, dentro del error experimental. El valor de k_d puede ser establecido entonces en $k_d^{OH} = (0,85 \pm 0,06) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, que es el valor promedio obtenido a partir de la tabla 2.1.

A partir del valor obtenido para la k_d^{OH} y de la temperatura determinada de la simulación del espectro presentado en la figura 2.11 (290 K), se puede realizar un análisis acerca del proceso de difusión de los radicales OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) de la zona de detección. En la figura A.1 del Anexo A.2.3 se encuentra un esquema que contiene información acerca de la geometría del sistema de recolección de fotones. Además, se describe como se midió el factor de amplificación del sistema de lentes, cuyo valor obtenido es de 0,73. Considerando que la ranura de ingreso del monocromador fue de 1 mm de ancho, el factor de amplificación obtenido indica que, en estas condiciones, el monocromador recibe la fluorescencia emitida en una región con un ancho de 1,37 mm. Esto implica que si un radical OH excitado electrónicamente se mueve en 0,7 mm en dirección axial al eje de detección de fotones (ver figura A.1 del anexo A.2.3), el mismo sale de la zona de detección y el monocromador no recibe su fluorescencia. De acuerdo a la ecuación de velocidad media obtenida a partir de la teoría cinética de gases y, considerando que la temperatura de los radicales OH es 290 K, la correspondiente velocidad media de los radicales OH es 601

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

$m s^{-1}$. Este valor implica que, en promedio, los radicales OH demoran $1,16 \mu s$ en desplazarse $0,7 mm$ y por lo tanto predice un valor de $k_d^{OH} = 0,86 \times 10^6 s^{-1}$, el cual está en perfecto acuerdo con el valor obtenido experimentalmente.

Una vez que se determinó $k_{q,Gobal}^{(HONO/H_2O)}$, se estudió el *quenching* entre OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y los alcoholes MeOH, EtOH, n-PropOH, n-ButOH, obteniendo los resultados presentados en las figuras 2.14 y 2.15. Tal y como se estableció en la sección 2.5.2.2, ninguno de los alcoholes relaja vibracionalmente de manera eficiente al OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) (figura 2.15) y por lo tanto, todos los coeficientes determinados corresponden a la suma de los procesos de *quenching* reactivo y no reactivo (ecuación 2.25), despreciando el proceso de VET.

Al observar los valores de los $k_{q,Gobal}^{ROH}$ obtenidos a partir de los ajustes presentados en la figura 2.14a-d, se encuentra que $k_{q,Gobal}^{ROH}$ decrece conforme aumenta el número de átomos de C ($n^\circ C$) en el alcohol. Esta tendencia resulta interesante puesto que, si se comparan los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical OH(X^2II) (k_r^{ROH}) con los mismos alcoholes, obtenidos de bibliografía, se encuentra una tendencia opuesta, es decir, k_r^{ROH} aumenta con el aumento de $n^\circ C$ del alcohol. Ambas tendencias son representadas en la figura 2.21.

En las ecuaciones químicas 2.18-21 se presentan los distintos canales reactivos para la reacción de OH(X^2II) y cada uno de los alcoholes estudiados, con sus correspondientes valores de energía de activación (E_a). Los valores de E_a para los canales de las reacciones 2.18-20 fueron obtenidos de la ref. 82, mientras que los valores de E_a para los canales de la reacción 2.21, de la ref. 83. El crecimiento de k_r^{ROH} , en función del $n^\circ C$ del alcohol, para la reacción con OH(X^2II), se debe fundamentalmente a dos factores: 1) a medida que el alcohol tiene más átomos de C, el número de canales reactivos aumenta con el concomitante aumento en la probabilidad de reacción. 2) Las E_a de los canales reactivos que involucran a los átomos de C del alcohol, decrecen a lo largo de esta serie de alcoholes.⁸² En este sentido, si se toma como ejemplo los dos extremos de la serie de alcoholes (MeOH y n-ButOH) y se considera como cero de energía a los reactantes

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $\nu' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

totalmente separados, se encuentra que, para el MeOH, los dos canales reactivos presentan E_a positivas (ecuaciones químicas 2.18a y b), mientras que para el n-ButOH, los únicos canales que tienen E_a positivas son los que corresponden a la abstracción de H por el grupo -OH y por el C primario del n-ButOH (ecuaciones químicas 2.21a y 2.21e, respectivamente), los cuales constituyen los dos canales de reacción minoritarios.⁸³

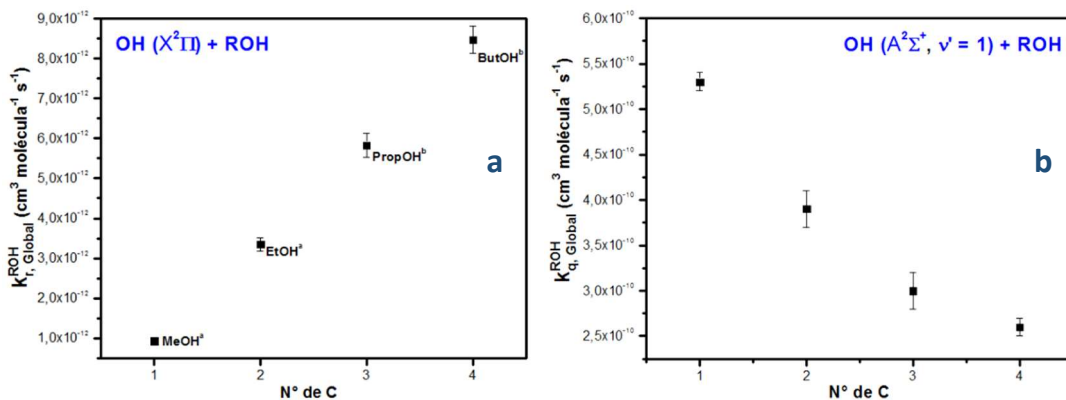
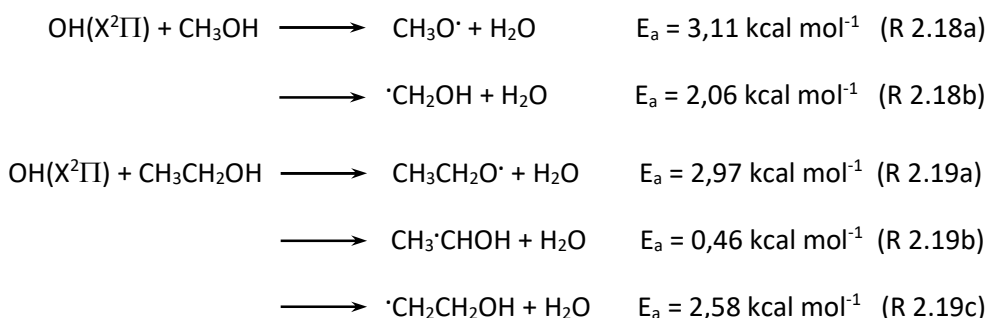
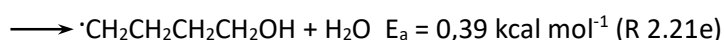
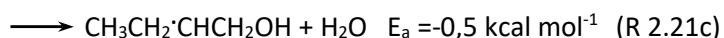
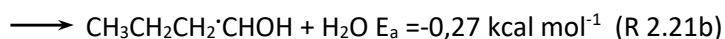
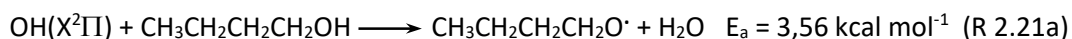
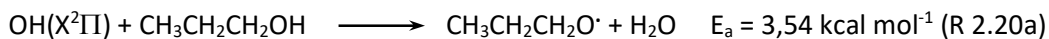


Figura 2.21: a) Representación de la $k_{r,Global}^{ROH}$ para reacciones entre $OH(X^2II)$ y MetOH, EtOH, n-PropOH y n-ButOH en función del número de C de cada alcohol. Los valores para MetOH y EtOH (a) fueron obtenidos de la ref. 84, mientras que los de n-PropOH y n-ButOH, (b), de la ref 85 b) Representación de la $k_{q,Global}^{ROH}$ para colisiones entre $OH(A^2\Sigma^+, \nu' = 1)$ y MetOH, EtOH, n-PropOH y n-ButOH en función del número de C de cada alcohol.



2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF



Para el OH($A^2\Sigma^+$) no se conocen los perfiles energéticos para las reacciones con cada uno de los alcoholes. No obstante, si se realiza la suposición de que se asemejan, en términos cualitativos, a los respectivos perfiles con el OH en el estado ($X^2\Pi$) (ya que las diferencias en las E_a de estas reacciones están principalmente asociadas a las propiedades intrínsecas de cada alcohol, es decir, el MeOH es el que presenta mayores E_a y el n-ButOH menores), también debería observarse la misma tendencia en las $k_{q,\text{Global}}^{\text{ROH}}$ que en las k_r^{ROH} . Por lo tanto, se puede considerar (de acuerdo a la suposición realizada) que la tendencia observada en la figura 2.21b se debe fundamentalmente a que el *quenching* no reactivo es el preponderante en la dinámica de colisiones entre OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y ROH.

Según el mecanismo TC, la tendencia en los k_q puede ser estimada a partir de la ecuación 2.5, utilizando los valores de PI_{vert} y AE_{vert} , calculados e informados en la tabla 2.4. Se mencionó en la sección 2.1 que el mecanismo TC ha demostrado su utilidad y poder de predicción para sistemas que presentan especies con AE s positivas. A partir de la tabla 2.4, puede observarse que la única especie que presenta una AE positiva es el radical OH($A^2\Sigma^+$), por tal motivo el radical corresponde a la especie aceptora, mientras que los alcoholes a la

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

donora. Si se observan los PI_{vert} para la serie de alcoholes, se encuentra que los mismos decrecen conforme el alcohol aumenta su cadena carbonada. Esto conduce a que la tendencia predicha por el mecanismo TC sea un aumento de $k_{q,Gobal}^{ROH}$ con el aumento en el largo de la cadena carbonada del alcohol, tal y como se presenta en la figura 2.22. En consecuencia, puede concluirse que el mecanismo TC no es aplicable para explicar los presentes resultados de *quenching* colisional.

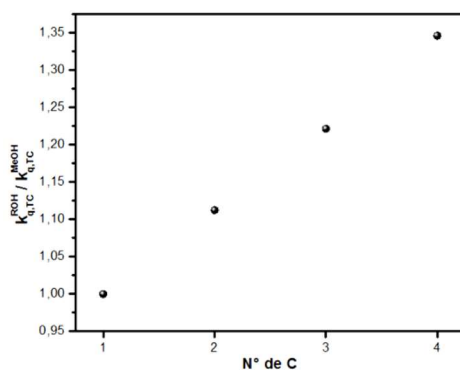


Figura 2.22: Representación de los valores de $k_{q,TC}^{ROH}$ relativos a $k_{q,TC}^{MeOH}$, calculados aplicando la ecuación 2.5 obtenida del modelo TC y utilizando los valores de PI_{vert} y AE_{vert} informados en la tabla 2.4.

En relación al mecanismo CC, la ecuación para calcular k_q es la 2.6, la cual presenta una dependencia exponencial con la energía de enlace del complejo $OH(A^2\Sigma^+)...ROH$ que indica que mientras más estable sea el complejo formado, mayor será k_q y por consiguiente, σ_q . Por lo tanto, para analizar la tendencia de los k_q utilizando el mecanismo CC, es necesario observar las energías de estabilización calculadas para los complejos de $OH(A^2\Sigma^+)$ con todos los alcoholes estudiados (tabla 2.5). El análisis se simplifica utilizando sólo las energías calculadas para los isómeros más estables de los complejos con cada alcohol (isómero T para EtOH, Gg'_2 para n-PropOH y GG'g_2 para n-ButOH).

La primera conclusión que se obtiene a partir de la tabla 2.5, es que, de acuerdo con los cálculos realizados en este trabajo, la formación de los complejos entre $OH(A^2\Sigma^+)$ con alcoholes está muy favorecida termodinámicamente. Lo contrario puede ser establecido para la formación de complejos con el $OH(X^2II)$. A partir de la figura 2.17 queda claro que

la distancia de enlace en el radical OH es superior en el estado $A^2\Sigma^+$. Este efecto se ve incrementado cuando el radical se encuentra acomplejado con H_2O , de hecho, en este caso, el átomo de H del radical se encuentra prácticamente entre medio de los dos átomos de O. Esto sugiere que dicho H interacciona apreciablemente con ambos átomos de O. Si se observa la figura 2.19 puede concluirse que este efecto ocurre también con todos los alcoholes estudiados. Además, en todos los casos, el estiramiento del enlace O-H del radical, está acompañado por un acercamiento entre ambos átomos de O. Esto sugiere una interacción favorable entre el átomo de H del radical con el O del co-reactante. Por lo tanto, dicha interacción podría ser una de las razones fundamentales de la gran estabilización del complejo en el estado $A^2\Sigma^+$. Por otro lado, los $k_{q, Global}^{ROH}$ son órdenes de magnitud mayores a los correspondientes k_r^{ROH} . Esto último puede ser consecuencia de la presencia de una gran anisotropía en la SEP involucrada y, por lo tanto, que la dinámica de colisiones con el OH ($A^2\Sigma^+$) sea dominada por fuerzas de largo alcance, tal y como ha sido observado en numerosos sistemas que involucran al OH($A^2\Sigma^+$).⁸⁶ En consecuencia, en este tipo de casos, la σ_q es mayor cuando los co-reactantes se aproximan en la orientación adecuada para la formación de un complejo colisional.

Con lo establecido hasta este momento, de acuerdo al mecanismo CC y a las energías de formación de los complejos entre OH($A^2\Sigma^+$) y los alcoholes estudiados (EE+ZPE), presentados en la tabla 2.5, se espera que al aumentar la cadena carbonada en el alcohol, aumente la σ_q , puesto que la estabilización de los complejos es mayor conforme los alcoholes aumentan su cadena carbonada. En consecuencia, la tendencia propuesta por el mecanismo CC tampoco es consistente con la encontrada experimentalmente.

Hasta este punto, resulta indiscutible la injerencia que poseen los complejos pre-reactivos en la dinámica de colisiones para el OH($A^2\Sigma^+$) con alcoholes, pero este hecho por si solo es incapaz de explicar la tendencia observada al analizar los $k_{q, Global}^{ROH}$ para la serie de alcoholes estudiada. Un detalle importante que no es considerado en el mecanismo CC, es la implicancia del factor estérico para la formación de los complejos. Al analizar una serie

de compuestos de tamaño creciente, el impedimento estérico debe ser considerado. Esto implica que, mientras más inaccesible sea la geometría adecuada para la formación del complejo, menor será la probabilidad de que éste sea formado. Esto último puede ser traducido, en el presente caso, en un menor valor de $k_{q, Global}^{ROH}$. En consecuencia, existen dos efectos que se contraponen. Uno energético, ligado a la estabilidad de los complejos, el cual, bajo la lógica del mecanismo CC produce un incremento en $k_{q, Global}^{ROH}$. Y otro factor de índole estereodinámico que establece que, sin importar la estabilización energética obtenida al formarse el complejo, mientras más impedida esté su formación, menor será $k_{q, Global}^{ROH}$. En conclusión, debido a que no existen grandes diferencias entre los valores calculados para las energías de formación de los complejos entre OH($A^2\Sigma^+$) y los alcoholes estudiados (tabla 2.5) y, a que la tendencia observada experimentalmente no puede ser explicada por el mecanismo CC “puro”, se establece que en el presente caso, el factor estereodinámico prepondera sobre el energético. De hecho, si en la figura 2.21b se incluyera el valor del $k_{q, Global}^{H_2O} = (6,6 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, determinada por Crosley *et al.*, este sería el mayor valor de la serie, de acuerdo con el hecho de que el agua presenta menor impedimento estérico que cualquiera de los alcoholes para la formación del correspondiente complejo.

Vale destacar que la preponderancia del factor estérico en la dinámica de colisiones ha sido observada en otros sistemas que involucran alcoholes o halogenuros de alquilo y átomos alcalinos o alcalinos térreos tales como: $Ca(^1D) + ROH$,⁸⁷ $Ca(^1D) + RI$ ⁸⁸ y $K + RI$ ⁸⁹ ($R = -CH_3, C_2H_5$ y C_3H_7). En la figura 2.23, se representa la σ_q relativa al co-reactante de menor tamaño (CH_3OH o CH_3I según corresponda) para los tres estudios mencionados y se incluyen los valores correspondientes obtenidos en el presente estudio. Para todos los sistemas presentados, la σ_q decrece conforme aumenta el tamaño del co-reactante. La causa principal de este fenómeno ha sido atribuida al mayor impedimento estérico para producir la colisión en la geometría u orientación adecuada, en los compuestos de mayor tamaño. No obstante, la forma en la que la relación $\sigma_{RX}/\sigma_{CH_3X}$ decae no es la misma en

todos los casos. Por ejemplo, las tendencias para las reacciones entre $Ca(^1D)$ y ROH o RI son similares entre si y ambas difieren notablemente a la de la reacción entre K y RI. Los autores responsables de estas determinaciones, atribuyeron la causa de este fenómeno a que el mecanismo de *quenching* operante es distinto entre reacciones en las que interviene $Ca(^1D)$, de las de K.⁸⁷⁻⁸⁹ Para el primer caso, en el que ocurre una reacción química para formar $CaOH(A)$ o $CaI(A \text{ o } B)$, establecieron que para que la misma tenga lugar, el $Ca(^1D)$ debe insertarse en el enlace C-O del alcohol o el enlace C-I del halogenuro de alquilo correspondiente. Mientras que para el segundo caso, la colisión más favorable para que ocurra la reacción química que lleva a la formación de KI debe ser con orientación colineal entre el RI y el K. En este sentido resulta lógico pensar que, para el caso de las reacciones con $Ca(^1D)$, el rol del impedimento estérico presenta mayor relevancia que para el caso de K, traduciéndose este efecto en una mayor sensibilidad en la σ_q con el tamaño del co-reactante. Si este análisis es extendido al estudio de colisiones de $OH(A^2\Sigma^+, v' = 1)$ con alcoholes, se observa que la tendencia de decaimiento en la relación $\sigma_{RX}/\sigma_{CH_3X}$ es similar a la del sistema K + RI. Por lo tanto, se puede pensar que el impedimento estérico es menos relevante comparado con las reacciones de $Ca(^1D)$, por lo tanto, debería existir un mayor número de orientaciones entre los co-reactantes que conducen a colisiones efectivas.

Con el objetivo de obtener una comprobación teórica de la hipótesis mencionada anteriormente, se realizaron cálculos EE para el sistema $OH(A^2\Sigma^+) + MeOH$, utilizando el mismo formalismo mencionado en la sección 2.4. Estos cálculos comprenden una serie de acercamientos entre el radical OH y el MeOH a distintos ángulos entre el OH y el enlace O-H del MeOH (ángulo φ), tal y como se muestra en la figura 2.24. El MeOH ha sido elegido para estudiar la energética del acercamiento entre los co-reactantes, por ser el alcohol más simple de la serie. Vale destacar que, en estos cálculos de acercamiento, no fueron optimizados ninguno de los grados de libertad restantes del sistema.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

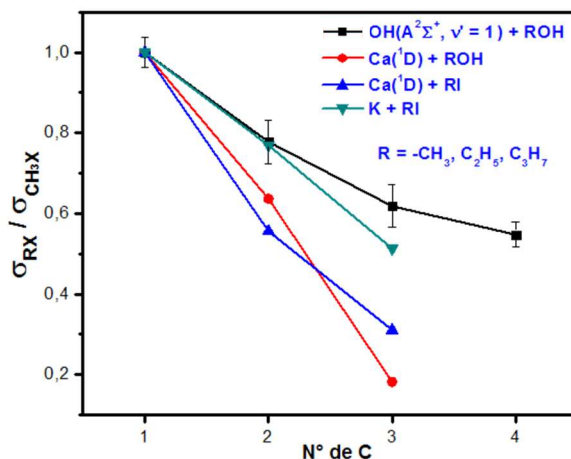


Figura 2.23: Secciones eficaces (σ_q) para las reacciones $OH(A^2\Sigma^+, v' = 1) + ROH$, $Ca(^1D) + ROH$ (obtenidas de la ref. 87), $Ca(^1D) + RI$ (obtenidas de la ref. 88) y $K + RI$ (obtenidas de la ref. 89), con $R = -CH_3$, CH_3CH_2 y $CH_3CH_2CH_2$, relativas a la σ_q del CH_3OH o CH_3I (según corresponda) obtenidas en cada estudio.

Los resultados energéticos correspondientes a dos orientaciones de acercamiento, son presentados en la figura 2.25 mediante los puntos en color gris, para el acercamiento del OH a partir de dos orientaciones diferentes, una con $\varphi = 0^\circ$ y la otra con $\varphi = 90^\circ$. En ambos casos puede notarse que la estabilización energética es similar. Este resultado es coherente con la suposición de que, si bien para las colisiones entre $OH(A^2\Sigma^+)$ y los alcoholes existe una restricción estereodinámica, aun así existen diferentes orientaciones capaces de producir la formación del complejo y eventualmente conducir a colisiones efectivas. Por lo tanto, esta puede ser una de las razones fundamentales por la que la σ_q presenta una menor sensibilidad con el tamaño del alcohol, en comparación con los sistemas $Ca(^1D) + ROH/RI$.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

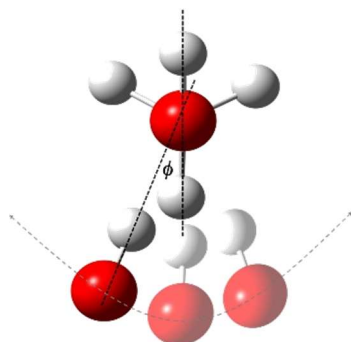


Figura 2.24: Representación del acercamiento del OH($A^2\Sigma^+$) al Metanol en función del ángulo entre el enlace O-H del radical OH($A^2\Sigma^+$) y el enlace O-H del grupo -OH del Metanol.

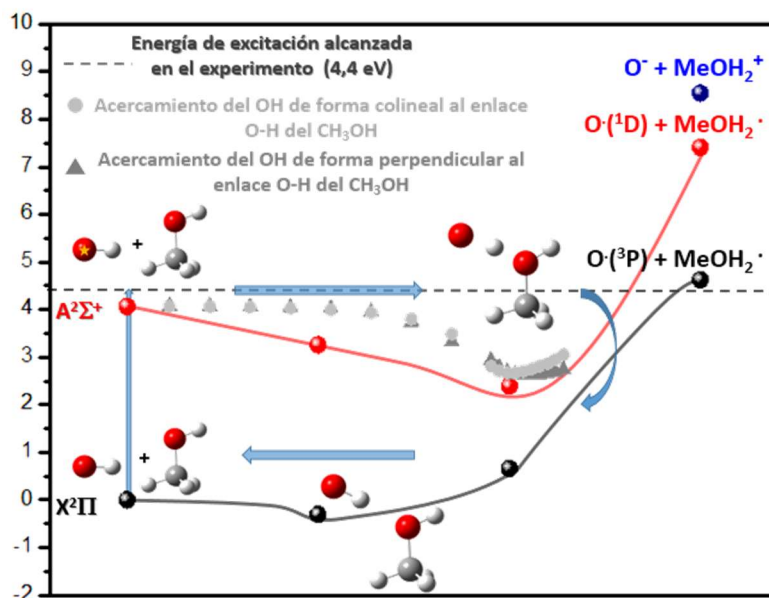


Figura 2.24: Representación esquemática del mecanismo de quenching de OH($A^2\Sigma^+$) con alcoholes, propuesto en este trabajo. Los círculos negros (●) representan los valores de energía electrónica calculados a nivel uCAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ para las configuraciones mostradas, con el OH en el estado $X^2\Pi$. Asimismo, los círculos rojos (●) son análogos a los negros, pero con el OH en el estado ($A^2\Sigma^+$). La línea de trazo en gris (---) representa el valor de excitación energética experimental para formar OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). Por último, los círculos grises (●) y los triángulos grises (▲), representan valores de energía electrónica, calculados al mismo nivel de teoría, para el acercamiento del OH($A^2\Sigma^+$) al O del Metanol a dos geometrías diferentes: de forma colineal al enlace O-H del grupo -OH del Metanol (●) y de forma perpendicular al mencionado enlace (▲).

Con lo expresado hasta este momento se propone el siguiente mecanismo de *quenching* entre el OH($A^2\Sigma^+$) y la serie de alcoholes estudiada, el cual es esquematizado en la figura 2.25 para la reacción con MeOH. Las estructuras de equilibrio para los complejos OH($A^2\Sigma^+$)...MeOH y OH($X^2\Pi$)...MeOH son diferentes. Debido a que la diferencia energética entre las superficies de energía potencial (SEP) que describen ambos estados electrónicos es relativamente pequeña cuando el sistema explora geometrías cercanas a la estructura de equilibrio del complejo OH($A^2\Sigma^+$)...MeOH, puede existir un acoplamiento entre ambas SEPs que conduzca a la conversión interna del complejo OH($A^2\Sigma^+$)...MeOH, produciendo OH($X^2\Pi$)...MeOH. Esta conversión interna provoca el *quenching* del radical OH, dejando al sistema con un exceso de energía capaz de disociar el complejo en OH($X^2\Pi$) + MeOH.

2.7. Conclusiones

En esta parte del trabajo de tesis se mostró el montaje y la puesta a punto de la técnica PLP-LIF y su aplicación al estudio de *quenching* del radical OH en el estado ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con la serie de alcoholes MeOH, EtOH, n-PropOH y n-ButOH, permitiendo la determinación directa de k_q .

Los resultados experimentales obtenidos muestran que los ROHs son muy eficientes para producir el *quenching electrónico* (reactivo y/o no reactivo) del radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), sin embargo su eficiencia como relajantes vibracionales es despreciable. Además, se observa que $k_{q, Global}^{ROH}$ disminuye su valor a medida que la cadena carbonada del alcohol aumenta. Esta tendencia se opone a la observada para la misma serie de ROHs, pero con el OH en el estado $X^2\Pi$, para el cual $k_{r, Global}^{ROH}$ aumenta con el concomitante aumento en la cadena carbonada del ROH. Los resultados fueron explicados a través de cálculos EE, de estructura y estabilidad, aplicándolos a los dos modelos más utilizados para interpretar la dinámica de colisiones en este tipo de sistemas, los modelos TC y CC.

2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

El modelo TC no es aplicable en este caso, pues el mismo produce una tendencia en $k_{q, Global}^{ROH}$ similar a la observada para el OH($X^2\Pi$) con la serie de ROH mencionada. Por otro lado, los cálculos de estabilidad de complejos OH($A^2\Sigma^+$)...ROH muestran que la formación de los mismos se encuentra muy favorecida termodinámicamente (a diferencia de lo que ocurre para estos mismos sistemas pero con el OH en el estado $X^2\Pi$). Por lo tanto, se predice que los complejos del tipo HB deben tener un rol protagónico en la dinámica de colisiones entre OH($A^2\Sigma^+$) y ROH. Si bien esto está en acuerdo con lo establecido en el modelo CC, en función de la estabilidad encontrada, este modelo predice que $k_{q, Global}^{ROH}$ debería aumentar conforme aumenta el tamaño en el alcohol, debido a que el correspondiente complejo formado, es más estable. En consecuencia, este modelo tampoco puede explicar de manera correcta la tendencia observada experimentalmente. El problema con el modelo CC es que sólo contempla la estabilidad energética de los complejos para predecir el valor de k_q , sin tener en cuenta por ejemplo, factores estereoquímicos en la dinámica de colisiones. Una comparación con sistemas similares, estudiados por otros autores, como por ejemplo $Ca(^1D) + ROH/RI$ y $K + RI$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$), indica que el factor responsable en la disminución de los k_q observadas experimentalmente al aumentar el tamaño de ROH/RI, es el estereodinámico.

Por lo expuesto anteriormente se concluye que, por un lado, la gran estabilidad de los complejos OH($A^2\Sigma^+$)...ROH genera una anisotropía en la SEP $A^2\Sigma^+$, la cual puede influir en las trayectorias entre los co-reactantes, favoreciendo el acercamiento en configuraciones que devengan en la formación de complejos HB que involucran la interacción entre el radical OH y el grupo OH del ROH. A su vez, las energías de las SEPs de los estados $A^2\Sigma^+$ y $X^2\Pi$, tienden a degenerarse en configuraciones cercanas a las de equilibrio del complejo OH($A^2\Sigma^+$)...ROH. Este hecho, podría indicar que en estas configuraciones se desarrolla una intersección cónica entre ambas SEPs, favoreciendo de esta forma, la conversión interna $OH(A^2\Sigma^+) \rightarrow OH(X^2\Pi)$ y dejando un exceso de energía en el sistema lo suficientemente grande como para disociar el complejo una vez que se encuentra en el estado $X^2\Pi$. Por lo

tanto, mientras más desfavorecida esté la formación del complejo, ya sea por menor estabilidad energética o mayor impedimento estérico, menor será la probabilidad de que ocurra la conversión interna mencionada y en consecuencia menor será el $k_{q, Global}^{ROH}$ observado experimentalmente. Tal y como se mencionó anteriormente, los cálculos realizados en este trabajo muestran que la estabilidad energética del complejo aumenta si el alcohol es más grande, en conclusión, se establece que el efecto preponderante en esta serie de compuestos es el impedimento estereodinámico en la formación del complejo OH($A^2\Sigma^+$)...ROH.

2.8. Bibliografía

- 1) Hemming, B. L.; Crosley, D. R.; Harrington, J. E.; Sick, V.; *J. Chem. Phys.*, 115, 3099 (2001)
- 2) Carrington, T. *J. Chem. Phys.*, 30, 1087 (1959)
- 3) Hidaka, Y.; Kawano, H.; Suga, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 923 (1983)
- 4) McDermid, I. S.; Laudenslager, J. B. *J. Chem. Phys.*, 76, 1824 (1982)
- 5) Copeland, R. A.; Crosley, D. R. *Chem. Phys. Lett.*, 107, 295 (1984)
- 6) German, K. R. *J. Chem. Phys.*, 62, 2584 (1975)
- 7) German, K. R. *J. Chem. Phys.*, 63, 5252 (1975)
- 8) Sutherland, R. A.; Anderson, R. A. *J. Chem. Phys.*, 58, 12 (1973)
- 9) Elmergreen, B. G.; Smith, W.H. *J. Astrophys.*, 178, 557 (1972)
- 10) Crosley, D. R. *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, edited by J. R. Barker **World Scientific, Singapore**, 3, 256 (1995)
- 11) Heard, D. E.; Henderson, D. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 67 (2000)
- 12) Paul, P. H.; Durant, J. L.; Gray, J. A.; Furlanetto, M. R. *J. Chem. Phys.*, 102, 8378 (1995)
- 13) Creasey, D. J.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Whitaker, B. J.; Berzins, M.; Fairlie, R. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 65, 375 (1997)
- 14) Cleary, P. A.; Dempsey, L. P.; Murray, C.; Lester, M. I.; Kłos, J.; Alexander M. H. *J. Chem. Phys.*, 126, 204316 (2007)
- 15) Dempsey, L. P.; Sechler, T. D.; Murray, C.; Lester, M. I.; Matsika, S. *J. Chem. Phys.* 130, 104307 (2009)
- 16) Lehman, J. H.; Lester, M. I.; Kłos, J.; Alexander, M. H.; Dagdigian, P. J. *J. Phys. Chem. A.*, 117, 13481 (2013)
- 17) Lehman, J. H.; Lester, M. I.; Yarkony, D. R. *J. Chem. Phys.* 137, 094312 (2012)
- 18) Lester, M. I.; Loomis, R. A.; Schwartz, R. L.; Walch, S. P. *J. Phys. Chem. A* 101, 9195 (1997)

- 19) Hoffman, B. C.; Yarkony, D. R. *J. Chem. Phys.*, 113, 10091 (2000)
- 20) Asscher, M.; Haas, Y. *J. Chem. Phys.*, 76, 2115 (1981)
- 21) Paul, P. H. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 1994, 51, 511.
- 22) Bailey, A. E.; Heard, D. E.; Paul, P. H.; Pilling, M. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2915 (1997)
- 23) Bailey, A. E.; Heard, D. E.; Henderson, D. A.; Paul, P. H. *Chem. Phys. Lett.*, 302, 132 (1999)
- 24) Copeland, R. A.; Dyer, M. J.; Crosley, D. R.; *J. Chem. Phys.*, 82, 4022 (1985)
- 25) Glassman, I., *Editor Combustion, 3rd ed.; Academic Press: London*, (1996)
- 26) Lin, H. M.; Seaver, M.; Tang, K. Y.; Knight, A. E. W.; Parmenter, C. S. *J. Chem. Phys.*, 70, 5442 (1979)
- 27) Fairchild, P. W.; Smith, G. P.; Crosley, D. R.; *J. Chem. Phys.*, 79, 1795 (1983)
- 28) Basco, N.; Callear, A.B.; Norrish, R. G. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 260, 459 (1961)
- 29) Fairchild, P. W.; Smith, G. P.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.*, 79, 1795 (1983)
- 30) Holtermann, D.L.; Lee, E.K.C.; Nanes, R. *J. Chem. Phys.*, 77, 5327 (1982)
- 31) Rohrer, F.; Bohn, B.; Brauers, T.; Brüning, D.; Johnen, F.-J.; Wahner, A.; Kleffmann, J. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2189 (2005)
- 32) Vasudev, R.; Zare, R. N.; Dixon, R. N. *J. Chem. Phys.*, 80, 4863 (1984)
- 33) Telle, H. H.; González Ureña, A.; Donovan, R. J., *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, Ed. Wiley, England (2007)
- 34) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry 2nd Edition* (2006)
- 35) Casida, M. E. *in: D.P. Chong (Ed.), Recent Advances in Density Functional Methods, vol. 1, World Scientific, Singapore* (1995)
- 36) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, 109, 454 (1996)
- 37) Tozer, D. J.; Amos, R. D.; Handy, N. C.; Roos, B. O.; Serrano-Andres, L. *Mol. Phys.*, 97, 859 (1999)
- 38) Reimers, J. R.; Cai, Z.-L.; Bilic, A.; Hush, N. S. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1006, 235 (2003)
- 39) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.*, 105, 4009 (2005)
- 40) Kobayashi, R.; Amos, R. D. *Chem Phys Lett* 420, 106 (2006)
- 41) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993)
- 42) Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* 109, 10180 (1998)
- 43) van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* 49, 2421 (1994)
- 44) Wu, Q.; Ayers, P. W.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* 119, 2978 (2003)
- 45) Stephens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* 98, 11623 (1993)
- 46) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* 393, 51 (2004)
- 47) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* 120, 8425 (2004)
- 48) Rudberg, E.; Salek, P.; Helgaker, T.; Ågren, H. *J Chem. Phys.* 123, 184108 (2005)
- 48) Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Salek, P.; Keal, T. W.; Lutnæs, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 558 (2006)

- 49) Peach, M. J. G.; Le Sueur, C. R.; Ruud, K.; Guillaumeb, M.; Tozer, D. J. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11, 4465 (2009)
- 50) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. **J. Chem. Theory Comput.**, 4, 123 (2008)
- 51) Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. **J. Chem. Theory Comput.**, 5, 2420 (2009)
- 52) Hoffman, G. J.; Gurunathan, P. K.; Francisco, J. S.; Slipchenko, L. V. **J Chem Phys.**, 141, 104315 (2014)
- 53) Eriksena, J. J.; Sauera, S. P. A.; Mikkelsena, K. V.; Christiansenb, O.; Jørgen H.; Jensenc, A.; Kongstedc, J. **Mol Phys**, 111, 1235 (2013)
- 54) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, ; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. **09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT** (2009)
- 55) Mayer, I. **Int. J. Quantum Chem.**, 23, 341 (1983)
- 56) Vargas, R.; Garza, J.; Dixon, D. A.; Hay, B. P. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 4750 (2000)
- 57) Mayer, I. **J. Phys. Chem.**, 100, 6332 (1996)
- 58) Jansen, H. B.; Ros, P. **Chem. Phys. Lett.**, 3 140 (1969)
- 59) Boys, S. F.; Bernardi, F. **Mol. Phys.** 19 553 (1970)
- 60) Frisch, M. J.; Del Bene, J. E.; Binkley, J. S.; Schaefer III, H. F. **J. Chem. Phys.**, 84 2279 (1986)
- 61) Schwenke, D. W.; Truhlar, D. G. **J. Chem. Phys.**, 82, 2418 (1985)
- 62) Morokuma, K.; Kitaura, K. in: P. Politzer (Ed.), **Chemical Application of Atomic and Molecular Electronic Potentials**, Plenum, New York (1981)
- 63) López, J. C.; Alonso, J. L.; Lorenzo, F. J.; Rayon, V. M.; Sordo, J. A. **J. Chem. Phys.**, 111 6363 (1999)
- 64) Hunt, S. W.; Leopold, K. R. **J. Phys. Chem. A**, 105, 5498 (2001)
- 65) Valdés, H. Sordo, J. A. **J. Comput. Chem.**, 23, 444 (2002)
- 66) Valdés, H.; Sordo, J. A.; **J. Phys. Chem. A**, 106, 3690 (2002)
- 67) Dunning Jr., T. H. **J. Phys. Chem. A**, 104, 9062 (2000)
- 68) Galano, A. Alvarez-Idaboy, J. R. **Adv. Quant. Chem.**, 55 Ch. 12.
- 69) Luque, J.; Crosley, D. R.; **LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)**, **SRI International Report MP 99-009** (1999)
- 70) Cox, R. A. **J. Photochem.**, 3, 175 (1974)

- 71) Hogan, P.; Davis, D. D.; *J. Chem. Phys.* **62**, 4574 (1975)
- 72) Ingrid J.; Wysong, J.; Jeffries, B.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.* **92** (1990)
- 73) Gowrie, S. *FTIR Emission Studies of Energy Transfer, PhD Thesis* (2010)
- 74) Williams, L. R.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.*, **104**, 6507 (1996)
- 75) Copeland, R. A.; Wise, M. L.; Crosley, D. R. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5710 (1988)
- 76) Krzysztof, B. B.; Yoshisuke F.; Marek J. W.; Yukihiko O., **18**, 13666 (2016)
- 77) Kahn, K.; Bruce, T. C. *ChemPhysChem*, **6**, 487 (2005)
- 78) Katsikadacos, D.; Hardalupas, Y.; Taylor, A. M. K. P.; Hunt, P. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 9615 (2012)
- 79) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules 2nd Ed.* (1963)
- 80) Gillis, J.; Goldman, A.; Stark, G.; Rinsland, C. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **68**, 225 (2000)
- 81) Lias, S.G., "Ionization Energy Evaluation" in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>
- 82) Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Bravo-Pérez, G.; Ruiz-Santoyo, M. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4648 (2002)
- 83) Seal, P.; Oyedepo, G.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 275 (2013)
- 84) Dillon, T. J.; Hölscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 349 (2005)
- 85) Yujing, M.; Mellouki, A. *Chem. Phys. Lett.* **333**, 63 (2001)
- 86) Lehman, J. H.; Lester, M. I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 537 (2014)
- 87) Esteban, M.; Garay, M.; Garcia-Tijero, J. M.; Verdasco, E.; Gonzalez Ureña, A. *Chem. Phys. Lett.* **230**, 525 (1994)
- 88) Garay, M.; Orea, M.; Gonzalez Ureña, A. *Chem. Phys.*, **207**, 451 (1996)
- 89) Verdasco, E.; Saez Rabanos, V.; Aoiz, F. J.; Gonzalez Ureña, A., *Mol. Phys.* **62**, 1207 (1987).
- 90) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- 91) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)

Anexo A.2.1. Breve descripción de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

En este anexo se pretende dar una descripción muy breve e intuitiva, del formalismo de DFT, debido a la complejidad inherente a la descripción dinámica de sistemas que evolucionan con el tiempo, un simple anexo no resulta suficiente para explicar el formalismo DFT dependiente del tiempo (TD-DFT). No obstante, el formalismo TD-DFT está

basado en DFT y por lo tanto, los conceptos mencionados en el presente anexo también constituyen la base necesaria para su entendimiento.

La base de DFT proviene de la demostración, desarrollada por Hohenberg y Kohm (teorema HK),⁸⁹ de que la energía electrónica para el estado fundamental de un sistema está completamente determinada por la densidad electrónica (ρ) del mismo. Esto quiere decir que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y su energía. La prueba “intuitiva” de por qué ρ define completamente al sistema se basa en que la integral de la densidad define el número de electrones, los máximos en la densidad definen la posición de los núcleos y las alturas de dichos máximos definen las correspondientes cargas nucleares.

La importancia del teorema HK puede ser ilustrada de una mejor manera comparándolo con el significado de una función de onda. En este sentido, una función de onda para un sistema de N electrones contiene 4N variables, tres coordenadas espaciales y una de espín para cada electrón. La densidad electrónica es igual al cuadrado de la función de onda integrada sobre N-1 coordenadas electrónicas, mientras que cada densidad de espín sólo depende de tres coordenadas espaciales, independientes del número de electrones. A medida que la complejidad de la función de onda incrementa exponencialmente con el número de electrones del sistema, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientes del tamaño del sistema. En este punto vale la pena distinguir entre el significado de función y de funcional. Una función es una prescripción para generar un número a partir de un conjunto de variables (coordenadas), mientras que un funcional es una prescripción para producir un número a partir de una función, la cual a su vez depende de ciertas variables. Por lo tanto, una función de onda y la densidad electrónica son funciones, mientras que la energía que depende de la función de onda o de la densidad electrónica es un funcional. El inconveniente que existe es que, a pesar de que diferentes densidades producen distintas energías de estado fundamental, el funcional que conecta estas dos cantidades no es conocido. Por lo tanto, el objetivo de los

métodos de DFT es el de diseñar funcionales capaces de conectar la densidad electrónica con la energía.

El éxito de los métodos DFT está basado en la idea de Kohn y Sham (KS),⁹⁰ acerca de que la energía cinética electrónica debe ser calculada a partir de un conjunto auxiliar de orbitales, utilizados para representar la densidad electrónica. La idea de la introducción de orbitales, propuesta por Kohn y Sham, es la base para el uso de los métodos DFT en química computacional. Esta idea se basa dividir el funcional energía cinética en dos partes, una de las cuales puede ser calculada exactamente y la otra constituye un término de corrección. Este hecho produce la complicación de que se deben introducir orbitales en la descripción del sistema y por lo tanto la complejidad del mismo pasa de 3 variables a $3N$. Además, la correlación electrónica aparece como un término separado. El modelo KS está íntimamente relacionado al método de Hartree-Fock (HF), puesto que comparten fórmulas idénticas para la descripción de la energía cinética electrónica, como así también para las energías de interacción electrostática núcleo-electrón y electrón-electrón.

La división de la energía cinética electrónica en dos partes, en la que la mayor contribución es equivalente a la energía cinética HF, puede ser justificada de la siguiente manera. Si se supone un Hamiltoniano tal y como el que se presenta en la ecuación A.1, con $0 \leq \lambda \leq 1$,

$$H_\lambda = T + V_{\text{ext}}(\lambda) + \lambda V_{\text{ee}} \quad (\text{Ec A.1})$$

donde T representa el operador energía cinética de los electrones, V_{ee} el operador para la energía de repulsión electrostática electrón-electrón y V_{ext} el operador potencial externo el cual es igual a V_{ne} (operador para la energía de atracción núcleo-electrón), cuando $\lambda = 1$. Para valores intermedios de λ se supone que $V_{\text{ext}}(\lambda)$ es ajustado de forma tal que se obtiene la misma densidad electrónica para el caso en el que $\lambda = 1$ (correspondiente al sistema real), para $\lambda = 0$ (correspondiente a un sistema hipotético de electrones no interactuantes) y para todos los valores intermedios de λ . Para el caso $\lambda = 0$, los electrones no

interaccionan, y la solución exacta a la ecuación de Schrödinger es obtenida como un determinante de Slater compuesto por orbitales (moleculares) ϕ_i , y el funcional energía cinética exacto es el presentado en la ecuación A.2.

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (\text{Ec A.2})$$

El subíndice “S” denota que la energía cinética es calculada a partir de un determinante de Slater. El caso para $\lambda = 1$, corresponde a electrones interactuantes, y la ecuación A.2 es por lo tanto solo una aproximación a la energía cinética real.

La clave de la teoría KS es calcular la energía cinética bajo la suposición de un sistema de electrones no interactuantes (en el mismo sentido que los orbitales HF describen electrones no interactuantes) a partir de la ecuación A.2. En realidad, los electrones están interactuando y por lo tanto la ecuación A.2 no provee la energía cinética total. Sin embargo, así como la teoría HF proporciona aproximadamente el 99% de la respuesta correcta, la diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada suponiendo orbitales no interactuantes es pequeña. El resto de energía cinética no contemplado es absorbido en el término de correlación e intercambio y por lo tanto, una expresión general para la energía DFT puede ser escrita de la siguiente manera:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ci}}[\rho] \quad (\text{Ec A.3})$$

Igualando E_{DFT} a la energía exacta, se puede definir una expresión para el término de correlación e intercambio (E_{ci}) presentado en la ecuación A.3, de acuerdo con los términos que prevalecen luego de la substracción de la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes al sistema real, y los términos E_{ne} y J .

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{Ec A.4})$$

El primer paréntesis en la ecuación A.4 puede ser considerado como la energía cinética de correlación, mientras que el último término contiene el potencial de correlación ($E_{ee}[\rho]$) y la energía de intercambio ($J[\rho]$). De esta manera el único término que queda desconocido en el funcional es el que corresponde a la energía de correlación e intercambio de electrones. A pesar de que este término corresponde a una pequeña fracción de la energía total del sistema, su correcta descripción es la clave del buen funcionamiento de DFT. Por tal motivo, todo el desarrollo de funcionales se ha centrado fundamentalmente en el mejoramiento de la descripción del término de correlación e intercambio.

Anexo A.2.2. Calibración de la presión en la cámara de PLP-LIF

En esta sección se explica la metodología empleada para calibrar la presión medida en la cámara de PLP-LIF (cámara II de la figura 2.5). Para tal motivo se utilizó el valor del coeficiente de *quenching* determinado, por Hancock y col.,⁷² para colisiones de OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con la mezcla (HNO₃/H₂O), $k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)} = (5,77 \pm 0,53) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dada la similitud de ambos sistemas y de las condiciones en las que ambos coeficientes fueron determinados, se estableció que:

$$k_{q, Global}^{(HONO/H_2O)} = k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)} \quad (\text{Ec A.5})$$

A partir de la ecuación 2.22 se tiene que:

$$\frac{k_{obs} - k_0}{[(HONO/H_2O)]} = k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)} \quad (\text{Ec A.6})$$

Por lo que, a partir de la ecuación A.6, se puede obtener la concentración real de la mezcla (HONO/H₂O).

$$[(HONO/H_2O)] = \frac{k_{obs} - k_0}{k_{q, Global}^{(HNO_3/H_2O)}} \quad (\text{Ec A.7})$$

La incerteza absoluta en la $[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})]$ es obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta[(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})] = \left\{ \frac{(\Delta k_{\text{obs}} + \Delta k_0)}{(k_{\text{obs}} - k_0)} + \frac{\Delta k_{q, \text{Global}}^{(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O})}}{k_{q, \text{Global}}^{(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O})}} \right\} [(\text{HONO}/\text{H}_2\text{O})] \quad (\text{Ec A.8})$$

Anexo A.2.3. Determinación del factor de amplificación de las lentes

Debido a que el punto de emisión se encuentra a 1,5 cm atrás del foco de la lente de recolección (L_1 Figura A.1) y a que la ranura de ingreso de luz del monocromador se encuentra a 2,5 cm delante del foco de la segunda lente del telescopio de Galileo (L_2), el factor de amplificación medido para este sistema, dispuesto de la forma mencionada es, de acuerdo a la ecuación A.9, $f = 0,73$.

$$f = \frac{\text{altura de la imagen}}{\text{altura del objeto}} = \frac{8}{11} = 0,73 \quad (\text{Ec A.9})$$

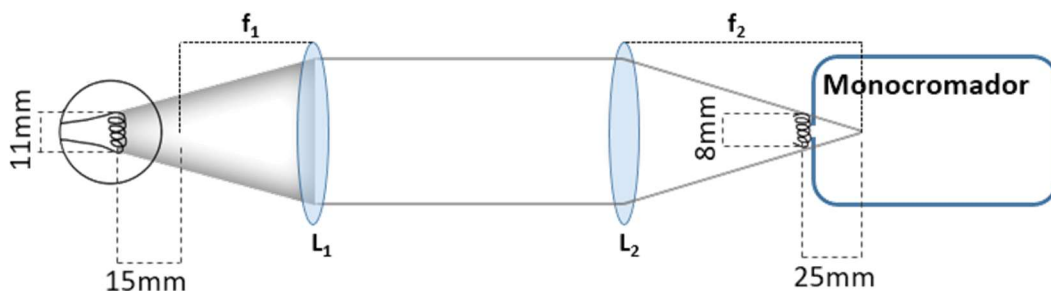
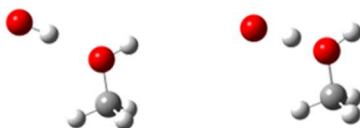


Figura A.1: Sistema de recolección de fotones empleado. (De izquierda a derecha) emisión de luz, lente recolectora (L_1), lente que enfoca el haz de luz en el monocromador (L_2), imagen del objeto de emisión, monocromador.

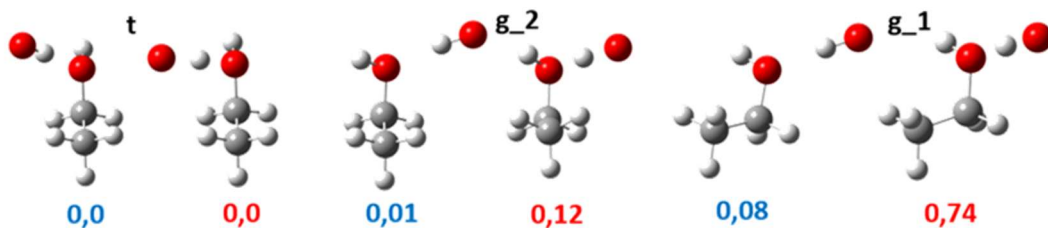
Anexo A.2.4. Estructuras de equilibrio para los complejos OH...MeOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$

En esta sección se presentan todas las estructuras de equilibrio de los complejos OH...MeOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH, en los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma^+$. Las estructuras en el primer estado electrónico mencionado fueron obtenidas a nivel uCCSD(t)/aug-cc-pVDZ//uCAM-B3LYP-aug-cc-pVDZ, mientras que, en el segundo, fueron obtenidas a nivel uCAM-B3LYP-aug-cc-pVDZ.

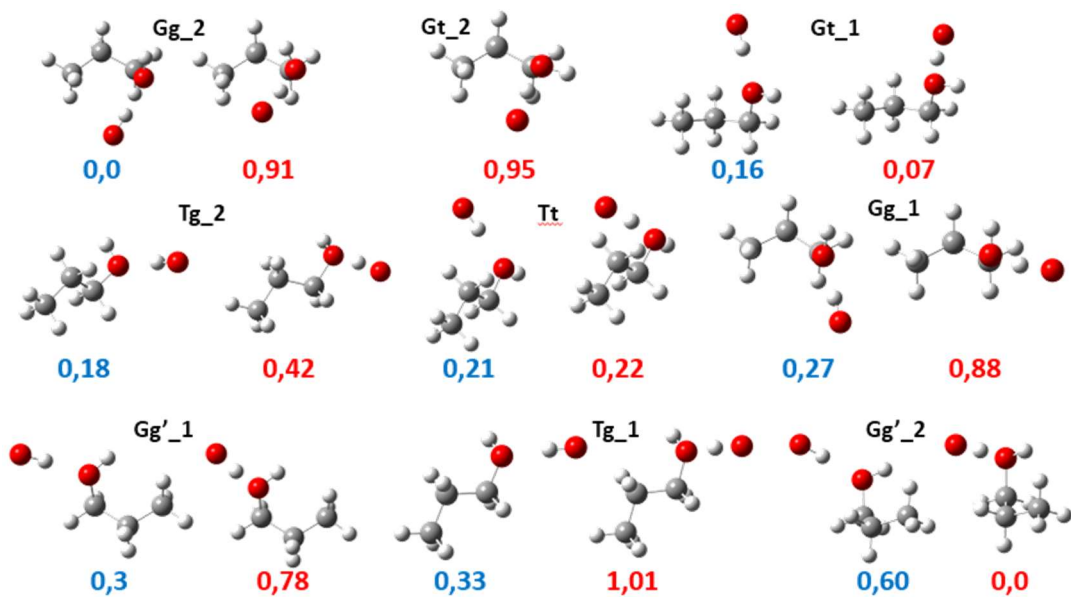
OH...MeOH



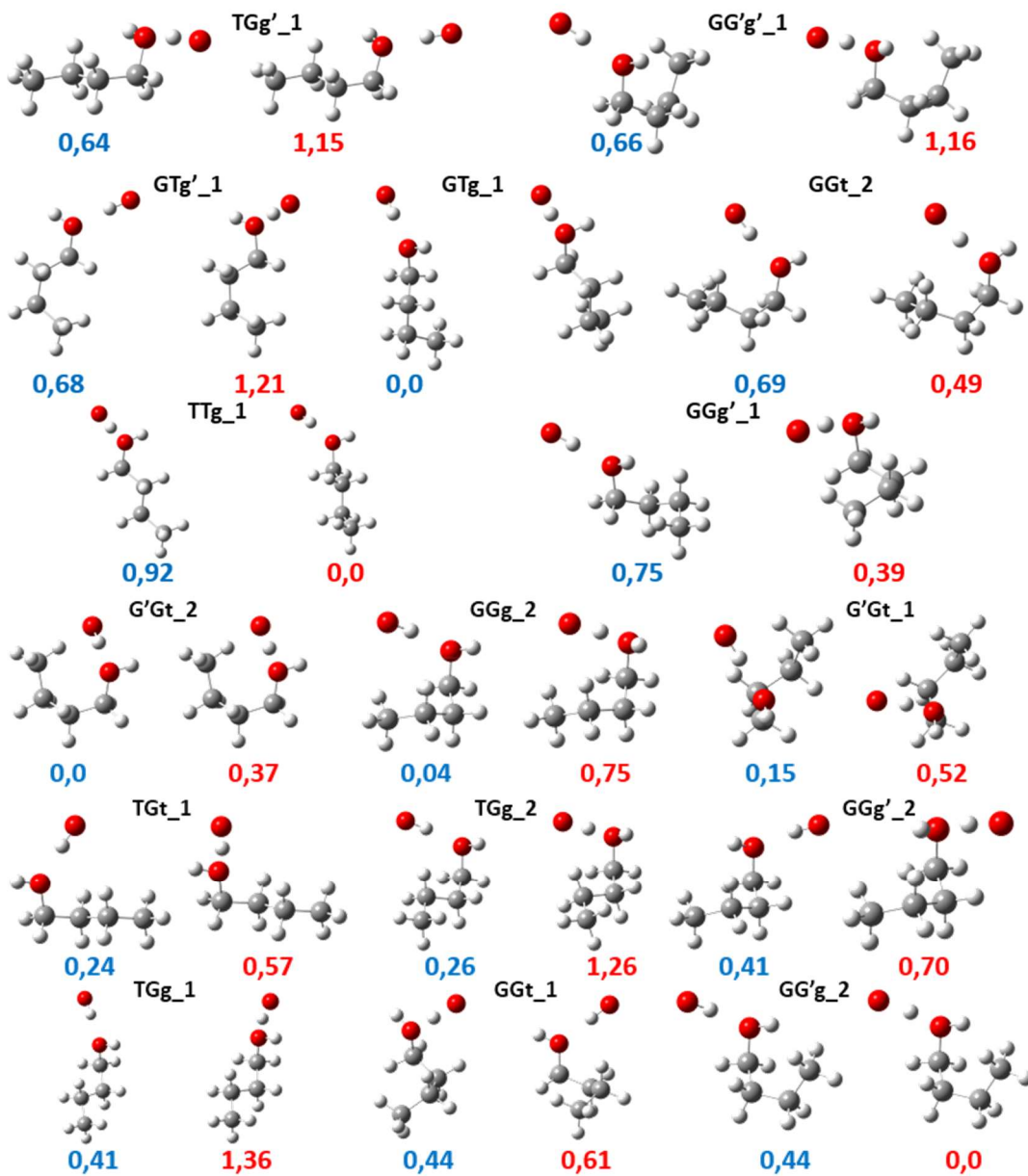
OH...EtOH



OH...n-PropOH



OH...n-ButOH



2. Estudio cinético del OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) con alcoholes mediante PLP-LIF

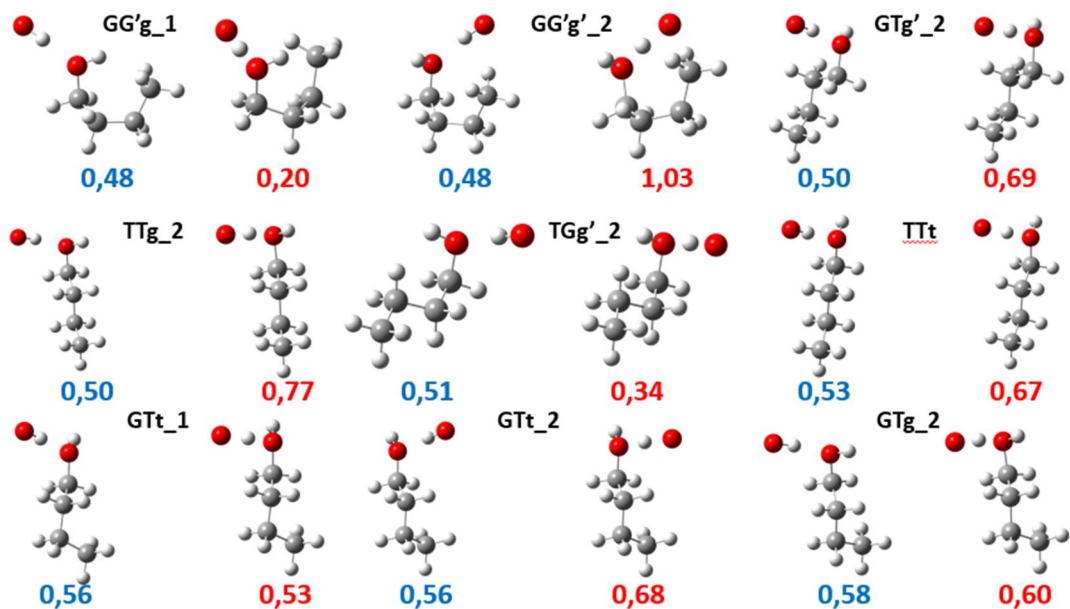


Figura A.2: Estructuras de equilibrio de los complejos OH...MeOH, OH...EtOH, OH...n-PropOH y OH...n-ButOH en los estados X^2II y $A^2\Sigma^+$, a nivel UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uCAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ y uCAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, respectivamente. En azul se muestran las energías relativas al isómero más estable (en kcal mol⁻¹) de cada complejo en el estado X^2II y en rojo el valor análogo para el estado $A^2\Sigma^+$.



Capítulo 3

**Estudio estructural de los complejos
OH...CH₃OH, OH-H₂O y OH(D₂O)_n (n = 1-3)
mediante espectroscopía IR en nanogotas de
Helio**



3.1. Introducción

En la sección 1.2, se mencionó el efecto que tiene la formación de complejos pre-reactivos, estabilizados por interacciones del tipo vdW o HB, en la dinámica de reacción entre OH y COVOs. Para el caso particular del CH₃OH, se comentó que su reacción con OH procede a través de dos canales (R 1.5 y 1.6), siendo la abstracción-H del grupo -CH₃ del CH₃OH (R 1.6), el canal dominante a temperatura ambiente. Esto último es esperado desde el punto de vista termodinámico ya que la energía de disociación del enlace C-H es menor a la del O-H.¹⁻³ También es esperado desde el punto de vista cinético puesto que, las energías de activación han sido establecidas, a partir de cálculos de estructura electrónica (EE) realizados a nivel uCCSD(T)/6311+G(3df,2p)//uMP2/6311+G(3df,2p),⁴ en 3,6 y 1,0 kcal mol⁻¹ para los canales R 1.5 y R 1.6, respectivamente. Se mencionó además, el efecto del aumento de $k(T)$ en aproximadamente dos órdenes de magnitud, como así también la inversión en la distribución de productos (volviendo más importante la vía reactiva R 1.5), cuando la temperatura decrece desde ≈ 200 K a 22 K.⁵⁻⁷ Estas dos observaciones otorgaron al complejo OH...CH₃OH un papel protagonista, volviéndolo determinante en la dinámica de reacción entre ambas especies, a temperaturas por debajo de los 200 K.

Mediante cálculos EE al nivel de teoría mencionado anteriormente, se propuso una estructura para el complejo OH...CH₃OH, en la cual el radical OH actúa como donador de H, y el grupo -OH del CH₃OH como aceptor (ver figura 3.15). Para esta estructura se calculó una energía de enlace de 4,9 kcal mol⁻¹.⁴ No obstante, la caracterización directa de este complejo pre-reactivo, ha sido difícil de llevar a cabo debido a la naturaleza efímera del radical OH. En este sentido, las nanogotas de He proveen un medio adecuado para atrapar especies reactivas, tales como el complejo OH...CH₃OH, ya que la energía liberada luego de la formación del complejo es disipada rápidamente por evaporación de átomos de He y el complejo resultante es equilibrado a la temperatura de la gota ($\approx 0,4$ K), permitiendo su estudio espectroscópico.

Por otra parte, en la sección 1.1 se mencionó la importancia que poseen los complejos en los que interviene el agua. Esta molécula es el tercer constituyente mayoritario (después del N₂ y el O₂) de la tropósfera, con una concentración promedio en el orden de 10¹⁷ moléculas cm⁻³, el cual es un valor lo suficientemente alto como para esperar una abundancia apreciable de complejos que contengan agua. Por ejemplo, ha sido estimado que el dímero de agua, (H₂O)₂, tiene una concentración en el orden de 10¹⁴ moléculas cm⁻³.^{8,9} Debido a estas concentraciones relativamente altas, se ha postulado que el vapor de agua afecta las velocidades de las reacciones atmosféricas,¹⁰⁻¹² incluyendo aquellas que involucran al radical OH.^{13, 14-18} Actualmente existe un gran debate acerca del rol que juega el agua como catalizador en las reacciones atmosféricas.^{12,13,18-22} Por un lado, estudios computacionales han revelado que la presencia de una simple molécula de agua, disminuye la energía de activación para muchas reacciones de gran interés para la química troposférica.^{14-18,20} En este sentido, la reacción radicalaria de terminación OH + HO₂ → O₂ + H₂O constituye un ejemplo arquetípico; desde la teoría de estado de transición se predice que el coeficiente de velocidad para la producción de O₂ + H₂O incrementa por un factor de 10³ luego de la adición de una molécula de agua, debido a que la reacción entre OH...H₂O + HO₂ presenta un estado de transición menos energético a causa de la formación de un doble HB entre las tres especies.¹⁸ Pero por otro lado, debido a que el coeficiente de velocidad “efectivo” depende paramétricamente de la concentración de moléculas de agua en fase gaseosa, se espera que la reacción catalizada por agua, sea más lenta comparada con el proceso bimolecular directo.¹⁸ A pesar de que se ha considerado que éste debería ser un resultado general, en nuestro grupo se han realizado experimentos en condiciones atmosféricas para las reacciones entre OH y CH₃OH, C₂H₅OH y C₃H₇OH a distintas concentraciones de H₂O, correspondientes al intervalo de humedad relativa ambiente (% HR) entre 5% y 95%. Los resultados obtenidos muestran una clara dependencia cuadrática entre el coeficiente de velocidad global y la concentración de moléculas de agua en fase gaseosa, para todas las reacciones estudiadas.²³ A su vez, se cree que las propiedades catalíticas del agua son sumamente importantes en procesos químicos que ocurren en la

superficie de aerosoles, en las gotas presentes en las nubes y en otros medios condensados.^{12,24,25}

A partir de varios estudios teóricos y experimentales,²⁶⁻³² se han encontrado dos estructuras de equilibrio del tipo HB para el complejo OH...H₂O, en las cuales el OH puede actuar como donador de H (estructura **1a** de la figura 3.23) o como aceptor (estructura **1b** de la figura 3.23).^{26,27} Ambas estructuras tienen simetría C_s y el mínimo global (**1a**) presenta dos estructuras degeneradas, separadas por un estado de transición de simetría C_{2v}, a lo largo de la coordenada de torsión del complejo fuera del plano.^{27,30} Schaefer y *col.* fueron los primeros en hallar un estado excitado electrónico cercano, con simetría ²A'', cuya energía fue calculada en $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ por encima del mínimo global, de simetría ²A'.²⁷ Estos dos estados electrónicos son diferenciados por la orientación del orbital p π que contiene el electrón desapareado del OH, el cual puede estar en el plano de simetría de la molécula (²A') o perpendicular al mismo (²A''). Existen resultados experimentales que confirman la estructura **1a** propuesta por cálculos EE,²⁸⁻³⁶ siendo la caracterización más convincente, la realizada a través de mediciones de microondas (MW) por Endo y *col.*³⁶ y Leopold, Marshall y *col.*^{28,31,32} Además, Francisco y *col.* examinaron el potencial de interacción global para el complejo OH...H₂O y encontraron un cruce entre los estados A'' y A' a lo largo de una coordenada que interconvierte los isómeros **1a** y **1b**, sugiriendo que es necesario más investigación acerca del efecto de este estado excitado cercano en energía al estado fundamental, sobre la reactividad de OH en presencia de H₂O.³⁷

Existen varios trabajos teóricos en los cuales se ha intentado elucidar las estructuras de los complejos OH...(H₂O)_n, como así también su correspondiente efecto sobre la reactividad del radical OH.^{8,28-30,38-42} Desde el punto de vista experimental, sólo un trabajo fue encontrado en bibliografía, el cual al momento del desarrollo de este trabajo de tesis constituía la única evidencia de complejos OH...(H₂O)_n con n > 1.²⁹ La fotoionización de complejos de agua en matrices de Ne a longitudes de onda correspondientes al ultravioleta de vacío (VUV), produce una banda pequeña en el infrarrojo medio (IR-med), la cual los

autores asignaron al trímero OH...(H₂O)₂.²⁹ Desde el punto de vista estructural, los complejos OH...(H₂O)_n adoptan formas cíclicas o tipo caja, dependiendo del número de moléculas de agua que intervienen en el complejo.^{8,13,38,39} Se predice que los complejos con n = 5 constituyen estructuras estables tipo caja, las cuales representan además, los mínimos globales.

Para proveer cálculos de primeros principios o de dinámica molecular más exactos, que puedan ser tomados como referencia en el estudio de este tipo de sistemas, es necesario contar con más información experimental acerca de complejos OH...(H₂O)_n. Es por ello que en este trabajo se da un primer paso en esa dirección, brindando información espectroscópica en el IR-med sobre estos sistemas en nanogotas de He, de una manera similar a la mencionada para el complejo OH...CH₃OH.

3.2. Fundamentos metodológicos

Con el objetivo de facilitar el entendimiento de las metodologías experimentales aquí descritas, se presentan resultados que no han sido obtenidos en esta tesis, sino que corresponden a citas de otros trabajos.

3.2.1. Formación de nanogotas de He

La generación de nanogotas de He está basada en los mismos principios que las técnicas de haces moleculares. Las gotas son producidas por una expansión libre de una alta presión (20 - 90 bar) de He ultra puro, hacia una zona de baja presión ($\approx 10^{-4}$ Torr) a través de un orificio muy pequeño ($\approx 5 \mu\text{m}$), el cual se encuentra a una temperatura entre 8 y 28 K. De esta manera, las nanogotas se forman en el primer estadio de la expansión, en el cual la presión de He aún es elevada. Una vez que la presión desciende por debajo de la

presión de vapor de equilibrio de las gotas, estas se enfrían por evaporación de He. Para el caso de ⁴He, la velocidad de evaporación se vuelve despreciable una vez que la gota alcanza una temperatura de 0,37 K.⁴³ Este hecho ocurre dentro de la escala temporal del vuelo de las gotas a través del equipo. En general, pueden formarse gotas de esencialmente cualquier tamaño, dependiendo de la temperatura y presión de la fuente. De esta manera se obtienen gotas de unos cientos a más de un millón de átomos de He.⁴⁴⁻⁴⁷ Para este último caso, la temperatura de la válvula debe ser inferior a la temperatura de licuefacción del He (≈ 4 K), para que el He líquido formado dentro de la válvula se rompa generando las gotas relativamente grandes.^{48,49}

Al menos para condiciones de presión y temperatura de la válvula en las cuales se producen gotas de menor tamaño (unos miles de átomos o menos), usadas típicamente para espectroscopía, se conoce que la distribución de tamaño de las gotas es del tipo log-normal.^{50,51} No obstante, la distribución de tamaño de las gotas suele ser muy amplia; en la figura 3.1 se presentan distribuciones de tamaños comúnmente obtenidas para distintas condiciones de la válvula.

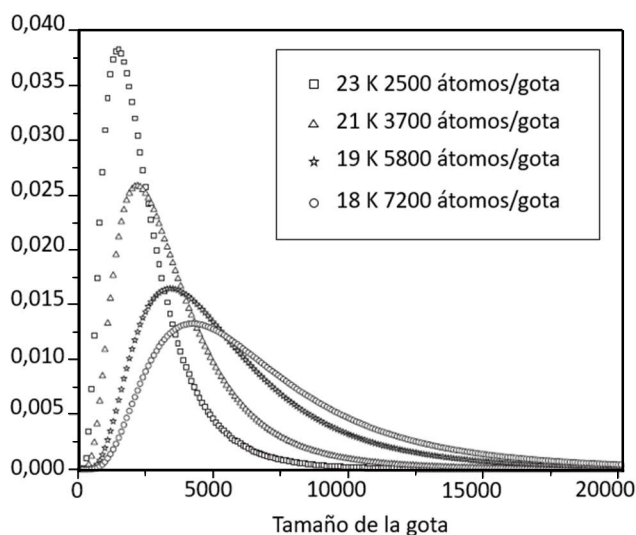


Figura 3.1: Distribución de tamaños de gotas para diferentes condiciones de la válvula, las cuales son presentadas en el texto dentro del recuadro. Esta figura es una adaptación de la figura 3 presentada en la ref. 52.

La posibilidad de variar el tamaño de gotas es extremadamente importante cuando se pretende formar complejos de gran tamaño, incluso nanopartículas, dado que la gota debe tener una capacidad calorífica significativa para disipar la energía proveniente de los calores de formación de estas especies, sin perder todos los átomos de He en la gota por evaporación. Para estudios espectroscópicos, generalmente es mejor trabajar con gotas del menor tamaño posible, puesto que, por simple conservación de la masa, menos gotas son formadas cuando el tamaño de las mismas es mayor. Menor cantidad de gotas implica menor cantidad de moléculas de interés para ser interrogadas con el láser y por lo tanto, se traduce en señales espectroscópicas de menor intensidad (suponiendo que la intensidad depende linealmente con la cantidad de especies absorbentes).

Dependiendo de la temperatura de la válvula, las velocidades de vuelo que pueden alcanzar las gotas se encuentran en el intervalo entre 200 y 400 m s⁻¹, esto significa que, en un espectrómetro típico, con una distancia de vuelo de 1 m, el tiempo de vuelo de las gotas entre el punto de generación y el de detección es de aproximadamente 2 a 5 ms. En la figura 3.2 se representa uno de los equipos de generación de nanogotas comúnmente usados para realizar estudios de espectroscopía IR.

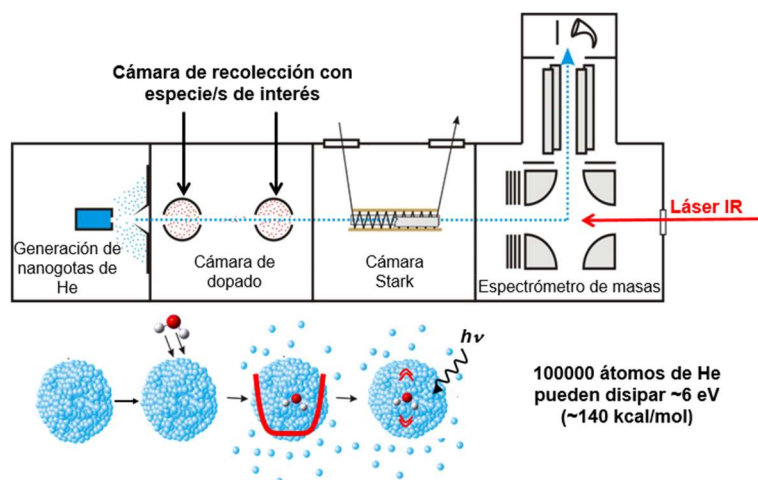


Figura 3.2: Esquema del sistema experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de aislación de especies en nanogotas de He, acoplado a un sistema de espectroscopía IR Stark por detección mediante espectrometría de masas.

3.2.2. Dopado de las nanogotas

Como se indica en la figura 3.2, la expansión pasa a través de un cono (*skimmer*) formando un haz de gotas bien colimado, que ingresa en una segunda cámara (cámara de dopado) a la cual se le realiza vacío diferencial (alcanzando presiones de $\approx 10^{-6}$ Torr o menores). Debido a que las gotas son altamente direccionadas en su vuelo, la alineación entre la tobera y el *skimmer* es uno de los puntos críticos en estos experimentos. Por otro lado, debido a la gran efectividad que poseen las nanogotas para “disolver” las especies en fase gaseosa que se encuentren en la zona de vuelo, es necesario que la presión en la cámara de dopado sea mantenida lo más baja posible para evitar la contaminación de las gotas con especies no deseadas. Esto se vuelve crítico para gotas de gran tamaño, en las que se requieren presiones por debajo de 10^{-8} Torr para evitar la contaminación con agua, por ejemplo.

El dopado intencional de las gotas con especies de interés se logra usando la técnica de recolección (*pick-up*),^{53,54} desarrollada inicialmente para complejos de gases nobles más pesados.⁵⁵⁻⁵⁷ Esta técnica involucra el pasaje del haz de gotas a través de la cámara de dopado, mantenida a una presión suficientemente baja como para permitir la captura del número deseado de átomos o moléculas de interés. Generalmente, para gotas en un intervalo de tamaños entre 1000 y 5000 átomos y una longitud de 10 cm en la cámara de dopado, la presión adecuada para la recolección de una sola molécula es del orden de 10^{-6} Torr.⁵⁸ La estadística en el proceso de dopado ha sido discutida y se estableció que obedece a una distribución del tipo Poisson.⁵⁸ Esto significa que la probabilidad de que una gota capture un dado número de moléculas, n , en una cámara de dopado de longitud L es obtenida de acuerdo a la ecuación:

$$P_n = \frac{\alpha L^n}{n!} e^{-\alpha L} \quad (\text{Ec 3.1})$$

en la que $\alpha = \rho\sigma$, siendo ρ la densidad del gas en la cámara de dopado y σ la sección eficaz de la gota para disolver las especies. La alta movilidad que tienen las moléculas en He superfluido, combinado con el pequeño volumen de la gota, asegura que las especies capturadas condensan rápidamente para formar complejos moleculares. De esta manera, el tamaño promedio de los complejos formados en las gotas puede ser cambiado simplemente variando la presión en la cámara de dopado.

A modo de ejemplo, en la figura 3.3 se muestra una serie de curvas correspondientes a la recolección de distintos números de moléculas de HCN, para un dado conjunto de condiciones experimentales, como función de la presión de la cámara de dopado. Las líneas que ajustan los datos experimentales fueron calculadas utilizando la estadística de Poisson discutida anteriormente, aplicada para una distribución log-normal apropiada, correspondiente a $n = 1, 2, 3, 4$ y 5 . Las señales graficadas en la figura 3.3 (llamadas curvas de recolección) corresponden a la excitación IR inducida por láser, de uno de los modos vibracionales del HCN en el complejo (HCN)_{*n*} correspondiente (para más detalles sobre esto ver sección 3.2.4.1). La desviación entre los datos experimentales y la curva calculada para el complejo con $n = 5$ a altas presiones de la cámara de dopado, es debida a un solapamiento de bandas provenientes de complejos más grandes (con $n \geq 6$). Las mediciones de estas curvas de recolección, para una dada banda en un espectro, puede ser de gran ayuda en la determinación de la composición de un dado complejo en las gotas.

Debido al gran intervalo de tamaños de complejos que son formados generalmente en las gotas, se evidencia que es importante que el método espectroscópico utilizado pueda proveer la suficiente resolución espectral como para analizar las distintas especies por separado. Como se verá más adelante, esto último no representa un problema cuando se utiliza espectroscopía láser IR cuya resolución es de $< 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

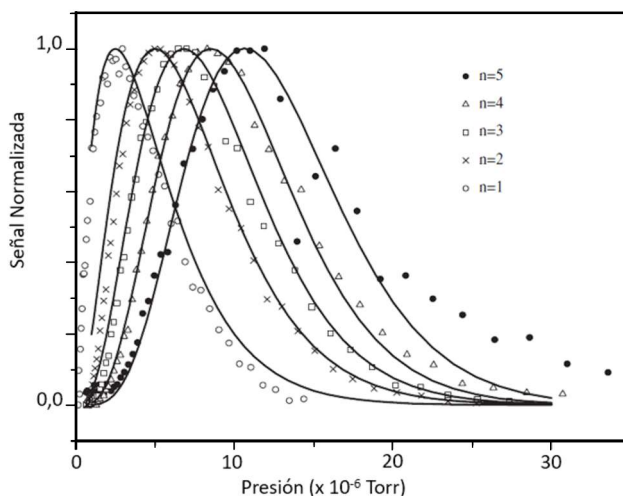


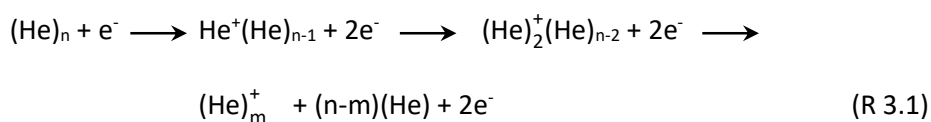
Figura 3.3: Señal IR normalizada en función de la presión de la cámara de dopado para complejos de $(\text{HCN})_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$). Las líneas que ajustan los datos experimentales fueron calculadas de acuerdo a la distribución de Poisson (ecuación 3.1). Esta figura es una adaptación de la figura 4 presentada en la ref. 52.

El grado de control discutido anteriormente sobre las especies que son formadas en la gota ha sido imposible de lograr en fase líquida, debido a que las moléculas “disueltas” condensan rápidamente en las paredes del reservorio que contiene el He líquido.⁵⁹⁻⁶¹ Por el contrario, el ambiente desprovisto de paredes que proporcionan las gotas es la clave para asegurar que las moléculas permanezcan solvatadas lo suficiente como para formar las especies de interés y poder registrar su espectro. Aunque el He no es un buen solvente, es mejor que la única alternativa que tienen las moléculas estudiadas en estos sistemas, el vacío. Consecuentemente, la mayoría de las especies moleculares y atómicas terminan solvatadas en algún sitio cerca del centro de las gotas. Existen algunas excepciones tales como los metales alcalinos⁶² y los metales alcalinos térreos más pesados,⁶³ para los cuales las interacciones con He son tan débiles que los átomos son expulsados hacia la superficie de la gota.⁶⁴

3.2.3. Detección

Es importante señalar que, debido a que sólo se encuentra presente una molécula o complejo en cada gota, el factor de dilución efectivo en estos experimentos es muy alto. Por ejemplo, en un haz de gotas de un tamaño promedio de 10000 átomos de He, el factor de dilución corresponde a 0,01 % moléculas en He. Esto indica que el método experimental utilizado para detectar el correspondiente espectro tiene que ser muy sensible, lo cual sugiere la necesidad de utilizar algún tipo de espectroscopía de acción, en reemplazo de la de absorción cuya sensibilidad es muy limitada. En este sentido, los estudios de espectroscopía IR en gotas informados hasta la fecha, han sido realizados aprovechando el hecho de que las transiciones vibracionales de las moléculas soluto tienen asociada una gran energía (1000 – 4000 cm⁻¹), comparada con la energía requerida para evaporar un simple átomo de He situado en la superficie de la gota (5 cm⁻¹).⁵⁸ Por lo tanto, cuando la molécula soluto es excitada vibracionalmente por acción del láser IR, y suponiendo que la energía vibracional es rápidamente transferida hacia el He, el resultado es la evaporación de varios cientos de átomos de He, reduciendo de esta manera el tamaño de la gota y por lo tanto, el flujo del haz de He en la dirección de vuelo de la gota. En consecuencia, el espectro infrarrojo de las moléculas solvatadas, puede ser obtenido registrando la dependencia entre la atenuación en el haz de He y la frecuencia del láser IR. Como se presenta en la figura 3.2, esto puede ser logrado utilizando un espectrómetro de masas, para medir el flujo del haz de He.⁶⁵⁻⁶⁸ En otras palabras, esto quiere decir que la detección espectroscópica está basada en el hecho de que la disminución en el tamaño de la gota, inducida por el láser, ocurre cuando la frecuencia de este último es resonante con alguna transición de la molécula soluto, como resultado se obtiene que la sección eficaz de ionización de la gota decrece. De esta manera, se puede observar un agotamiento (de ahora en adelante *depletion*) inducido por el láser en cualquiera de los iones del espectro de masas, que son producidos por la molécula soluto.^{66,68,69}

El espectrómetro de masas utiliza la técnica de impacto electrónico para ionizar un átomo de He de la gota.^{70,71} Esto es seguido por una rápida transferencia de la carga entre los átomos de He presentes,⁷²⁻⁷⁶ hasta que la carga se localiza en el agregado He_m⁺ (de acuerdo con el mecanismo R 3.1), o es transferida a la molécula de interés. En consecuencia, una gran cantidad de energía es liberada hacia la gota (debido a la estabilidad de los iones He_m⁺^{77,78} y a la gran diferencia entre el potencial de ionización del He y el de la molécula de interés),^{71,75} causando una gran evaporación de He y finalmente la desolvatación del ion.



En la figura 3.4 se muestra un ejemplo de un espectro de masas de gotas dopadas con HCN. En dicha figura, se observan varias series de picos separados por 4 u.m.a. Una de estas series corresponde a complejos He_m⁺, para la cual el pico más intenso de la serie se encuentra en la masa correspondiente a 8 u.m.a. Se nota también un pico muy intenso el cual ha sido asignado a la masa del ion HCN⁺, demostrando la existencia de la transferencia de carga desde el He⁺ hacia la molécula soluto. A su vez, se ve la correspondiente serie para complejos HCN⁺...He_n. Finalmente, se observa también una serie de picos que corresponde a los complejos H⁺...He_n, los cuales se obtienen por la fragmentación del ion HCN⁺ a través del canal de disociación HCN → H⁺ + CN.^{79,80}

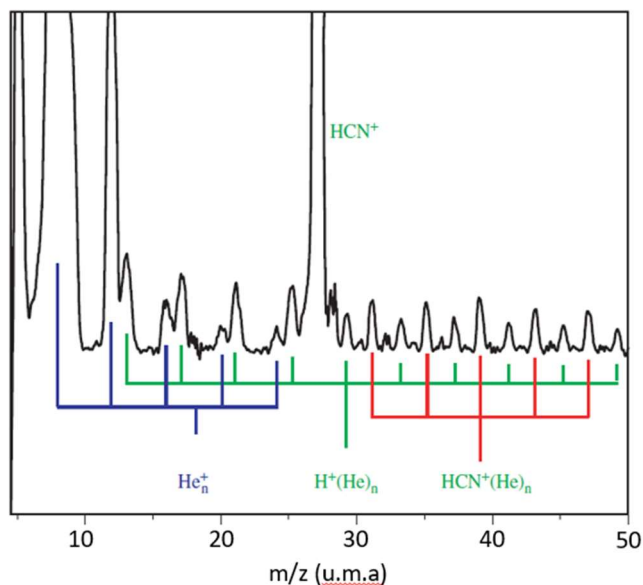


Figura 3.4: Espectro de masas de HCN⁺ en gotas de He. Las diferentes series de picos corresponden a distintos productos provenientes de la ionización de las gotas, tal y como se discute en el texto. Esta figura corresponde a una adaptación de la figura 6 de la ref. 52.

3.2.4. Espectroscopía láser infrarroja

Ha sido demostrado que en las gotas de He se pueden obtener espectros IR utilizando tanto láseres continuos, como pulsados.⁸¹ En el primer caso, la amplitud del láser es modulada para que la detección sensible a la fase del láser pueda ser utilizada para monitorear la señal de *depletion* resultante. El gran ciclo útil de trabajo en estos experimentos, permite el uso de fuentes láser continuas de baja potencia.⁸²

Debido a que el tiempo de relajación vibracional de las moléculas en las gotas de He es típicamente del orden de los ns, una molécula puede ser excitada muchas veces dentro del tiempo de interacción con el láser (10 μs - 10 ms, dependiendo de la configuración geométrica del experimento), suponiendo que la potencia del láser es lo suficientemente alta. Esto tiene la ventaja de que la fracción de la gota evaporada por el láser puede ser

incrementada, produciendo una mejora en la señal observada. Por esta razón, los espectros en gotas de He no suelen saturarse tan fácilmente, como ocurre en fase gaseosa. Este esquema de múltiples excitaciones, es importante para el estudio de sistemas en gotas de mayor tamaño, en las cuales la evaporación de unos pocos cientos de átomos de He puede no ser suficiente para obtener el espectro. Es importante notar que esta ventaja no aplica en experimentos con láseres pulsados, debido a que la duración típica de un pulso (≈ 10 ns) es muy corta como para permitir múltiples excitaciones en la misma molécula. Por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo de tesis se utilizó un láser continuo.

3.2.4.1. Espectroscopía pendular

La alta resolución y las bajas temperaturas, características de la espectroscopía en gotas de He, son condiciones ideales para el estudio de espectroscopía pendular (también llamada espectroscopía Stark).⁸³⁻⁸⁶ Este término proviene del hecho de que las moléculas polares se comportan como el equivalente cuántico de un péndulo cuando son situadas en un campo eléctrico de corriente continua (E), puesto que los dipolos tienden a orientarse con el campo. Mientras más grande sea E y más chica la temperatura rotacional de la molécula, mayor será la orientación producida. En fase gaseosa, esta aproximación ha sido utilizada para orientar moléculas en el sistema de coordenadas fijo en el espacio, tanto en experimentos de fotodisociación,⁸⁷⁻⁸⁹ como en experimentos de haces moleculares cruzados.⁹⁰⁻⁹⁹ A altas temperaturas, los E requeridos para lograr una orientación significativa son a menudo impracticablemente altos. Sin embargo, a las bajas temperaturas asociadas con las nanogotas de He, se puede lograr una alta orientación incluso con E modestos (< 50 kV cm⁻¹). De hecho, para la mayoría de las moléculas polares disueltas en He, la energía de interacción ($E_{\text{int}} = \mu \times E$) entre E y el momento dipolar (μ) es mucho mayor que la energía rotacional de la molécula. Una examinación detallada de los correspondientes estados y reglas de selección,^{83,100} revela que para una banda paralela (momento de transición paralelo al momento del dipolo eléctrico permanente), el espectro

vibro-rotacional entero colapsa en una simple transición cuando la dirección de polarización del láser está alineada de forma paralela a E. Esta transición pendular inducida por E aparece cerca del origen de una banda vibracional dada y por lo tanto se la conoce como rama Q inducida por E. En la figura 3.5 se muestra la configuración correspondiente para la generación de espectros Stark, es decir, con los dos electrodos Stark en la zona de excitación láser, junto con una serie de espectros para una molécula polar lineal modelo como el cianoacetileno.¹⁰¹ La serie de espectros comienza a E = 0 con una banda relativamente débil, mostrando ramas P y R. La rama Q inducida por el campo domina rápidamente el espectro a medida que el campo es incrementado. Tal y como fue discutido detalladamente en trabajos previos,¹⁰⁰ la transición de la rama Q inducida (pendular) se compone de un número de transiciones que, en el límite pendular, tienen aproximadamente la misma frecuencia (suponiendo que la dependencia vibracional del momento dipolar y la constante rotacional son pequeñas).^{100,102} En este caso, la población entera puede ser excitada a una simple frecuencia, este hecho contribuye, en parte, a la alta intensidad de esta transición. El correspondiente aumento en la señal es aún más dramático si se considera que en esta geometría de polarización, el momento dipolar de transición está también mejor alineado (en promedio) con el campo eléctrico del láser, en comparación con el caso isotrópico a E = 0.

El momento dipolar permanente de moléculas o complejos solvatados en He puede ser determinado mediante espectroscopía Stark.¹⁰³ En este sentido, ha sido discutido detalladamente,¹⁰⁴ que el momento dipolar determinado a partir de estos estudios es levemente diferente del que presenta la molécula o complejo en fase gaseosa. Esto se debe al hecho de que la caja de solvente no es, en general, exactamente esférica. En consecuencia, la polarización del solvente que rodea a la molécula da como resultado un momento dipolar neto que puede aumentar o disminuir el dipolo correspondiente a la molécula aislada.¹⁰⁴ Sin embargo, dado que este efecto es generalmente muy débil (< 10% del momento dipolar de la molécula), puede aplicarse un simple factor de corrección para determinar con gran exactitud el momento dipolar del sistema aislado. Esta corrección ha

sido aplicada para muchos sistemas estudiados en He,¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ no obstante, puesto que las especies análogas no se han observado en fase gaseosa, sólo se pueden realizar comparaciones con cálculos EE.

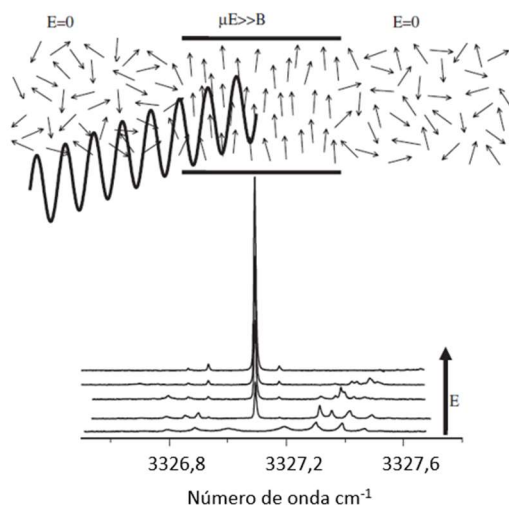


Figura 3.5: Diagrama esquemático mostrando la geometría usada para la espectroscopía pendular. El campo eléctrico del láser está alineado de forma paralela a un campo de corriente continua (E), este último es usado para orientar los momentos dipolares de las moléculas solvatadas en He en un sistema de coordenadas fijas en el espacio. El conjunto de espectros presentados muestra la evolución de los espectros IR para el cianoetileno, desde $E = 0$ (ramas P y R) al régimen pendular (sólo rama Q inducida). Esta figura es una adaptación de la figura 7 de la ref. 52

3.2.4.2. Determinación de ángulos de momento de transición vibracional

La orientación de moléculas polares definida en el marco de un sistema de coordenadas fijo en el espacio tiene un número importante de ventajas, algunas de las cuales fueron discutidas en la sección anterior. Además, ha sido encontrado que este enfoque se puede utilizar como una herramienta para la determinación estructural de moléculas. En particular, el interés se ha centrado en la aplicación de este método para el estudio de biomoléculas aisladas o solvatadas en agua.¹⁰⁹⁻¹¹¹ La aproximación está basada en el hecho de que el momento de transición vibracional, asociado con un dado modo

vibracional, es una magnitud vectorial con una dirección y sentido muy bien definidos en el marco de un sistema de coordenadas fijo en la molécula. Del mismo modo, el momento dipolar permanente tiene una dirección bien definida, de esta forma se define un único ángulo entre ambos vectores, para cada vibración molecular. Este ángulo es llamado el ángulo del momento de transición vibracional (VTMA, acrónimo en inglés para *Vibrational Transition Moment Angle*). En el caso de vibraciones correspondientes a estiramientos de alta frecuencia (X-H), en las que los modos tienen un carácter bien localizado, los momentos de transición están a menudo alineados (aproximadamente) a lo largo del enlace X-H.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Esto es ilustrado en la parte superior de la figura 3.6, para el caso de vibraciones de estiramiento N-H para tres de los tautómeros de la guanina, los cuales tienen momentos de transición (líneas discontinuas), que se encuentran aproximadamente paralelos a los enlaces N-H (flechas rojas). Como resultado, la medición del VTMA para diferentes modos vibracionales de una molécula, provee información estructural que puede ser comparada directamente con los valores calculados para estos mismos ángulos mediante métodos EE. Por lo tanto, una vez que los VTMA son definidos en el sistema de coordenadas fijo en la molécula, su medición experimental requiere la orientación de la misma en el sistema de coordenadas fijo en el espacio. En el límite de comportamiento pendular, la dependencia de las intensidades de las bandas vibracionales con la polarización del láser, puede ser usada para medir los VTMA, tal y como se describe a continuación.¹⁰⁹⁻¹¹²

El análisis cuantitativo de estos datos experimentales requiere que se determine exactamente el grado de orientación dipolar en el campo eléctrico. En el límite de campos eléctricos infinitos, esta distribución de orientaciones puede ser calculada usando la aproximación discutida por Kong y col.,¹¹³⁻¹¹⁶ la cual es dependiente de los estados rotacionales de la molécula que están poblados cuando ésta es solvatada por las gotas. Estos estados rotacionales pueden ser determinados a partir de las constantes rotacionales correspondientes y la temperatura de la gota. Sin embargo, en sistemas en los que el espectro experimental se ensancha más allá del contorno rotacional (la guanina es uno de

ellos), la sensibilidad de la distribución de orientaciones con las constantes rotacionales decrece. Como resultado, se ha encontrado que las constantes rotacionales calculadas, divididas por un factor de 2 o 3 (para contemplar los efectos del He), pueden ser utilizadas para determinar exactamente los VTMA. ¹⁰⁹⁻¹¹² (ver figura 3.6). Este resultado se debe, en gran parte, a que la temperatura rotacional está muy bien determinada en estos experimentos (T = 0,37 K). ^{43,66} En detalle, se usa un tratamiento variacional de un trompo asimétrico en un campo eléctrico para determinar la distribución de orientaciones normalizada, dada por: ¹¹³

$$P(\cos\theta) = \int_0^{2\pi} P(\cos(\theta, \phi)) d\phi = \frac{1}{2} (1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n P_n(\cos\theta)) \quad (\text{Ec 3.2})$$

donde P(cosθ) corresponden a polinomios de Legendre con θ definido como el ángulo entre el momento dipolar permanente y el eje Z en el sistema de coordenadas fijo en el espacio. Los coeficientes de la expansión, a_n, pueden obtenerse de la ref. 113.

La intensidad de absorción para un láser linealmente polarizado depende del ángulo α (VTMA), como así también de la dirección de polarización del láser. Es decir: ¹¹⁵

$$A_{//}(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\pi} P(\cos\theta) [\text{sen}\theta \cos\chi \text{sen}\alpha - \cos\theta \cos\alpha]^2 \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{Ec 3.3})$$

$$A_{\perp}(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\pi} P(\cos\theta) [\cos\phi \cos\theta \cos\chi \text{sen}\alpha - \text{sen}\phi \text{sen}\chi \text{sen}\alpha - \cos\phi \text{sen}\theta \cos\alpha]^2 \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{Ec 3.4})$$

Como resultado, la relación de polarizaciones en función de α es: ^{112,115}

$$\rho(\alpha) = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} = \frac{2 \int_0^{\pi} P(\cos\theta) [2\cos^2\theta + \text{sen}^2\alpha - 3\cos^2\theta \text{sen}^2\alpha] \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^{\pi} P(\cos\theta) [2 - \text{sen}^2\alpha - 2\cos^2\theta + 3\cos^2\theta \text{sen}^2\alpha] \text{sen}\theta d\theta} \quad (\text{Ec 3.5})$$

O en el límite de campo eléctrico infinito se tiene:

$$\rho(\alpha) = 2 \left(\frac{1}{\text{sen}^2\alpha} - 1 \right), \text{ donde } P(\cos\theta) = 2\pi\delta(\cos\theta - 1) \quad (\text{Ec 3.6})$$

Los VTMA (α) son determinados por comparación entre la relación obtenida a partir de la ecuación 3.5, y la medición de la relación de las intensidades de banda integradas

para polarizaciones paralela (I_{\parallel}) y perpendicular (I_{\perp}), normalizadas por la correspondiente intensidad obtenida sin la presencia de campo eléctrico. La relación de polarizaciones en función del VTMA (ecuación 3.5) es mostrada en la figura 3.6 para el tautómero G9Ea de la guanina junto con el VTMA medido experimentalmente para la vibración N9H (32 ± 4)°.

Los VTMA también pueden ser obtenidos mediante cálculos EE, estos valores calculados pueden ser comparados de manera directa con los valores experimentales.¹⁰⁹ Dado que una molécula no lineal presenta $3N - 6$ grados de libertad vibracionales, a través de los correspondientes VTMA se puede proveer una gran cantidad de información tanto estructural así como también acerca de la asignación del espectro de la especie en estudio.¹⁰⁹⁻¹¹²

Un efecto importante que vale la pena destacar es acerca del error en la determinación del VTMA que puede surgir si el sistema presenta cierto grado de alineación a campo eléctrico cero en el sistema de coordenadas fijo en el espacio, tal y como ha sido observado anteriormente para la molécula de tetraceno.¹¹⁷ Para este caso, se encontró un incremento de entre 10 y 20% en la intensidad de la banda con la polarización del láser alineada paralela a la dirección de vuelo de las gotas (ver figura 3.2) comparada con la polarización perpendicular. Fue propuesto y confirmado,¹¹⁸ que esta alineación espontánea es el resultado de una transferencia de una fracción del momento angular de la gota (depositado en la misma al recoger la molécula de interés) al rotor embebido en la misma. Este efecto produce una alteración en el valor del VTMA medido, puesto que la comparación de la relación de polarización experimental con $\rho(\alpha)$ se basa en la suposición de que la intensidad de la banda es isotrópica en ausencia de campo eléctrico. Suponiendo entonces que una molécula solvatada se orienta en el sistema de coordenadas fijo en el espacio en la misma medida que fue observado para el tetraceno,¹¹⁷ el valor de $\rho(\alpha)$ medido tendrá entre un 10 y un 20% de error, lo cual, dependiendo de las constantes rotacionales asociadas a la molécula solvatada, conduce a un error absoluto de ± 5 °.

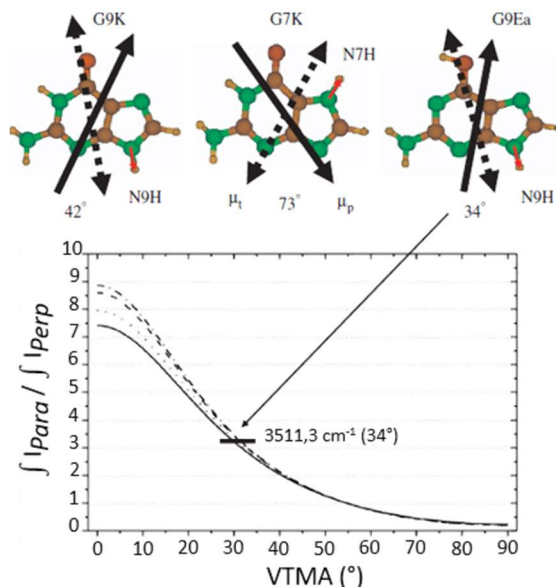


Figura 3.6: Esta figura corresponde a una adaptación de la figura 8 perteneciente a la ref 52. Se muestra, la relación de polarización $\rho(\alpha)$, obtenida de la ecuación 3.5 (ver texto) para el tautómero G9Ea de guanina (arriba a la derecha). Para la construcción del gráfico, las constantes calculadas $\mu_p = 3,11$ debye, $A = 0,0637$, $B = 0,0376$ y $C = 0,0237$ cm^{-1} fueron usadas para determinar la función de distribución de momentos dipolares $P(\cos\theta)$ (ecuación 3.2), resultando en la curva descrita por la línea continua para $\rho(\alpha)$. A modo comparativo, las líneas punteada, discontinua y discontinua-punteada, fueron obtenidas reduciendo las constantes rotacionales por factores de 1,5, 3 y 6, respectivamente. Los VTMA's son determinados para rotores pesados, por comparación entre $\rho(\alpha)$ con A, B y C divididos por un factor de 3, teniendo en cuenta el incremento del momento efectivo de inercia del rotor inducido por el solvente. Se muestran además, las direcciones del momento dipolar permanente y del momento dipolar de transición (flechas sólida y discontinua, respectivamente) para tres tautómeros de la guanina. Los momentos dipolares de transición mostrados son todos aproximadamente paralelos a los enlaces N-H involucrados en las vibraciones (flechas rojas).

3.3. Sistema experimental

El estudio de espectroscopía IR de sistemas moleculares aislados en nanogotas de He es una metodología bien establecida en el grupo del Prof. Gary Douberly en la Universidad de Georgia (Estados Unidos). En la figura 3.7 se muestra una foto del equipo disponible en

el laboratorio del Prof. Douberly para la realización de estos experimentos, el cual consiste de tres cámaras de vacío diferencial (C1-C3).

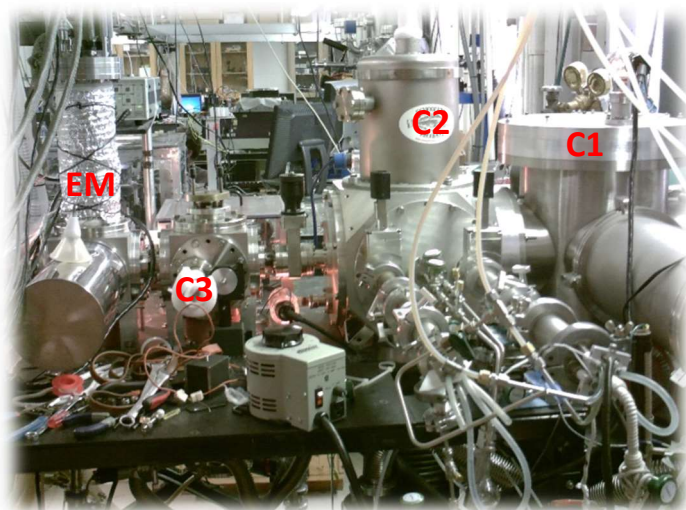
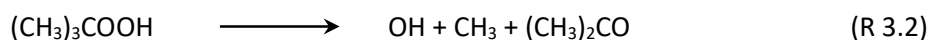


Figura 3.7: Fotografía del sistema experimental presentado esquemáticamente en la Figura 3.2 para la producción de nanogotas de He y su análisis por espectroscopía IR Stark mediante detección por espectrometría de masas cuadrupolar.

Las nanogotas son generadas en la cámara C1 por la expansión continua de He ultrapuro (99,9999%) a alta presión (≈ 30 bar), en una cámara de vacío, a través de una tobera con un orificio de diámetro (5 ± 1) μm , enfriada a 16 K mediante un equipo criogénico. Las gotas resultantes son enfriadas a $\approx 0,4$ K por evaporación de átomos de He y convertidas en un haz de gotas.⁶⁶ De acuerdo con la estadística de escalado mencionada en la sección 3.2.1, en las condiciones mencionadas, las gotas de He formadas dentro de la fuente se conforman de aproximadamente 5000 átomos; gotas de este tamaño pueden disipar aproximadamente 72 kcal mol^{-1} . La síntesis de los complejos entre OH y CH₃OH, H₂O o D₂O se logró mediante el procedimiento de dopado mencionado en la sección 3.2.2. Para ello, las gotas ingresan en la C2 (cámara de dopado), a la cual se le realiza vacío diferencial ($P \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ Torr). El procedimiento de dopado se logra de manera secuencial. El primer dopado se produce con la incorporación del radical OH a la gota. Para ello, el haz de gotas de He pasa en frente de una fuente de pirolisis efusiva, compuesta de un tubo de cuarzo

cuya punta ($\approx 0,5$ cm de longitud) se la envuelve con un alambre de tantalio calentado resistivamente a aproximadamente 1000 °C. A través de esta fuente de pirólisis se hace circular hidroperóxido de *t*-butilo (HTB), el cual actúa como precursor de OH mediante la siguiente reacción de descomposición térmica:¹¹⁹



La fragmentación del precursor se lleva a cabo casi completamente a temperaturas superiores a los 800 °C. En estas condiciones, las gotas tienen igual probabilidad de recoger OH, CH₃, o (CH₃)₂CO. El precursor HTB fue obtenido de Sigma-Aldrich, en solución acuosa al 70%. Por lo tanto, antes de su utilización se lo purificó mediante una serie de extracciones orgánicas y posteriormente se lo secó con MgSO₄. No obstante, es imposible eliminar completamente el agua del precursor, es por ello que una pequeña fracción de gotas (< 1%) son dopadas con H₂O cuando atraviesan la fuente de pirólisis. En la figura 3.8, se esquematiza la fuente de pirólisis utilizada para la obtención de radicales OH.

Una vez que las gotas atravesaron la fuente de pirólisis, aproximadamente unos 100 μs después, pasan por una cámara o celda de recolección de 2 cm de longitud (a la que también se le hace vacío diferencial), la cual contiene vapor de CH₃OH, H₂O o D₂O (según el complejo que se quiera formar). Para la formación de complejos con CH₃OH, la presión de este compuesto en la cámara de recolección fue mantenida en $\approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr, puesto que esta presión es óptima para el dopado con una sola molécula de CH₃OH (ver figura 3.12). Por otra parte, para la formación de complejos con H₂O o D₂O la presión fue mantenida en $\approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr, para optimizar la recolección de una molécula de H₂O o D₂O, $\approx 6 \cdot 10^{-6}$ para la recolección de dos moléculas de D₂O, o $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ para la recolección de 3 moléculas de D₂O (ver figura 3.18). Vale destacar que estos valores fueron determinados empíricamente a partir de curvas de recolección que se presentan en la sección de resultados (sección 3.5). Previo a la realización de experimentos con D₂O, las líneas de gas que conectan con la cámara de recolección fueron calentadas toda una noche y luego pasivadas con vapor de D₂O durante varias horas.

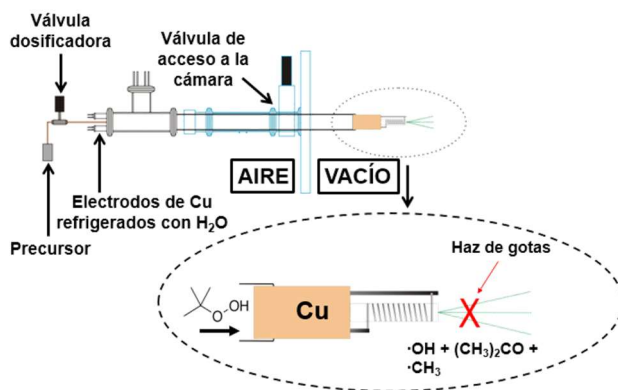


Figura 3.8: Esquema de la fuente de pirólisis acoplada al equipo de generación de nanogotas. La pirólisis del hidroperóxido de *t*-butilo se produce en el interior de un tubo de alúmina, el cual es calentado por un filamento de tantalio. Para controlar la presión de precursor que ingresa a la cámara se utiliza una llave aguja.

Con el esquema de recolección en serie planteado en estos experimentos, se pueden generar complejos OH(D₂O)_n a través de la adición secuencial de monómeros fríos. Por ejemplo, luego de la recolección del OH, los grados de libertad traslacionales e internos del radical son equilibrados a 0,4 K vía evaporación de átomos de He. Se conoce que el tiempo asociado con el proceso de enfriamiento es corto (< 1μs) en comparación con el tiempo que le lleva a la gota capturar una molécula adicional (> 10 μs).^{120,121} La recolección de una molécula de D₂O por una nanogota dopada con OH conduce a una nueva evaporación de átomos de He, a medida que los modos traslacionales e internos del D₂O son enfriados de manera similar a la del OH. Ahora los monómeros OH y D₂O fríos se atraen vía interacciones electrostáticas y dipolares de largo alcance, formándose un complejo OH...D₂O en la gota. La energía cinética vibracional generada luego de la formación del HB es disipada, de la misma manera, por evaporación de átomos de He. La escala de tiempo requerida para la formación del complejo luego de la adición de la molécula de D₂O a la gota es significativamente menor que el tiempo requerido para la subsecuente captura de otra molécula de D₂O.^{120,121} En consecuencia, la recolección secuencial de moléculas de D₂O resulta en la formación de complejos OH(D₂O)_n, por adición de moléculas de D₂O al complejo pre-formado y frío OH(D₂O)_{n-1}.

Luego de atravesar las zonas de recolección, el haz de gotas es irradiado con radiación IR obtenida de un láser OPO (acrónimo en inglés para *Optical Parametric Oscillator*) de emisión IR (Lockheed-Martin Aculight ARGOS 2400-SF-15), el cual es capaz de emitir de forma continua radiación sintonizable en el intervalo entre 2,2 y 4,6 μm , con una potencia $> 1 \text{ W}$.¹²² Los espectros IR se obtienen con este láser alineado y contra-propagado al haz de gotas (ver figura 3.2). Por otro lado, para obtener los espectros IR Stark, el láser es alineado en la celda de multipaso, la cual consta de dos espejos de oro enfrentados y dos electrodos dispuestos a 90° con respecto a los espejos (ver figura 3.2).^{109,123,124} La excitación vibracional de las moléculas o complejos solvatados en He, conduce a la evaporación de varios cientos de átomos de He, lo cual reduce tanto la sección eficaz geométrica como de ionización de las gotas irradiadas. Esta reducción, foto-inducida, de la sección eficaz para la ionización por impacto electrónico, es medida con un espectrómetro de masas cuadrupolar. La corriente iónica fue registrada para los canales $m/z = +31, +21$ o $+19$ (ver en la sección 3.5), para estudiar los complejos OH...CH₃OH, OH...(D₂O)_n y OH...H₂O, respectivamente. Estas corrientes fueron pre-amplificadas y procesadas por un amplificador “*Lock-in*”, que es capaz de extraer la señal de un ambiente extremadamente ruidoso y detectar señales de hasta unos pocos nV, si la onda portadora de señal es convenientemente modulada.¹²² Por lo tanto, el haz láser fue modulado con un *chopper* mecánico a 80 Hz y sintonizado con una resolución de 10 MHz. Por último, la señal iónica demodulada, fue normalizada con respecto a la potencia del láser, la cual era constantemente medida. La frecuencia del láser fue determinada con un medidor de longitudes de onda de alta precisión, el cual provee una calibración tanto relativa como absoluta.¹²²

3.4. Métodos computacionales

Se realizaron cálculos de optimización de geometría y frecuencias armónicas y anarmónicas para todos los complejos estudiados, utilizando el paquete de programas Gaussian 09.¹²⁵ Aunque las estructuras simuladas de los complejos OH...(H₂O)_n y OH...CH₃OH han sido informadas en el pasado,^{4,13,26-30,33-38,109,126-129} en ninguno de estos trabajos se informaron los respectivos momentos dipolares, ángulos del momento de transición vibracional o las frecuencias anarmónicas. La metodología uMP2 fue utilizada para los cálculos asociados a los complejos OH...CH₃OH, OH...H₂O y OH...(D₂O)₁₋₂, mientras que uB3LYP fue utilizada para OH...(D₂O)₃. En ambas metodologías se utilizó el conjunto de bases aug-cc-pVTZ. Se realizaron cálculos de frecuencia sobre la banda de estiramiento del enlace O-H del radical OH, para establecer los factores de escalado para las frecuencias vibracionales armónicas. Por otro lado, las frecuencias anarmónicas fueron obtenidas a partir de teoría de perturbaciones vibracionales de segundo orden, VPT2 (acrónimo en inglés para *Vibrational Perturbation Theory 2nd Order*), implementada en el programa Gaussian 09.

3.5. Resultados

3.5.1. Complejo OH...CH₃OH

3.5.1.1. Espectrometría de masas

Como se mencionó en la sección 3.2.3, la ionización de las nanogotas de He por bombardeo de electrones produce complejos iónicos del tipo (He)_m⁺ a través del mecanismo R 3.1.^{52,71,130} Debido a la gran diferencia que existe entre el potencial de ionización del He (≈ 24 eV) y el de las moléculas de interés (generalmente entre 10 y 15

eV), estas últimas pueden ser ionizadas a través de transferencia de carga desde el He⁺. Entonces el ion molecular energéticamente excitado M⁺ experimenta una subsecuente fragmentación, lo cual a menudo conduce a la aparición de fragmentos iónicos similares a los observados en espectrometría de masas por impacto electrónico en fase gaseosa.

En la Figura 3.9 se presenta una serie de espectros de masas ilustrando las etapas secuenciales que llevan a la formación del complejo OH...CH₃OH en las gotas de He. El espectro de masas correspondiente a las gotas de He solamente se observa en la Figura 3.9a. La serie de picos separados por 4 u.m.a en dicho espectro, son asignados a complejos del tipo He_m⁺, los cuales se generan por la ionización y fragmentación de las gotas de He. Se observa también un pico a 18 u.m.a, correspondiente a moléculas de H₂O remanentes dentro de la cámara, las cuales son recogidas por las gotas. En la Figura 3.9b, se presenta el espectro de masas cuando la celda de recolección contiene una presión de CH₃OH de 2,5 x 10⁻⁶ Torr. En dicha figura pueden observarse una serie de picos que corresponden a iones que son productos de la fragmentación de CH₃OH, como consecuencia de la ionización por transferencia de carga desde He_m⁺, como se explicó en la sección 3.2.3. En la Figura 3.9c y d, se observan espectros de masas tomados siguiendo la recolección en etapas de HTB y CH₃OH, cuando la fuente de pirólisis opera a temperatura ambiente (c) y cuando opera a 1000°C (d). El pico que se encuentra a una m/z = +43 u.m.a en la figura 3.9c, es característico de la fragmentación de HTB solvatado en He, y corresponde al ión (CH₃CO)⁺.¹³¹ Otro pico característico de la fragmentación corresponde al ion (CH₃CH₃CO)⁺, el cual puede ser observado en la figura (con una muy baja intensidad) a m/z = +57 u.m.a.¹³¹ A medida que la temperatura de la fuente de pirólisis aumenta, la señal del ión a +43 u.m.a decrece (indicado con la flecha azul en la figura 3.9d), con un concomitante aumento de las señales a m/z = +15 (CH₃)⁺, +17 (OH)⁺ y +31 (CH₃O)⁺. Los primeros dos canales de masas han demostrado ser eficientes para realizar estudios de espectroscopía para el radical CH₃¹³² y OH,¹¹⁹ ambos productos de la pirólisis del HTB. Además, se observa un pequeño incremento en los canales a m/z = +33 y m/z = +31, los cuales corresponden a los iones (CH₃OH₂)⁺ y (CH₃O)⁺ respectivamente, cuando la fuente de pirólisis opera a altas temperaturas y se

encuentra presente CH₃OH en la cámara de dopado (figura 3.9d). Debido a que las condiciones mencionadas son óptimas para la generación del complejo OH...CH₃OH, los canales de masas en $m/z = +31$ y $m/z = +33$ pueden provenir de la formación y subsecuente ionización del complejo OH...CH₃OH y por lo tanto fueron los candidatos seleccionados para estudiar la espectroscopía IR del complejo siguiendo la *depletion* en su señal. Al seguir la *depletion* en la señal del canal $m/z = +31$, se obtuvieron espectros con una muy buena relación señal ruido, no así para el canal $m/z = +33$. Por lo tanto, el canal utilizado fue el $m/z = +31$.

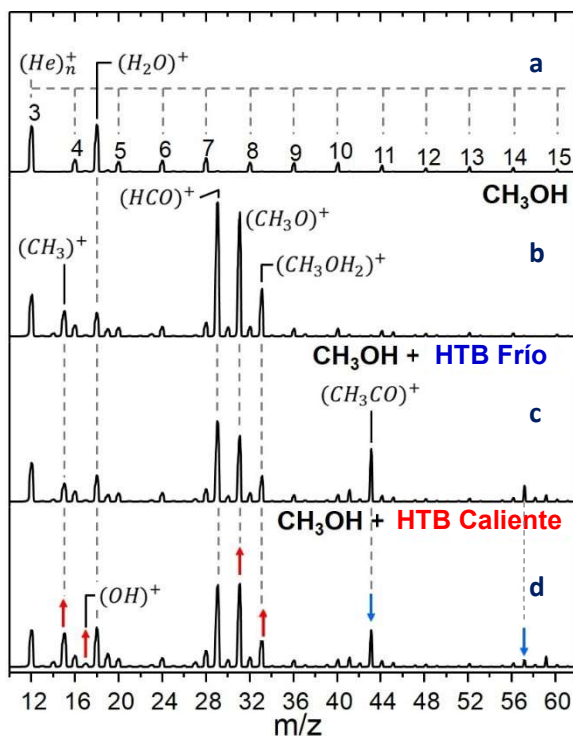


Figura 3.9: Espectro de masas del haz de gotas de He: (a) Sólo gotas de He; (b) gotas dopadas con CH₃OH; (c) gotas dopadas con CH₃OH y con HTB fluyendo con la fuente de pirólisis a temperatura ambiente; (d) gotas dopadas con CH₃OH y con HTB fluyendo a través de la fuente de pirólisis a una temperatura de 1000 °C. Las flechas rojas y azules indican los picos de las masas que cambian cualitativamente luego de calentar la fuente de pirólisis.

3.5.1.2. Espectroscopía vibracional

Un estudio del espectro vibracional a través de la región de estiramiento del enlace O-H, fue realizado bajo condiciones en las cuales las gotas recolectaron secuencialmente HTB sin pirolizar y CH₃OH (espectro superior de la figura 3.10), y también bajo la misma secuencia, pero con HTB pirolizado (espectro inferior de la figura 3.10). Ambos espectros fueron tomados monitoreando la *depletion* de señal inducida por láser en el canal $m/z = +31$ u.m.a. Debido a que una fracción importante de gotas estaban dopadas con una molécula de CH₃OH solamente, se esperaba observar la banda vibro-rotacional ν_1 de la molécula de CH₃OH, la cual corresponde al estiramiento del enlace O-H del grupo OH del CH₃OH, cuyo espectro en gotas de He fue recientemente informado.¹³³ De hecho, las transiciones asociadas con la banda mencionada, están situadas en la zona de 3690 cm⁻¹ en los dos espectros de la figura 3.10. Además, en ambos espectros se observan bandas intensas a 3563 y 3567 cm⁻¹. Dos posibles candidatos, responsables de estas dos bandas, son el dímero de CH₃OH, (CH₃OH)₂, (enlazado mediante HB, O-H...O) y el complejo CH₃OH...H₂O (también enlazado por HB); en este caso el agua proviene fundamentalmente de la muestra de HTB la cual no puede ser completamente secada. El espectro IR del complejo entre CH₃OH y H₂O enfriados por expansión supersónica (FT-IR) ha sido informado previamente,¹³⁴ y las bandas vibracionales en fase gaseosa asignadas al estiramiento del enlace O-H acomplejado, correspondiente a H₂O...CH₃OH y (CH₃OH)₂ se encuentran cercanas, dentro de un intervalo entre 4 y 8 cm⁻¹, a las bandas a 3563 y 3567 cm⁻¹ medidas en la gota de He, respectivamente. Por lo tanto, en este trabajo se han hecho asignaciones similares, tal y como se indica en la Figura 3.10.

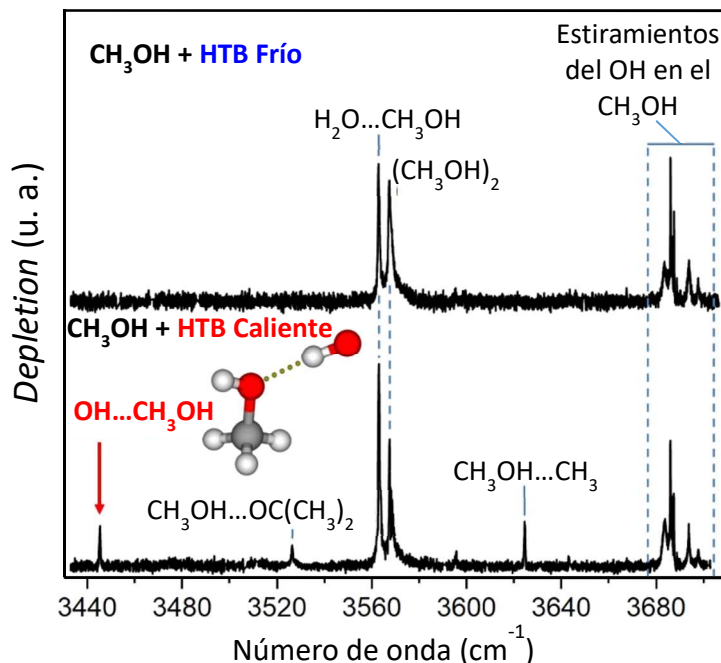


Figura 3.10: (Superior) Espectro vibracional de CH₃OH presente en la gota con HTB sin pirolizar. El complejo H₂O...CH₃OH se encuentra presente debido a que las gotas recogen moléculas de H₂O provenientes del secado incompleto de la muestra de HTB. (Inferior) Espectro tomado bajo las mismas condiciones, excepto que en este caso si se piroliza el HTB. Las tres nuevas bandas que se observan en la región del estiramiento del enlace OH son asignadas a los complejos CH₃OH...CH₃, CH₃OH...OC(CH₃)₂ y OH...CH₃OH (de mayor a menor valor en número de onda). Todos estos complejos tienen la misma probabilidad de formarse en las gotas de He. La geometría de mínima energía obtenida para el complejo OH...CH₃OH a nivel de teoría uMP2/aug-cc-pVTZ es mostrada en el interior de la figura.

Cuando se registró el espectro con la fuente de pirólisis encendida, se observaron tres bandas prominentes nuevas, en 3445, 3526 y 3624 cm⁻¹. Las transiciones correspondientes a estos picos son claramente dependientes de la temperatura de la fuente de pirólisis. En esta etapa del análisis, estas bandas son tentativamente asignadas a complejos que contienen CH₃OH y productos de la pirolisis del HTB. Los tres productos de pirolisis del HTB, presentados en la ecuación química R 3.2, en conjunto con CH₃OH, pueden dar lugar a los complejos CH₃OH...CH₃, CH₃OH...OC(CH₃)₂ y OH...CH₃OH, los cuales tienen la misma probabilidad de formarse dentro de las gotas de He. En este sentido, para identificar las transiciones correspondientes a los complejos que contienen acetona y radical metilo, se

realizó el mismo experimento, pero utilizando peróxido de *di-t*-Butilo (PDTB) como precursor pirolítico. El PDTB descompone térmicamente en dos radicales CH₃ y una molécula de (CH₃)₂CO, en consecuencia, no produce radicales OH. En la figura 3.11, se presenta el espectro IR obtenido utilizando PDTB como precursor pirolítico. En esta figura se observa que las bandas centradas en 3526 y 3624 cm⁻¹ también están presentes. Estas bandas fueron, por lo tanto, asignadas al estiramiento del enlace O-H de los complejos CH₃OH...OC(CH₃)₂ y CH₃OH...CH₃, respectivamente. Además, vale destacar que este espectro no contiene la banda centrada en 3445 cm⁻¹, por lo que la misma fue inequívocamente asignada al estiramiento del enlace O-H del radical OH en el complejo OH...CH₃OH (OH-pte-H).

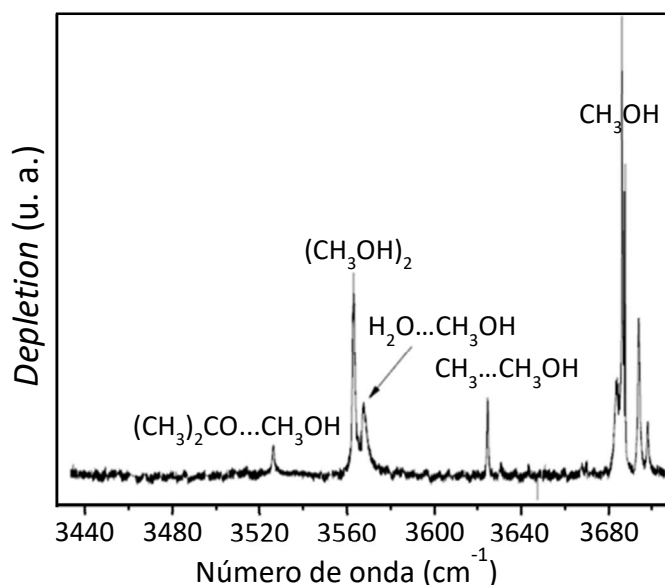


Figura 3.11: Espectro medido en presencia de CH₃OH en la celda de recolección pirolizando el precursor Peróxido de *di-t*-Butilo (PDTB), el cual produce radicales CH₃ y moléculas de (CH₃)₂CO. Los radicales OH no son producidos y por lo tanto la banda a 3445cm⁻¹, asignada al complejo OH...CH₃OH, se encuentra ausente en este espectro.

Con el objetivo de caracterizar experimentalmente la banda correspondiente al estiramiento del enlace O-H del grupo -OH del CH₃OH en el complejo, se tomaron espectros IR con mayor resolución en la zona de la banda ν_1 del CH₃OH. La banda mencionada será

llamada de ahora en adelante como “OH-libre”, debido que el estiramiento O-H se encuentra libre (a diferencia del estiramiento correspondiente al OH-Pte-H), por más que el O del CH₃OH esté involucrado en el HB (para una mejor interpretación ver figura 3.15). Esta banda consta de 10 transiciones que abarcan el intervalo entre 3684 y 3698 cm⁻¹. Además, ha sido determinado que la transición centrada en 3683,5 cm⁻¹ se debe al estiramiento OH-libre de complejos (CH₃OH)_n.¹³³ Al considerar esta transición, es razonable esperar que el corrimiento en la frecuencia de la misma, inducido por acomplejamiento, debería ser similar tanto para complejos (CH₃OH)₂ como OH...CH₃OH, debido a que la geometría de los HB involucrados en ambos es similar. En consecuencia, la transición OH-libre correspondiente al complejo OH...CH₃OH puede contribuir a la transición centrada en 3683,5 cm⁻¹. Para comprobar esta hipótesis, se tomaron curvas de recolección, las cuales son presentadas en la parte superior de la figura 3.12.

Las curvas de recolección tomadas a la presión óptima para recoger una y dos moléculas de CH₃OH, fueron generadas fijando la frecuencia de láser en las transiciones centradas en 3693,79 y 3567,71 cm⁻¹, respectivamente (resaltadas en azul y en verde en la figura 3.12). Las señales de *depletion* a estas frecuencias son optimizadas cuando la presión en la cámara de dopado es 4,2 x 10⁻⁶ y 9,5 x 10⁻⁶ Torr, respectivamente. La señal de (CH₃OH)₂ presenta su máximo a una presión de aproximadamente el doble de la presión óptima para la señal de CH₃OH. La curva de recolección obtenida para la banda asignada al OH-Pte-H del complejo OH...CH₃OH (transición resaltada en rojo en la figura 3.12), se superpone casi exactamente con la curva obtenida para el CH₃OH (azul). Este resultado es consistente con la asignación de la banda centrada en 3445 cm⁻¹ correspondiente al complejo OH...CH₃OH. Por otro lado, es interesante notar que la curva de recolección generada con el láser sintonizado en 3682,72 cm⁻¹ (transición resaltada en violeta en la figura 3.12), presenta el pico a una presión levemente menor que la presión óptima determinada para la recolección de dos moléculas de CH₃OH. Además, la primera parte de la curva mencionada (que describe el aumento de intensidad con el aumento en la presión) se encuentra entre las curvas correspondientes a CH₃OH y (CH₃OH)₂. Esto sugiere la contribución de un

complejo que contiene una sola molécula de CH₃OH para la transición centrada en 3683,5 cm⁻¹.

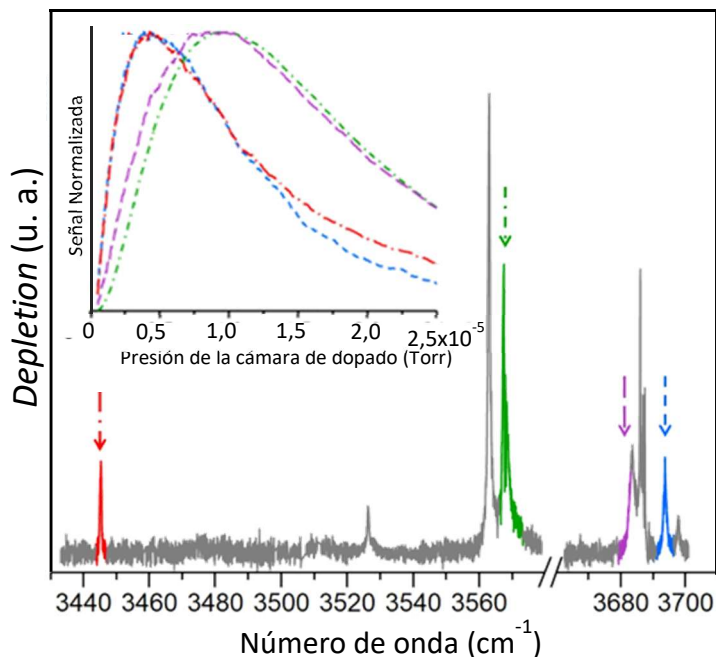


Figura 3.12: Curvas de recolección en función de la presión de la cámara de dopado; el color en cada transición indica la frecuencia del láser que se utilizó para cada curva de recolección. La curva correspondiente al CH₃OH (azul) y al complejo OH...CH₃OH (rojo), prácticamente se superponen. A su vez, la curva en violeta presenta un máximo en intensidad en un valor intermedio entre la curva del CH₃OH (azul) y la del (CH₃OH)₂ (verde).

En la figura 3.13 se presentan una serie de espectros IR tomados sobre la región de estiramiento del enlace O-H del CH₃OH. Para estos espectros, la presión en la cámara de dopado fue mantenida en $\approx 5 \times 10^{-7}$ Torr, la cual reduce substancialmente la probabilidad para formar el complejo (CH₃OH)₂ a través de la recolección secuencial de dos moléculas de CH₃OH. En la figura 3.13a se muestra el espectro obtenido en presencia de CH₃OH solamente, el cual provee una línea de base para el monómero de CH₃OH en las condiciones experimentales configuradas. A pesar de que la transición centrada en 3683,5 cm⁻¹ se encuentra presente, su intensidad relativa a las transiciones correspondientes al -OH del

CH₃OH libre, es menor comparada con la del espectro presentado en la parte superior de la figura 3.10. En la figura 3.13b, se presenta un espectro casi idéntico, el cual fue tomado en presencia de CH₃OH y HTB sin pirolizar. Por otro lado, en la figura 3.13c se presenta un espectro análogo al anterior, pero en este caso el HTB fue pirolizado a $\approx 1000^\circ\text{C}$. A partir de los tres espectros mencionados, se observa que las transiciones correspondientes a la banda ν_1 del CH₃OH son prácticamente insensibles a la presencia de HTB pirolizado o sin pirolizar. Sin embargo, la intensidad de la transición centrada en $3683,5\text{ cm}^{-1}$ incrementa (tal y como se indica con la flecha azul). La dependencia de la intensidad de esta transición con la pirólisis del HTB en conjunto con la curva de recolección obtenida para dicha transición sugieren que esta transición corresponde al estiramiento del OH-libre del complejo OH...CH₃OH, aunque además del complejo (CH₃OH)₂, el estiramiento del OH-libre del complejo H₂O...CH₃OH también podría contribuir a la señal en esta frecuencia.

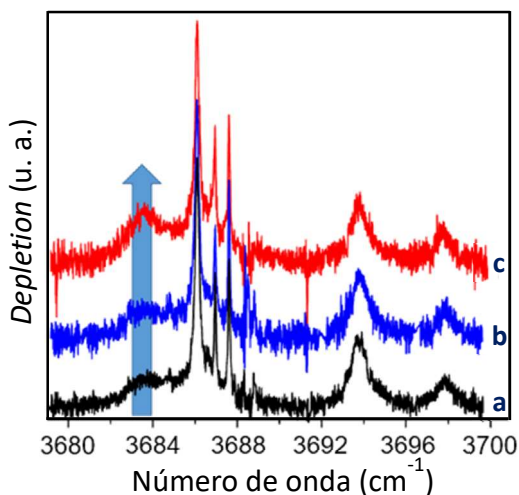


Figura 3.13: Espectro IR en la zona de estiramiento del enlace O-H del CH₃OH. Todas las transiciones por encima de 3685 cm^{-1} corresponden exclusivamente al monómero CH₃OH. La transición centrada en $3683,5\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a (CH₃OH)₂. La intensidad de esta banda es similar en los espectros a y b, los cuales fueron tomados en presencia de CH₃OH solamente y CH₃OH con HTB sin pirolizar, respectivamente (con todas las demás condiciones experimentales idénticas). El espectro c se tomó en presencia de CH₃OH y HTB pirolizado a $\approx 1000^\circ\text{C}$. La intensidad de la transición centrada en $3683,5\text{ cm}^{-1}$ incrementa cuando el HTB es pirolizado, lo cual sugiere una contribución del complejo OH...CH₃OH a la intensidad de dicha banda.

Las curvas de recolección en función de la presión de la cámara de dopado muestran claramente que la especie responsable de la banda a 3445cm⁻¹ tiene sólo una molécula de CH₃OH. Además, el corrimiento batocrómico en frecuencias, como así también la dependencia con la pirólisis del HTB, establecen la asignación de esta banda al estiramiento OH-Pte-H del complejo OH...CH₃OH. Un espectro tomado sobre la banda en 3445 cm⁻¹ con mejor resolución (menor velocidad de barrido en la frecuencia del láser) muestra que esta banda revela una estructura rotacional parcialmente resuelta, la cual puede ser analizada en mayor profundidad, mediante espectroscopía Stark.

3.5.1.3. Espectroscopía IR Stark

Con el objetivo de analizar la estructura rotacional de la banda y obtener más información acerca del complejo OH...CH₃OH, se presentan en la figura 3.14 una serie de espectros Stark tomados sobre la banda a 3445 cm⁻¹, en presencia de distintos E. A su vez, para facilitar la interpretación de los espectros Stark experimentales, se adelantan en esta sección resultados computacionales, los cuales son presentados en la sección 3.5.1.4.

La simulación del espectro Stark en ausencia de E, utilizando el modelo del rotor rígido asimétrico incorporado en el programa PGOPHER,¹³⁵ produce las constantes rotacionales $A = 0,67$ y $(B + C)/2 = 0,04$ cm⁻¹. Cuando estos valores son comparados con los obtenidos a partir de cálculos EE (Tabla 3.2) para el complejo OH...CH₃OH con una geometría correspondiente al grupo de simetría C_s (figura 3.15), se observa que los valores experimentales para A y (B + C)/2 son 1,8 y 3,3 veces menores, respectivamente. Esto acuerda con lo mencionado en la sección 3.2.4.2 en que las constantes rotacionales de sistemas moleculares solvatados en He suelen ser 2 o 3 veces menores que los correspondientes valores determinados en fase gaseosa, ya que el He contribuye al momento de inercia del rotor molecular.

En el análisis del contorno rotacional mencionado anteriormente se supone que el momento angular orbital electrónico del radical OH es completamente *quencheado* como

resultado de la fuerte interacción causada por el HB en el complejo.¹³⁶⁻¹³⁸ Esta suposición es validada por cálculos a nivel CIS(D)/aug-cc-pVTZ//uMP2/aug-cc-pVTZ, los cuales predicen una diferencia en energía de $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ entre los distintos estados producidos por el acoplamiento espín-órbita ($^2A'$ y $^2A''$).¹³¹ Estos estados difieren en la orientación del orbital $p\pi$ ocupado por el electrón desapareado, relativo al plano de simetría C_s del complejo OH...CH₃OH. Cada transición vibro-rotacional es convolucionada con una función Lorentziana de ancho a mitad de altura de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. El ancho de banda del láser es substancialmente menor al ancho de la Lorentziana y el ensanchamiento observado en la transición a 3445 cm^{-1} es probablemente debido a un mecanismo de desactivación vibracional homogéneo, relacionado al HB relativamente fuerte presente en el sistema. A causa de este ensanchamiento, las simulaciones que emplean el modelo de *quencheo* del momento angular en las ref. 136-138, no son sensibles en gran medida a la separación energética entre A' y A'' , una vez que la misma supera los 500 cm^{-1} . Por lo tanto, la suposición que el momento angular orbital del radical OH es *quencheado* luego del acomplejamiento con CH₃OH, debe ser aceptable para el análisis del contorno rotacional parcialmente resuelto, observado en el presente trabajo.

A pesar de ser consistente con la asignación establecida para la banda a 3445 cm^{-1} , el análisis de los contornos rotacionales a $E = 0$ no es definitivo. Por tal motivo, se midieron espectros Stark sobre la banda mencionada, presentados en la figura 3.14, para polarizaciones del láser paralela y perpendicular a E , respectivamente. Ha sido señalado en la sección 3.4.4.1 que, a diferencia de las constantes rotacionales, los momentos dipolares de moléculas solvatadas en He son prácticamente idénticos a los obtenidos en fase gaseosa. Por lo tanto, se pueden comparar de una manera más confiable los momentos dipolares obtenidos experimentalmente, con los obtenidos mediante cálculos EE. El espectro Stark a cada intensidad de E fue simulado usando las constantes rotacionales obtenidas para el sistema a $E = 0 \text{ kV cm}^{-1}$ (tabla 3.2). A todas las intensidades de E y para ambas polarizaciones del láser, se encuentra un muy buen acuerdo entre el experimento y la simulación, cuando las magnitudes de los momentos dipolares en los ejes de inercia a y

b , μ_a y μ_b son fijadas en 3,9 y 0,8 D, respectivamente (3.15). Los espectros tomados con la polarización del láser perpendicular, son particularmente sensibles al componente μ_a . Esto avala la asignación de la banda a 3445 cm⁻¹ al estiramiento OH-Pte-H del complejo OH...CH₃OH.

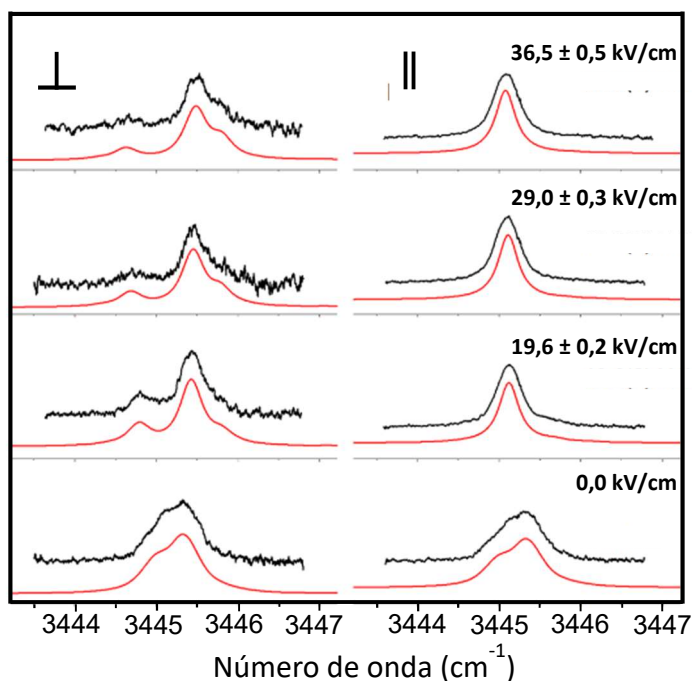


Figura 3.14: Espectro en presencia de campo eléctrico (E) sobre la banda OH-Pte-H del complejo OH...CH₃OH, con la polarización del láser paralela a E y perpendicular (negro: espectro experimental, rojo: espectro simulado). El espectro a $E = 0 \text{ kV cm}^{-1}$ exhibe una estructura rotacional que puede ser simulada con un modelo de trompo asimétrico parametrizado con las constantes dadas en la tabla 3.2. Las simulaciones Stark fueron realizadas utilizando las constantes rotacionales a $E = 0 \text{ kV cm}^{-1}$ y los valores de expectación calculados para los componentes del dipolo inercial del complejo OH...CH₃OH (ver texto).

3.5.1.4. Cálculos de estructura y estabilidad

La geometría de equilibrio calculada a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ para el complejo OH...CH₃OH es presentada en la figura 3.15. En esta geometría, el radical OH actúa como

donor de H, mientras que el átomo de O del CH₃OH actúa como aceptor. Por otro lado, las frecuencias armónicas y anarmónicas calculadas al nivel de teoría mencionado, para los estiramientos OH-Pte-H y OH-libre del complejo son presentadas en la tabla 3.1.

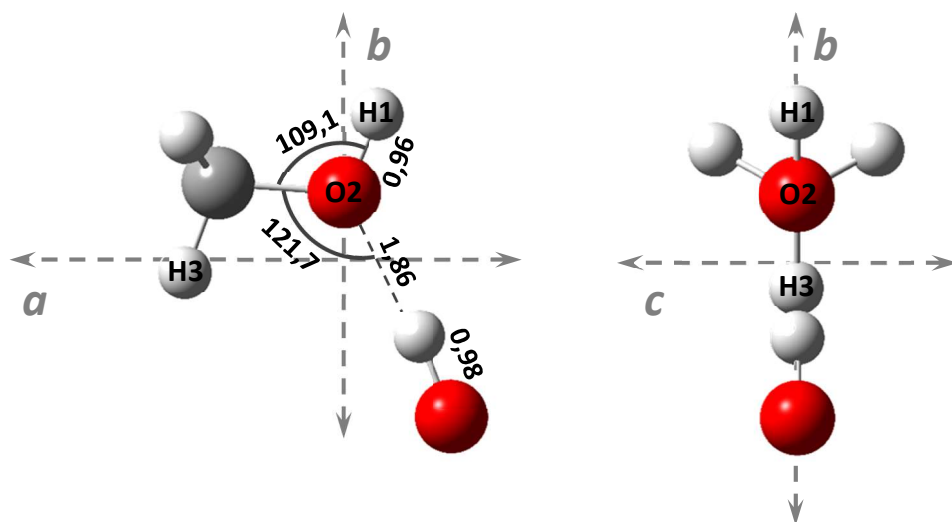


Figura 3.15: Estructura del complejo OH...CH₃OH obtenida a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ. Izquierda: vista del complejo desde el plano diedro H(3)CO(2)H(1); se presentan los ejes de inercia con origen en el centro de masas del complejo (en esta vista el eje “c” se encuentra axial al plano de la hoja). Derecha: vista frontal del complejo (desde el enlace O(2)-C); se presentan también los ejes de inercia b y c, mientras que el eje a se encuentra axial al plano de la hoja.

Tabla 3.1: Frecuencias vibracionales (en cm⁻¹) en la región de estiramiento del enlace O-H.

Frecuencia	OH...CH ₃ OH			
	OH-Pte-H	OH-libre	CH ₃ OH	OH
Armónica	3619	3860	3859	3794
Anarmónica	3487	3699	3686	3642 ^a
Experimental	3445	3684	3685	3568

^a Frecuencia armónica escalada. Factor de escalado: 0,9598.

La diferencia entre el valor predicho para el estiramiento OH-Pte-H y el experimental es de 42 cm⁻¹, cuando se calcula la frecuencia con correcciones anarmónicas aplicando la teoría de perturbación vibracional. Aunque no es definitivo, este cálculo de frecuencia anarmónica (el cual subestima el corrimiento batocrómico inducido por el acomplejamiento) es al menos consistente con la asignación de esta banda al estiramiento OH-Pte-H del complejo OH...CH₃OH. Además, puede observarse en la tabla que, para la banda OH-libre, los cálculos armónicos y anarmónicos predicen corrimientos hipsocrómicos de 1 y 13 cm⁻¹, respectivamente.

En la tabla 3.2 se presentan las constantes rotacionales A y (B + C)/2 calculadas para la geometría del complejo correspondiente en simetría C_s (presentada en la figura 3.15).

Tabla 3.2: Valores de las constantes rotacionales (cm⁻¹) y componentes del momento dipolar (Debye) usados en la simulación de los espectros a E = 0 y Stark^a.

OH...CH ₃ OH	Simulación	Potencial restringido	Potencial relajado ^b	C ₁ (mínimo)	C ₃ (ET)
A	0,67 ^c			1,16	1,21
B	0,04 ^c			0,14	0,14
C	0,04 ^c			0,13	0,12
$\langle \mu_a \rangle$	3,9	3,95	3,92	4,02 ^d	4,08 ^d
$\langle \mu_b \rangle$	0,8	0,80	0,78	0,80 ^d	0,87 ^d
$\langle \mu_c \rangle$	0	0	0	0,49 ^d	0 ^d

^a La banda de estiramiento OH-Pte-H en el complejo OH...CH₃OH es una banda híbrida del tipo a/b. La relación de las proyecciones del momento dipolar de transición sobre los ejes de inercia a y b (μ_a/μ_b) = 4,8. Este valor es equivalente al calculado para la banda OH-Pte-H en la geometría de mínima energía (C₁). El origen de la banda en las simulaciones es 3445,13 cm⁻¹ y las transiciones vibro-rotacionales son convolucionadas con una función Lorentziana de ancho a mitad de altura de 0,3 cm⁻¹.

^b Es de notar que cálculos similares de momento dipolar empleando una Superficie de Energía Potencial de una dimensión (SEP-1D), para la cual se optimizan (relajan) las distancias y ángulos tanto del OH como del CH₃OH, dan resultados esencialmente iguales a los obtenidos a partir de una SEP-1D para la cual no se optimizan los grados de libertad mencionados.

^c Las constantes rotacionales fueron reducidas con respecto a los valores calculados para contemplar la contribución del He al momento de inercia efectivo del rotor. Para este caso, (B + C) / 2 = 0,04 cm⁻¹.

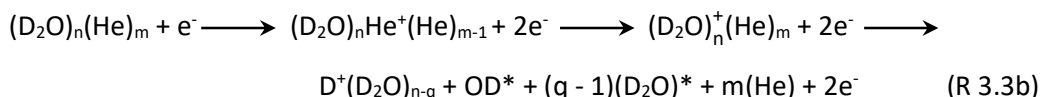
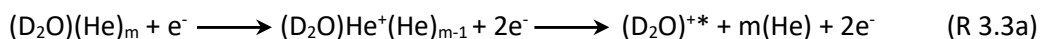
^d Componentes del momento dipolar para el complejo en su geometría de equilibrio (C₁), como así también en el estado de transición (C₃) (ver figura 3.24)

3.5.2. Complejos OH...H₂O y OH...(D₂O)₁₋₃

3.5.2.1. Espectrometría de masas

De manera análoga al sistema OH...CH₃OH, en la figura 3.16 se presentan los espectros de masas correspondientes al procedimiento secuencial para la síntesis de complejos

OH...(D₂O)_n. La figura 3.16a muestra el espectro de masas correspondiente a las gotas de He solamente. La figura 3.16b, presenta el espectro de masas obtenido agregando D₂O en la cámara de recolección. La ionización de D₂O solvatado y de complejos (D₂O)_n en He, procede, respectivamente, de acuerdo a los mecanismos presentados en las ecuaciones químicas R 3.3a y b, siendo el último el responsable de las señales observadas en los canales $m/z = 2 + (n - q)20$ u.m.a, donde q va desde +1 hasta $n - 1$,



El resultado de este mecanismo de ionización por transferencia de carga del He⁺, es equivalente al observado en fase gaseosa en el que se utiliza ionización por impacto electrónico o fotoionización de complejos de agua, es decir, la producción de complejos de agua protonados.^{139,140}

El espectro de la figura 3.16c fue obtenido mediante la adición simultánea de D₂O y HTB, con la fuente de pirólisis operando a temperatura ambiente. De nuevo, se observa la aparición de picos en $m/z = +43$ u.m.a y en $m/z = +57$ u.m.a, característicos de la presencia de HTB. Los espectros 3.16c y 3.16d fueron tomados uno después del otro, siendo la única diferencia en las condiciones experimentales, la temperatura de la fuente de pirólisis, $\approx 25^\circ\text{C}$ para el espectro de la figura 3.16c y $\approx 1000^\circ\text{C}$ para el de la 3.16d. Las flechas de colores en la figura indican las diferencias más notables luego de la descomposición térmica del HTB, siendo la más notable la del pico correspondiente a $m/z = +21$, cuya intensidad se ve incrementada entre 3 y 4 veces con la fuente de pirólisis operando a 1000°C . Este incremento es asignado a la aparición de iones (HD₂O)⁺, producidos en gotas que contenían complejos OH...(D₂O)_n. Se nota una vez más, que no es posible eliminar completamente el agua, tanto del sistema de vacío como de la muestra de HTB, pues incluso con la fuente de pirólisis operando a temperatura ambiente, el pico en +21 u.m.a es observado (figura

3.16c), el cual puede provenir de la ionización de complejos H₂O...D₂O. No obstante, la gran dependencia con la temperatura observada para el pico en +21 u.m.a, motivó el estudio de la modulación inducida por láser de la señal iónica en dicho canal, en la búsqueda de señal para obtener el espectro de complejos OH...(D₂O)_n. Se espera que el espectro de *depletion* tomado en este canal, esté libre de bandas asociadas a otras especies presentes en el conjunto de gotas.

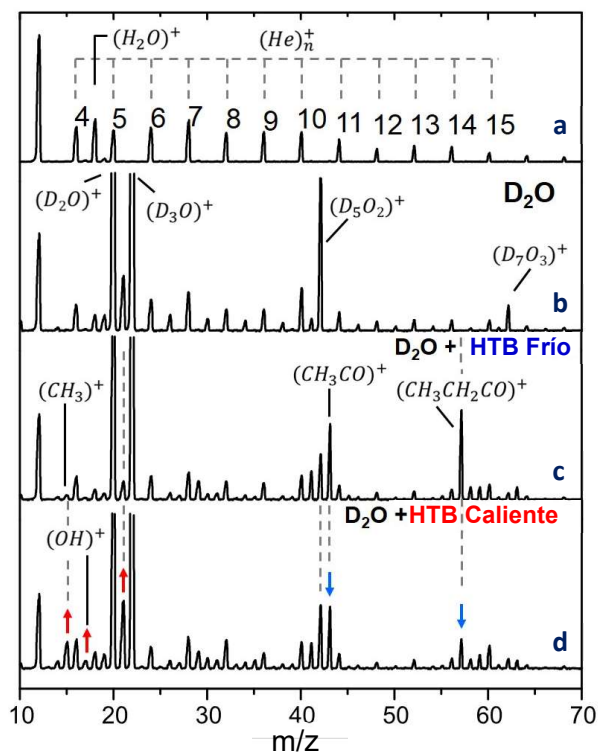


Figura 3.16: Espectro de masas del haz de gotas de He: (a) Sólo gotas de He; (b) gotas dopadas con D₂O (con la presión en la cámara de recolección optimizada para recoger dos moléculas de D₂O); (c) gotas dopadas con D₂O y con HTB fluyendo con la fuente de pirólisis a temperatura ambiente; (d) gotas dopadas con D₂O y con HTB fluyendo a través de la fuente de pirólisis a una temperatura de 1000 °C. Las flechas rojas y azules indican los picos de las masas que cambian cualitativamente luego de calentar la fuente de pirólisis. El pico en el canal m/z = +21 (el cual aumenta al triple en intensidad luego de la pirólisis del HTB), es asignado al ion (HD₂O)⁺, el cual resulta (al menos parcialmente) de la ionización de complejos OH(D₂O)_n.

3.5.2.2. Espectroscopía vibracional

En la figura 3.17 se presenta un espectro de *depletion* del canal $m/z = +21$, inducido por láser, el cual fue obtenido en condiciones equivalentes a las utilizadas para medir el espectro de masas presentado en la figura 3.16d. En este caso, la presión en la cámara de dopado fue optimizada para la producción de complejos con dos moléculas de D₂O. El espectro cubre la región de estiramiento del OH-Pte-H correspondiente a complejos de agua y también incluye la región donde se encuentra la banda de estiramiento del radical OH (centrada en 3568,4 cm⁻¹).¹¹⁹ Como es de esperar, el canal $m/z = +21$ u.m.a, no contempla las transiciones asociadas a complejos que contienen H₂O (provenientes de la recolección de moléculas de H₂O residuales en el sistema de vacío); por ejemplo, la banda intensa centrada en 3597 cm⁻¹ correspondiente a (H₂O)₂ está ausente.¹⁴¹ El hecho de reemplazar H₂O con D₂O en estas mediciones produce también el corrimiento batocrómico de las vibraciones correspondientes a OH-Pte-H de complejos de H₂O, revelando de esta manera la banda de estiramiento OH-Pte-H correspondiente al radical OH en complejos con D₂O.

Se observa una banda intensa en 3485,6 cm⁻¹, la cual se encuentra cercana en frecuencia a la banda OH-Pte-H del complejo OH...H₂O observada en fase gaseosa (3491,3 cm⁻¹)³⁰ y en matrices de Ne (3472,5 cm⁻¹).²⁹ La estructura rotacional de esta banda (ver sección 3.5.2.3) confirma la asignación de la misma al complejo OH...D₂O. El corrimiento batocrómico (82 cm⁻¹) con respecto a la banda del radical OH, es característico de un complejo del tipo HB, en el cual el radical OH actúa como donador de H, enlazado a D₂O en una configuración aproximadamente C_{2v} (configuración **1a**). Otro isómero (**1b**) es predicho sobre la superficie de energía potencial del sistema OH...D₂O, con una energía de 1,62 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo global. El isómero **1b** es plano con el OH actuando como aceptor de H. Cálculos de EE predicen que, en esta configuración, la vibración de estiramiento correspondiente al radical OH acomplejado debe estar corrida en 11 cm⁻¹ hacia el rojo, con respecto a la frecuencia de estiramiento del radical OH libre. En este sentido, no se encuentra ninguna evidencia del isómero **1b** en el espectro de la figura 3.17.

Como se mencionó en la sección 3.1, cálculos de EE revelan que las estructuras de equilibrio de complejos de OH...(H₂O)_n son cíclicas cuando $n > 1$. En estos complejos el OH reside dentro del anillo y actúa tanto como aceptor y donador de H (estructuras **2a-3d** presentadas en la figura 3.23). De manera análoga a lo que ocurre en los complejos de H₂O, se espera para estos complejos cíclicos un efecto cooperativo entre los HB, el cual conduzca a un corrimiento batocrómico en la banda de estiramiento OH-Pte-H, aún mayor que el observado en el complejo OH-D₂O. De hecho, cálculos de EE presentados en este trabajo (tabla 3.3), como así también presentados en otros trabajos,^{13,29,38} predicen corrimientos batocrómicos sucesivamente mayores en la banda OH-Pte-H, a medida que el complejo incrementa su tamaño.

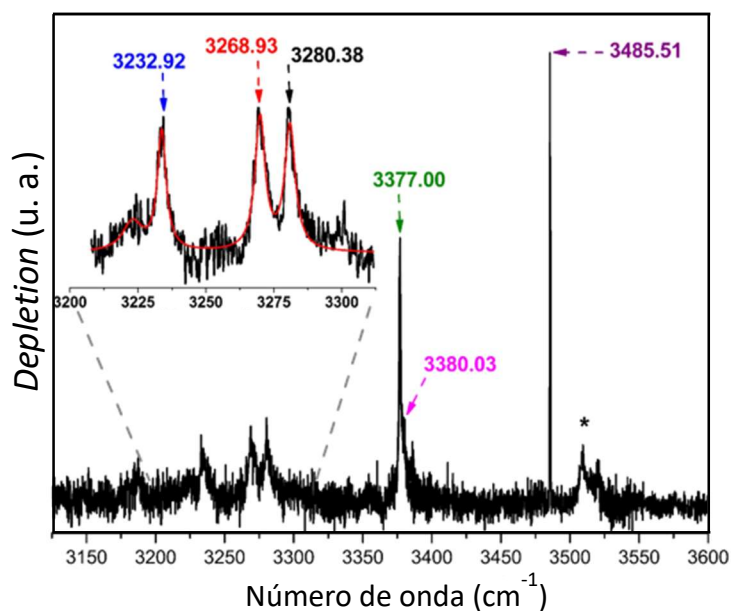


Figura 3.17: Espectro de depleción inducido por láser de complejos OH...(D₂O)_n tomado en la región de estiramiento del enlace O-H, siguiendo el canal $m/z = +21$ u.m.a. La transición centrada en $3485,51 \text{ cm}^{-1}$ es asignada al complejo OH...D₂O, mientras que las dos transiciones a $3377,00$ y $3380,03 \text{ cm}^{-1}$ son asignadas a dos isómeros diferentes del complejo cíclico OH(D₂O)₂. Las transiciones de menor intensidad que se encuentran entre 3210 y 3310 cm^{-1} son asignadas a complejos que contienen al menos tres moléculas de D₂O. El asterisco indica una transición que no depende de la temperatura de la fuente de pirólisis. Por lo tanto, pertenece a una especie que no contiene el radical OH. En la parte superior izquierda de la figura se presenta el promedio de varios espectros tomados en la región entre 3210 y 3310 cm^{-1} . Las líneas rojas en este espectro representan el ajuste del mismo a 4 funciones Lorentzianas.

Una transición relativamente ancha es observada a 3377 cm⁻¹. Esta transición se encuentra en la misma zona donde Tsuji y Shibuya²⁹ observaron una débil transición (3365 cm⁻¹), luego de la fotólisis mediante radiación VUV de complejos (H₂O)_n en matrices de Ne, la cual fue asignada al complejo OH...(H₂O)₂.²⁹ Suponiendo una asignación preliminar de la banda a 3377 cm⁻¹ al complejo OH...(D₂O)₂, la adición de la segunda molécula de D₂O produce un corrimiento batocrómico de 109 cm⁻¹ en la banda OH-Pte-H de dicho complejo, con respecto a la del complejo OH(D₂O). Además, en 3380 cm⁻¹ se observa la presencia de un hombro correspondiente a la banda intensa centrada en 3377 cm⁻¹.

En la región comprendida entre 3150 y 3300 cm⁻¹ se observa una serie de transiciones, las cuales tienen aproximadamente un ancho de 5 cm⁻¹. En la parte superior de la figura 3.17, se observa el promedio de una serie de espectros tomados en la región mencionada, el cual a su vez muestra el ajuste a 4 funciones Lorentzianas (línea roja), las cuales aproximadamente establecen el origen de las transiciones presentes en la región. Siguiendo la idea del aumento en el corrimiento batocrómico cuando el complejo aumenta su tamaño, es razonable asignar estas bandas a transiciones relacionadas al estiramiento del OH en complejos OH...(D₂O)_n con n > 2.

Como se describió anteriormente, resulta difícil eliminar completamente el H₂O presente en el sistema de vacío y en la muestra de HTB. Por lo tanto, se espera observar también, en la región estudiada, la aparición de transiciones correspondientes al estiramiento de OH asociadas a complejos H₂O...(D₂O), las cuales podrían producir la *depletion* en el canal m/z = 21 u.m.a. En consecuencia, se verificó cuidadosamente que las transiciones mostradas en la figura 3.17 desaparezcan cuando la fuente de pirólisis operaba a temperatura ambiente. En este sentido, la única banda que persistió al no producir la pirólisis del HTB, fue la que se encuentra a aproximadamente 3515 cm⁻¹ (marcada con un asterisco en la figura).

La intensidad de señal de cada pico señalado en la figura 3.17 fue medida en función de la presión de D₂O en la cámara de dopado. Las correspondientes curvas de recolección obtenidas y presentadas en la figura 3.18 están en acuerdo con la asignación de picos

realizada anteriormente. Las curvas de la figura 3.18 siguen el mismo código de colores que el utilizado para identificar el valor de cada una de las transiciones presentadas en la figura 3.17. A partir del análisis de ambas curvas, resulta evidente que las transiciones a 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹ son optimizadas a una presión de D₂O aproximadamente del doble que la requerida para optimizar la banda a 3485,6 cm⁻¹. Este resultado, en conjunto con los corrimientos batocrómicos observados para cada transición, asegura la asignación de la banda a 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹ al complejo OH...(D₂O)₂ y la banda a 3485,6 cm⁻¹ al complejo OH...D₂O.

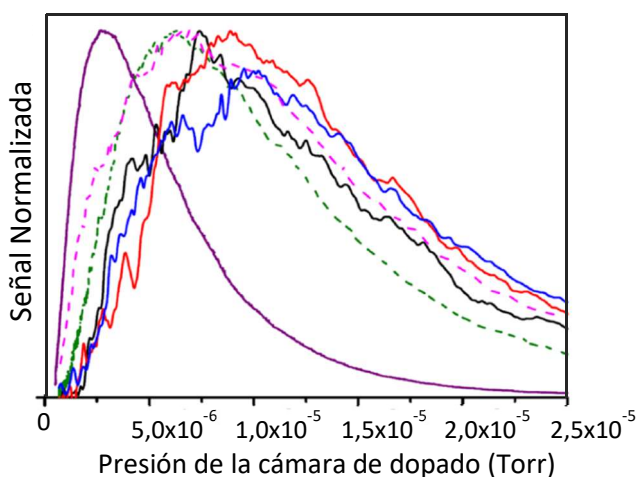


Figura 3.18: Curvas de recolección en función de la presión de D₂O para las bandas de estiramiento del OH marcadas en la figura 3.17. El código de colores para las curvas es el mismo que el utilizado en la figura 3.17.

Debido a la pequeña intensidad asociada con las bandas en la región entre 3150 y 3300 cm⁻¹, las curvas de recolección para cada una de estas transiciones presentan menor relación señal/ruido, por lo que el análisis realizado a partir de ellas no es definitivo. De todos modos, se puede establecer cualitativamente que cada una de las correspondientes curvas de recolección tienen su máxima intensidad a presiones superiores que las observadas para las dos bandas asociadas al complejo OH(D₂O)₂. Esto es consistente con la asignación de las bandas en la región entre 3150 y 3300 cm⁻¹ a complejos OH...(D₂O)₃ o incluso mayores.

3.5.2.3 Espectroscopía IR Stark de OH...H₂O y OH...(D₂O)₁₋₂

En la figura 3.19 se presenta un espectro de la banda a 3485,6 cm⁻¹ (en color negro) correspondiente al estiramiento OH-Pte-H en los complejos OH...H₂O y OH...D₂O, tomado con mucha mejor resolución que la obtenida para el espectro de la figura 3.17. Además, se muestra una simulación del mencionado espectro (mostrado en rojo), obtenida a partir del uso de un modelo para simular la estructura rotacional, que contempla el *quenching* parcial del momento angular electrónico.¹³⁶⁻¹³⁸ Las constantes físicas para obtener la simulación del espectro son resumidas en la tabla 3.4. Los dos espectros (H₂O y D₂O) difieren cualitativamente a causa de los distintos pesos estadísticos de espín nuclear, asociados con el intercambio entre átomos de H o D. No obstante, un conjunto de constantes similares producen simulaciones satisfactorias para ambos espectros experimentales.

Douberly *y col.* han informado recientemente una aproximación que contempla un Hamiltoniano efectivo para modelar el efecto Stark en complejos poliatómicos de capa abierta, el cual exhibe el *quenching* parcial del momento angular electrónico.^{138,142} Con este modelo, se puede obtener el momento dipolar electrónico permanente a partir de espectros Stark de los complejos OH...H(D)₂O. Las figuras 3.20 y 3.21 muestran espectros Stark para los complejos OH...D₂O y OH...H₂O, respectivamente. Los espectros fueron tomados en presencia de distintas intensidades de E, y con polarizaciones del láser paralelas y perpendiculares a E. Las simulaciones del efecto Stark fueron llevadas a cabo con constantes rotacionales determinadas a partir del espectro tomado a E = 0, presentado en la figura 3.19. En ambos isotopólogos, la simulación reproduce en gran medida el espectro experimental cuando los momentos dipolares en el estado vibracional fundamental y excitado son fijados en 3,70 D y 3,75 D, respectivamente. La incerteza en estas determinaciones es estimada en ± 0,05 D, por lo que, dentro de esta incerteza, el momento dipolar permanente no exhibe dependencia isotópica.

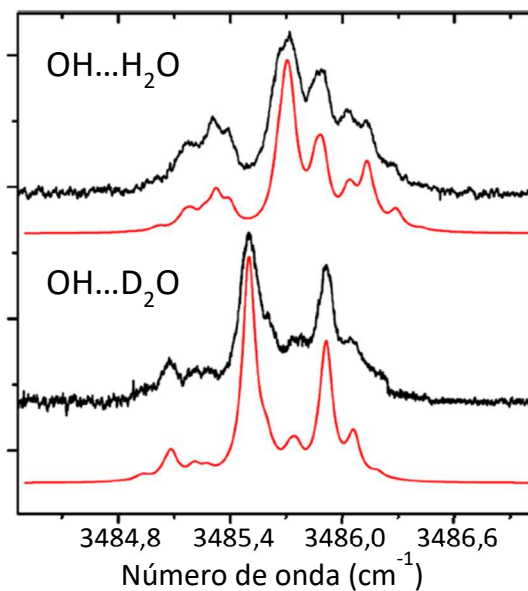


Figura 3.19: Espectros obtenidos, con mayor resolución, sobre la banda centrada en $3485,6 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento de las bandas OH-Pte-H asignadas a los complejos OH...H₂O y OH...D₂O (negro). En rojo se muestran las correspondientes simulaciones basadas en un modelo para niveles de energía rotacional que contempla el quenching parcial del momento angular electrónico.¹³⁶⁻¹³⁸

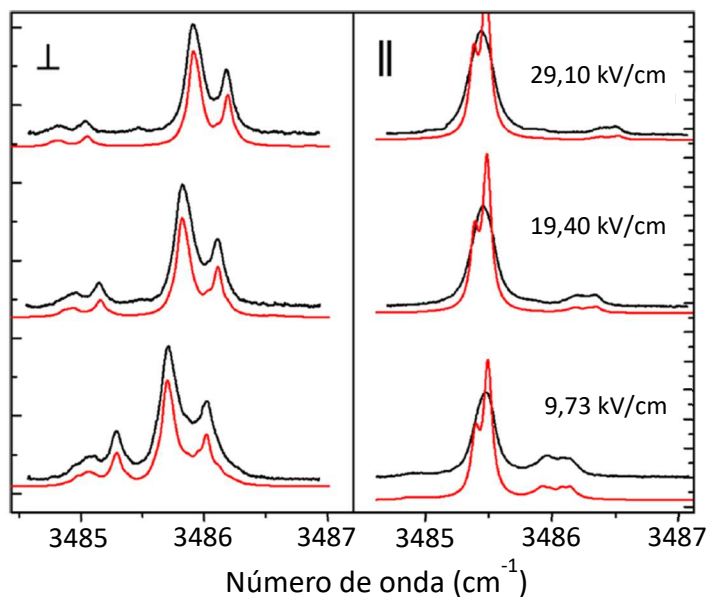


Figura 3.20: Espectros Stark correspondientes a la banda OH-Pte-H del complejo OH...D₂O a distintas intensidades de campo eléctrico. Las polarizaciones del láser son mostradas en la parte superior de la figura, polarización perpendicular para los espectros de la izquierda y paralela para los de la derecha. En rojo se muestra la simulación de cada espectro basadas en un modelo que contempla el quenching parcial del momento angular electrónico. Los momentos dipolares obtenidos a partir de las simulaciones, para el estado vibracional fundamental y excitado son $(3,70 \pm 0,05)$ y $(3,75 \pm 0,05)$ D, respectivamente.

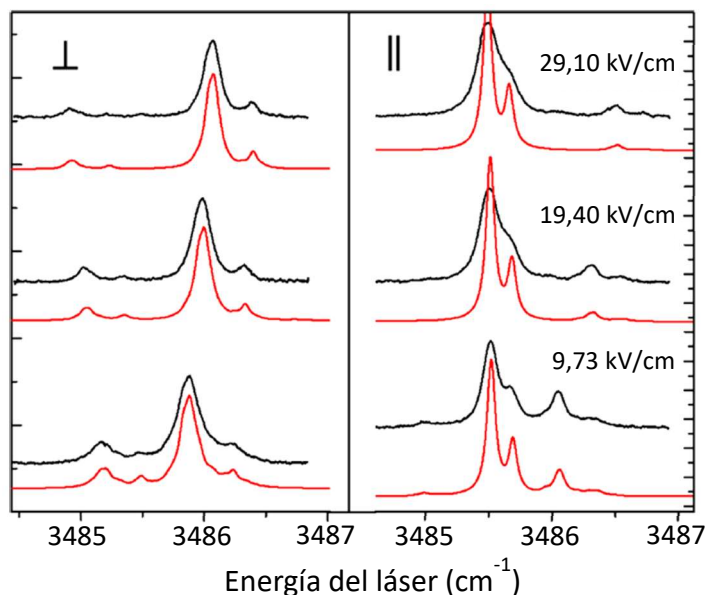


Figura 3.21: Espectro Stark correspondiente a la banda OH-Pte-H del complejo OH...H₂O a distintas intensidades de campo eléctrico. Las polarizaciones del láser son mostradas en la parte superior de la figura, polarización perpendicular para los espectros de la izquierda y paralela para los de la derecha. En rojo se muestra la simulación de cada espectro basadas en un modelo que contempla el quenching parcial del momento angular electrónico. Los momentos dipolares obtenidos a partir de las simulaciones, para el estado vibracional fundamental y excitado son $(3,70 \pm 0,05)$ y $(3,75 \pm 0,05)$ D, respectivamente.

En la parte inferior de la figura 3.22 se presenta un espectro tomado con mayor resolución, en ausencia de E, en la zona de las transiciones centradas en 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹, las cuales fueron presentadas en la figura 3.17. Como se comentó anteriormente, estas transiciones fueron asignadas al complejo OH...(D₂O)₂, sobre la base del corrimiento batocrómico observado con respecto a la banda del radical OH, y a la dependencia con la presión de D₂O, observada en las curvas de recolección (figura 3.18). Ambas bandas son satisfactoriamente reproducidas mediante un ajuste a dos funciones Lorentzianas (mostradas en rojo en la parte inferior de la figura 3.22). Las bandas a 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹ tienen un ancho a mitad de altura de 1,3 y 3,2 cm⁻¹, respectivamente. Estos anchos de banda son similares a los observados previamente en las bandas correspondientes a OH-Pte-H del complejo cíclico (H₂O)₃ solvatado en nanogotas de He.¹⁴³ Se propone que estas

dos bandas mencionadas están asociadas a dos isómeros del complejo OH...(D₂O)₂. En este sentido, a partir de cálculos de EE (ver sección 3.5.2.4) se encuentran dos estructuras de equilibrio de geometría cíclica, las cuales difieren en la orientación de los átomos de D no enlazados por HB, relativos al plano conformado por los átomos de O (hacia arriba o hacia abajo del plano). Estas estructuras pueden ser observadas en la figura 3.23, las cuales fueron nombradas como **2a(ud)** y **2a(uu)**, haciendo referencia a los isómeros con un D hacia arriba y el otro hacia abajo del plano (*up-down*) y con los dos D hacia arriba (*up-up*), respectivamente.

A diferencia del complejo OH...(H/D₂O), en el cual su estructura rotacional fina permite realizar una asignación definitiva, las bandas de los complejos OH(D₂O)₂ presentan un ensanchamiento que impide resolverlas rotacionalmente. A pesar de dicho ensanchamiento, cuyo origen es discutido en la sección 3.6.2, la espectroscopía Stark, puede ser igualmente utilizada para confirmar la asignación de ambas bandas.

Como fue mencionado en la sección 3.2.4.1, la espectroscopía Stark de moléculas polares involucra el sistema de coordenadas fijo en el espacio, mediante la aplicación de E relativamente grandes (31,0 kV cm⁻¹). Tal y como se presentó en la sección 3.2.4.2, las intensidades de las bandas vibracionales son medidas a polarizaciones paralelas y perpendiculares, con respecto a la alineación de E (ver figura 3.6). A su vez, la relación de intensidades para un dado valor de E, depende sensiblemente del VTMA (ecuación 3.5). En este sentido, si el VTMA < 54,75°, la relación de intensidades será > 1, mientras que si VTMA > 54,75° la relación de intensidades será < 1.

En la figura 3.22 (panel del medio) se presenta la gráfica de funciones Lorentzianas utilizadas para el ajuste de los espectros medidos bajo condiciones de E intensos. Las curvas mostradas en rojo y en azul corresponden a los ajustes de los espectros medidos en polarización del láser paralela y perpendicular, respectivamente. Los cambios en la intensidad son pequeños para ambas bandas, indicando que los VTMA deben tener valores cercanos al ángulo mágico de 54,75°. No obstante, estos cambios brindan información puesto que la dependencia de la intensidad de señal con la polarización del láser es

cualitativamente diferente. La banda a menor frecuencia incrementa su intensidad con la polarización paralela, mientras que la banda a mayor frecuencia decrece en la misma polarización; lo opuesto es observado cuando el láser opera en polarización perpendicular. Para determinar la relación de intensidades en polarización paralela (I_{\parallel}) y perpendicular (I_{\perp}), a altos valores de E, las áreas de las dos funciones Lorentzianas, obtenidas a partir del ajuste de los respectivos espectros, fueron normalizadas con respecto a los correspondientes valores obtenidos a $E = 0 \text{ kV cm}^{-1}$, en condiciones de polarización idénticas a las de E altos. Las relaciones $I_{\parallel} / I_{\perp}$ son 1,1 y 0,72 para las bandas a 3377,00 y 3380,03 cm^{-1} , respectivamente.

En el panel superior de la figura 3.22 se muestra la relación $I_{\parallel} / I_{\perp}$ calculadas para $E = 31,0 \text{ kV cm}^{-1}$, en función del VTMA para los complejos **ud/du** (negro) y **uu/dd** (rojo). A partir de la curva calculada, las relaciones de intensidades determinadas experimentalmente son utilizadas para obtener los valores semi-empíricos de VTMA de $(51 \pm 2)^{\circ}$ y $(68 \pm 2)^{\circ}$ para las bandas a 3377,00 y 3380,03 cm^{-1} , respectivamente. Estos VTMA son necesariamente semi-empíricos, ya que las curvas de “calibración” presentadas en la parte superior de la figura 3.22, son calculadas utilizando los momentos dipolares permanentes obtenidos a partir de cálculos de primeros principios.

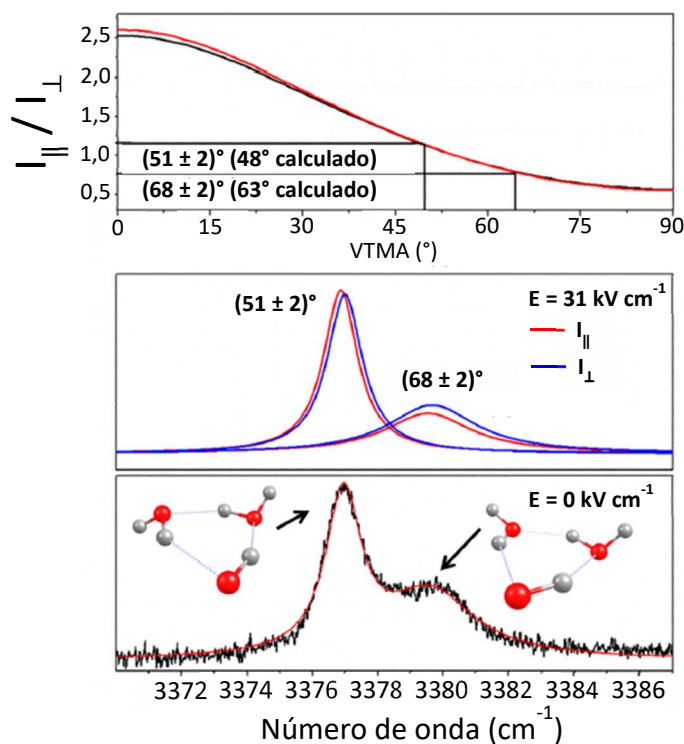


Figura 3.22 Análisis del ángulo del momento de transición vibracional de las bandas asignadas a los isómeros cíclicos del complejo OH...(D₂O)₂. El espectro de la parte inferior fue tomado con mayor resolución que el presentado en la figura 3.17, a $E = 0 \text{ kV cm}^{-1}$, en la vecindad de las transiciones a $3377,00$ y $3380,03 \text{ cm}^{-1}$. Se muestran las estructuras de ambos isómeros y las correspondientes asignaciones de cada banda a cada estructura. La figura del medio contiene las funciones Lorentzianas obtenidas a partir del ajuste de un espectro tomado a $E = 31,0 \text{ kV cm}^{-1}$, con polarización del láser paralela (rojo) y perpendicular (azul). Las áreas de las funciones Lorentzianas están normalizadas con respecto a los valores obtenidos a $E = 0$, con un procedimiento de ajuste idéntico al anterior. La figura superior muestra la relación esperada a valores altos de E entre I_{\parallel} e I_{\perp} , en función de VTMA, para los complejos cíclicos **ud/du** (negro) y **uu/dd** (rojo). Utilizando la curva calculada para la relación de intensidades, las relaciones de intensidades experimentales son utilizadas para obtener de manera semi-empírica los valores correspondientes a los VTMA de $(51 \pm 0,2)^{\circ}$ y $(68 \pm 0,2)^{\circ}$ para las bandas a $3377,00$ y $3380,03 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son comparados con los obtenidos a partir de cálculos de primeros principios, calculados para la banda OH-Pte-H, los cuales presentan valores de 48° y 63° para los isómeros **ud/du** y **uu/dd**, respectivamente.

3.5.2.4. Cálculos de estructura y estabilidad

En la figura 3.23 se presentan las estructuras de equilibrio encontradas para los complejos OH...(D₂O)_{1,2} mediante uMP2/aug-cc-pVTZ y OH...(D₂O)₃ mediante uB3LYP/aug-cc-pVTZ. En dicha figura se muestran los valores de energía relativas (presentados entre paréntesis), contemplando la corrección por punto cero, en unidades de kcal mol⁻¹.

Por otra parte, en la tabla 3.3 se presenta la estabilidad energética, las frecuencias armónicas (ω) calculadas para la banda OH-Pte-H, sus respectivos corrimientos batocrómicos ($\Delta\omega$) con respecto a la banda de estiramiento del radical OH determinada experimentalmente, las frecuencias vibracionales escaladas (ν) con sus correspondientes corrimientos batocrómicos ($\Delta\nu$) para la banda mencionada y el momento dipolar, para los complejos OH...(D₂O)₁₋₃. En la tabla 3.4 se presentan los parámetros espectroscópicos y constantes físicas utilizados para generar las simulaciones de los espectros presentados en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21. En dicha tabla son presentados el momento dipolar para el estado vibracional fundamental (μ'') y excitado (μ'), la constante rotacional en el eje de inercia a para el estado vibracional fundamental (A'') y su diferencia con el estado vibracional excitado (ΔA), la constante de distorsión centrífuga (D_J), un parámetro de ajuste espectroscópico que tiene en cuenta la diferencia energética entre los estados electrónicos $A'-A''$ (ρ) y la temperatura rotacional del complejo (T_{rot}).

Por último, los valores de VTMA obtenidos a partir de cálculos a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ son 48° y 63° para las bandas a 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹, respectivamente. Estos valores están en muy buen acuerdo con los determinados a partir de los experimentos,

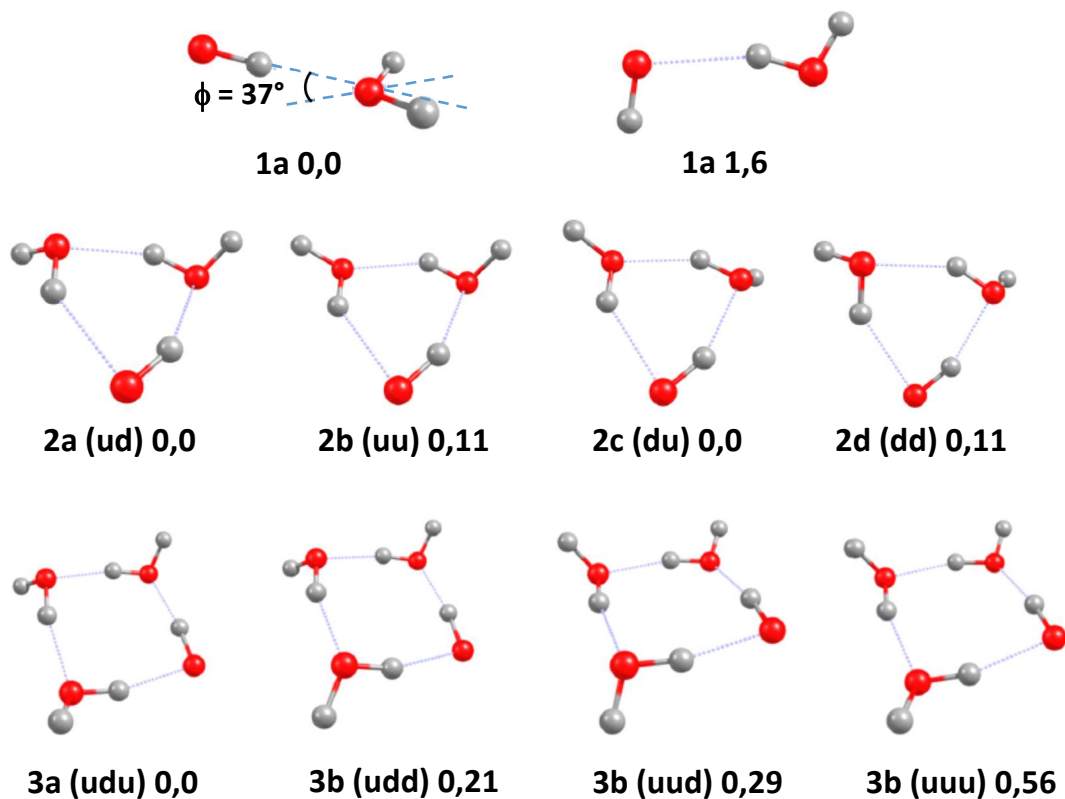


Figura 3.23: Geometrías optimizadas para varias estructuras de equilibrio de complejos $\text{OH}(\text{D}_2\text{O})_{1-3}$. Las letras *u* (up) o *d* (down) representan la orientación de los átomos de D pertenecientes a las moléculas de agua que no participan de ningún HB, relativas al plano que conforman los átomos de O. Los valores presentados entre paréntesis corresponden a las energías relativas (contemplando la corrección por energía de punto cero) para cada complejo, en kcal mol^{-1} . Los valores de energía correspondientes a los complejos $\text{OH}(\text{D}_2\text{O})_{1-2}$ fueron calculados a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ, mientras que los correspondientes a $\text{OH}(\text{D}_2\text{O})_3$ fueron calculados a nivel uB3LYP/aug-cc-pVTZ.

Tabla 3.3: Cálculos de primeros principios de complejos OH...(D₂O)_n

	1a(C_s)	1a(C_{2v})^a	1b	
E_{UMP2} (kcal mol⁻¹)^b	0	0,03	1,57	
ω (cm⁻¹)^c	3660(109)	3676(307)	3780(34)	
Δω (cm⁻¹)^d	131	115	11	
ν (cm⁻¹)^e	3445	3460	3558	
Δν (cm⁻¹)^f	123	108	10	
 μ (D)	4,03	4,20	1,23	
	2a (ud)	2b (uu)	2c (du)	2d (dd)
E_{UMP2} (kcal mol⁻¹)	0	0,11	0,00	0,11
ω (cm⁻¹)^c	3529(379)	3534(378)	3529(379)	3534(378)
Δω (cm⁻¹)^d	262	257	262	257
ν (cm⁻¹)^e	3321	3326	3321	3326
Δν (cm⁻¹)^f	247	242	247	242
 μ (D)	1,76	2,52	1,76	2,52
VTMA (°)	48	63	48	63
	3a (udu)	3b (udd)	3c (uud)	3d (uuu)
E_{B3LYP} (kcal mol⁻¹)^g	0	0,21	0,29	0,56
ω (cm⁻¹)^c	3216(738)	3218(749)	3235(723)	3240(713)
Δω (cm⁻¹)^d	476	474	457	452
ν (cm⁻¹)^e	3108	3110	3126	3131
Δν (cm⁻¹)^f	460	458	442	437
 μ (D)	1,66	1,67	1,70	2,78
	OH (uMP2)		OH(uB3LYP)	
ω (cm⁻¹)^h	3791(20)		3692(13)	
 μ (D)ⁱ	1,67		1,65	

^a Estructura del estado de transición que conecta las dos estructuras de mínima energía equivalentes (**1a**).

^b Energías relativas contemplando la corrección por punto cero calculadas a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ. La comparación para las especies C_{2v} a C_s **1a** es obtenida proyectando fuera la corrección por punto cero del modo vibracional de baja frecuencia que conecta ambos mínimos de simetría C_s.

^c Frecuencias armónicas. Intensidad entre paréntesis (km mol⁻¹).

^d Corrimiento en frecuencias (batocrómico) con respecto a la frecuencia calculada del OH.

^e Frecuencia armónica escalada. El factor de escalado fue derivado a partir de la comparación entre la frecuencia experimental del OH y la frecuencia armónica calculada para el mismo. (uMP2: 0,9412; uB3LYP: 0,9664).

^f Corrimiento en frecuencias (batocrómico) de la frecuencia armónica escalada, con respecto al origen de la banda vibracional del radical OH. A modo comparativo se mencionan los corrimientos en frecuencias de las bandas experimentales asignadas a complejos OH...(D₂O)_n, los cuales son n = 1, 82 cm⁻¹; n = 2, 188 cm⁻¹ y 191 cm⁻¹; n = 3, 288, 299 y 335 cm⁻¹.

^g Energías electrónicas contemplando corrección por punto cero (ΔH_0), calculadas a nivel uB3LYP/aug-cc-pVTZ.

^h Se incluye a modo comparativo, el valor experimental del origen de la banda: 3568 cm⁻¹.

ⁱ Se incluye a modo comparativo, el valor experimental del momento dipolar: 1,67 D.

Tabla 3.4: Parámetros espectroscópicos (en cm⁻¹) determinados a partir de simulaciones del espectro tipo a de OH...H₂O y OH...D₂O.

	OH...H ₂ O (He)	OH...D ₂ O (He)	OH...H ₂ O (Gas.)
ν_0	(3485,815 ± 0,001) ^a	(3485,600 ± 0,001) ^a	3490 ^b
$\mu''(D)$	(3,70 ± 0,05) ^a	(3,70 ± 0,05) ^a	
$\mu'(D)$	(3,75 ± 0,05) ^a	(3,75 ± 0,05) ^a	
A''	13,4	6,4	
ΔA^c	-0,29	-0,20	
$(B+C)/2^d$	0,090	0,086	0,2195 ^e
D_J^d	0,00046	0,00046	
ρ^d	(-146 ± 5)	(-146 ± 5)	-146,56 ^e
Γ	0,08	0,08	
$T_{rot}(K)$	0,35	0,35	

^a El valor de la incerteza corresponde a 2σ . Las constantes de acoplamiento espín-órbita para las simulaciones fue fijada en $-139,0508\text{ cm}^{-1}$. El valor de la constante $(B - C)/2$ es fijado cero. El valor de esta constante en fase gaseosa, determinado a partir de espectroscopía de microondas, es 50MHz .³¹ Además, los espectros tipo a son insensibles a la constante rotacional para el estado vibracional fundamental A'' , el cual es restringido en su valor obtenido a partir de cálculos de primeros principios.

^b Obtenido a partir de la ref. 30.

^c La diferencia se calcula como la constante en el estado excitado menos la del fundamental.

^d Las constantes son las mismas, tanto para el estado fundamental como el excitado.

^e Obtenido a partir de la ref. 31.

3.6. Análisis y discusión

3.6.1. Complejo OH...CH₃OH

En relación al complejo OH...CH₃OH, puede establecerse que la banda vibracional OH-Pte-H, la cual presenta un corrimiento batocrómico relativamente grande, exhibe una estructura rotacional que ha sido probada mediante espectroscopía Stark. En este sentido, el espectro Stark experimental prueba necesariamente los valores de expectación de las componentes del momento dipolar en los ejes de inercia del complejo. El complejo OH...CH₃OH presenta un modo de vibración intermolecular de muy baja frecuencia el cual corresponde aproximadamente a la flexión (*bending*) del radical OH en torno al eje de inercia *a* (ver figura 3.24). La coordenada que contiene este modo de *bending* será llamada coordenada " φ ". Para explorar el efecto que tiene el movimiento de gran amplitud que presenta el OH en la coordenada φ sobre el momento dipolar del complejo, se construyó una superficie de energía potencial en una dimensión (SEP-1D) variando el ángulo φ (figura 3.24). En esta construcción, el eje a lo largo del enlace O-H del radical OH fue restringido a apuntar siempre a lo largo de la línea que conecta ambos átomos de O y todos los demás grados de libertad fueron mantenidos fijos en su valor de equilibrio. Esta coordenada fue elegida porque captura en gran medida el movimiento de *bending*, de gran amplitud, del radical OH con respecto al plano definido por los átomos H(3)CO(2)H(1) del CH₃OH (ver figura 3.15). De hecho, la frecuencia de vibración más baja calculada para la estructura de equilibrio de simetría C₁, es proyectada casi en su totalidad sobre la coordenada φ . Los puntos de grilla de la SEP-1D fueron calculados cada 5 grados desde $\varphi = 0^\circ$ hasta $\varphi = 120^\circ$. La SEP-1D final fue completada contemplado la simetría del sistema, es decir, el hecho de que $V(\varphi) = V(-\varphi)$. La geometría de mínima energía tiene simetría C₁ con $\varphi = \pm 15^\circ$. Por otro lado, la geometría a $\varphi = 0^\circ$ corresponde a un estado de transición con simetría C_s en la que el modo normal asociado con la frecuencia imaginaria también coincide aproximadamente con la coordenada φ . La barrera del potencial está 15 cm⁻¹ por encima de los dos mínimos

equivalentes. Este valor fue determinado a partir de cálculos de optimización de estructura en las simetrías C₁ y C_s, optimizando todos los grados de libertad restantes. El potencial fue interpolado ajustando un polinomio de 8^{vo} grado para generar una grilla más fina con el objetivo de ser usada para la resolución de la ecuación de Schrödinger-1D, utilizando el algoritmo de Cooley-Numerov adaptado del informado por Levine.¹⁴⁴ La masa reducida usada en el algoritmo de Numerov fue tomada de la frecuencia imaginaria asociada con la estructura C_s.

Para cada punto de la grilla se obtuvo el momento dipolar en el sistema de coordenadas fijo en los ejes de inercia del complejo, a partir de la matriz de densidad electrónica calculada a nivel MP2. Para calcular cada uno de los componentes del momento dipolar en el sistema de coordenadas mencionado, se utilizó el cuadrado de la función de onda calculada para el estado electrónico fundamental del complejo (ver tabla 3.2). El eje de inercia *a* para el CH₃OH se encuentra aproximadamente a lo largo del enlace C-O, mientras que el eje *b* reside perpendicular al enlace C-O en el plano COH. Luego de la formación del complejo con OH, los ejes *a* y *b* permanecen en el plano de simetría del complejo (suponiendo simetría C_s para el mismo), mientras que el eje *c* se encuentra perpendicular a este plano (ver figura 3.15). Por lo tanto, por simetría, el valor de expectación de μ_c es cero debido al cambio de signo al pasar de valores negativos a positivos de φ . Los valores de expectación de μ_a y μ_b son 3,95 y 0,80 D, respectivamente, los cuales están en excelente acuerdo con los determinados a partir del experimento. A pesar del movimiento de gran amplitud presente en el complejo, promediar con respecto al mismo no produce un gran efecto en las componentes *a* y *b* del momento dipolar, ya que estas son relativamente insensibles al movimiento del OH a lo largo de la coordenada φ , en la vecindad de la estructura C_s.

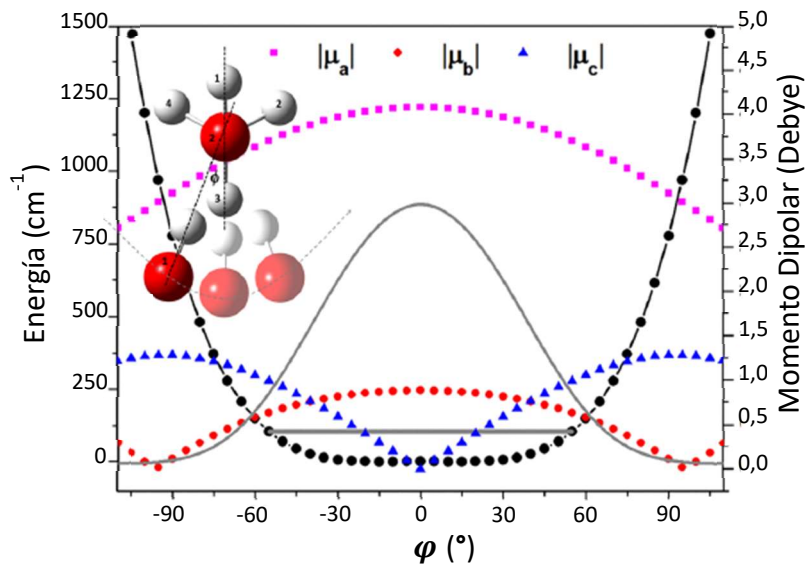


Figura 3.24: SEP-1D (negro) construida sobre la coordenada φ , manteniendo todos los demás grados de libertad fijos. El eje a lo largo del enlace OH se mantuvo siempre apuntando en la dirección de la línea que conecta ambos átomos de O. La estructura del complejo se presenta desde su vista superior, con el enlace C-O perpendicular al plano de la página. Cuando $\varphi = 0$, el complejo presenta simetría C_s . El plano de simetría en esta estructura contiene al OH y a los átomos O(2), H(1), C y H(3) del CH₃OH. Los cálculos de estructura electrónica predicen que la estructura C_s es un estado de transición, aunque la barrera entre las dos estructuras equivalentes de mínima energía (las estructuras C_1) es de sólo 15 cm⁻¹. La energía de punto cero calculada es de 104,3 cm⁻¹. Los valores absolutos de las componentes del momento dipolar en los ejes de inercia (presentados en rosa, rojo y azul) fueron promediados usando el cuadrado de la función de onda calculada para el estado fundamental (gris) utilizando el algoritmo de Cooley-Numerov. Por simetría, el valor de expectación de μ_c es cero puesto que cambia de signo al pasar de valores de ϕ negativos a positivos.

La estructura rotacional experimental, medida a varias intensidades de campo eléctrico, muestra un excelente acuerdo con las predicciones obtenidas de cálculos de EE que contemplan un movimiento de *bending* de gran amplitud en el complejo. En este sentido, resulta evidente a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger-1D que la estructura del complejo, vibracionalmente promediada, es C_s , con un nivel de corrección de energía de punto cero 89 cm⁻¹ por encima de la barrera electrónica obtenida en la SEP-1D. No obstante, debido a que la SEP para el movimiento de *bending* del OH relativo al

plano COH en el CH₃OH es prácticamente plana, la función de onda está significativamente deslocalizada sobre φ . Es importante notar que este movimiento de *bending* de gran amplitud está asociado a la coordenada de reacción para la formación del estado de transición del canal reactivo R 1.5. De hecho, corresponde aproximadamente al camino de mínima energía entre el complejo y el estado de transición mencionado. Por lo tanto, es esperable que el movimiento a lo largo de esta coordenada impacte sobre el análisis de la probabilidad de reacción por efecto túnel, para el canal reactivo R 1.5. Por otro lado, el hecho de que el movimiento de *bending* en φ conecte el complejo con el estado de transición del canal R 1.5, haría disminuir el tiempo de vida del complejo y por lo tanto, también podría influir en el ensanchamiento de la banda a 3445 cm⁻¹, además del mecanismo de desactivación vibracional homogéneo comentado en la sección 3.5.1.3.

3.6.2. Complejos OH...(H₂O) y OH...(D₂O)₁₋₃

Con respecto a los complejos OH...(H/D₂O), cálculos de estructura electrónica sobre la SEP del OH...H₂O predicen que la geometría de equilibrio para el complejo en el estado ²A' (en el que el orbital $\pi\pi$ se encuentra alineado dentro del plano de simetría) se corresponde con la estructura **1a** presentada en la figura 3.23. Además, el estado electrónico con simetría ²A'' se encuentra a una energía entre 100 y 200 cm⁻¹ por encima.^{27,126,128,145} La estructura de mínima energía **1a** (de simetría C_s) presenta un ángulo $\varphi = \pm 37^\circ$, el cual es definido como el ángulo entre el eje intermolecular O-O y el bisector HOH (figura 3.23).³⁰ Un estado de transición de simetría C_{2v} ($\varphi = 0$) conecta los dos mínimos equivalentes C_s de manera análoga al sistema OH...CH₃OH. La barrera energética correspondiente a la estructura C_{2v}, obtenida a partir de una SEP que describe la torsión fuera del plano, fue calculada por McCoy, Lester y *col.*, a nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVTZ, obteniendo un valor de 24,3 cm⁻¹.³⁰ El nivel de energía de punto cero en este potencial se encuentra ≈ 15

cm⁻¹ por encima de la barrera de interconversión,³⁰ y la geometría de este sistema ha sido descrita como “efectivamente” C_{2v}.^{28,31}

Experimentos en espectroscopía de microondas del complejo OH...H₂O en fase gaseosa, confirman a través del desdoblamiento hiperfino, que el estado ²A' corresponde al mínimo global.^{28,31,32} El *quenching* parcial del momento angular orbital debido a la formación del complejo, conduce al duplicado de los niveles rotacionales,^{136,137} cuya extensión revela la separación energética entre los estados ²A' y ²A''.^{28,31,32} En ausencia de acoplamiento espín-órbita, el estado ²A'' está localizado 146,56 cm⁻¹ encima del estado fundamental ²A', pero contemplando dicho acoplamiento, los estados se separan en 203,76 cm⁻¹.^{28,31}

La constante rotacional (B + C) / 2 para el complejo OH...H₂O solvatado en He es 2,4 veces menor que el valor obtenido en fase gaseosa (lo cual es esperable por el incremento en el momento de inercia para la rotación del sistema solvatado). A pesar de que las simulaciones de esta banda vibro-rotacional tipo *a* sean insensibles al valor de la constante rotacional A, son muy sensibles a los cambios de dicha constante luego de la excitación vibracional. Se observa una disminución de aproximadamente 0,2-0,3 cm⁻¹ en la constante A, luego de la excitación en el estiramiento del OH, en ambos isotopólogos. Esto es consistente con los cálculos de McCoy, Lester y *col.*,³⁰ los cuales predicen tanto un incremento en la altura de la barrera de interconversión (+30 cm⁻¹), como así también en el ángulo de equilibrio (+5°), luego de la excitación vibracional. Ambos efectos incrementan el ángulo de *bending* promediado vibracionalmente, conduciendo a una reducción en la constante rotacional A. Por ejemplo, la reducción en la constante A, obtenida a nivel uMP2, es de 0,8 cm⁻¹, cuando el complejo pasa de la estructura C_{2v}, a la C_s.

La subestructura rotacional también permite realizar un análisis en la separación o diferencia energética ²A'-²A'', la cual suele ser simbolizada como ρ .¹³⁶⁻¹³⁷ Tal y como ha sido discutido,¹³⁶⁻¹³⁷ el patrón de niveles de energía rotacional es cualitativamente sensible a esta diferencia. A pesar de los anchos de línea relativamente grandes (0,08 cm⁻¹), los cuales

enmascaran gran parte de la sub-estructura rotacional, las simulaciones revelan que esta diferencia en energía es $(-146 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ para el complejo solvatado en He. La incerteza es derivada a partir de la sensibilidad de los contornos rotacionales a cambios en el parámetro de ajuste ρ . Dentro de esta incerteza, el valor obtenido a partir del espectro en la gota de He está en buen acuerdo con el valor en fase gaseosa.^{28,31} En un trabajo previo sobre la espectroscopía de OH-C₂H₂,¹³⁸ Douberly y *col.* encontraron que el He vuelve más negativo al parámetro ρ , en aproximadamente 13 cm^{-1} , y sugirieron que el origen de este efecto se debe a una diferencia en las energías libres de solvatación para los dos estados electrónicos. El efecto del solvente sobre ρ , dependerá sensiblemente del potencial de interacción entre el He y la molécula en estudio. Aparentemente, la energía de solvatación en He para el complejo OH...H₂O es menos sensible a la orientación del orbital $p\pi$, en comparación con el complejo OH...C₂H₂.

El momento dipolar de los complejos OH...D₂O y OH...H₂O fue determinado en $(3,70 \pm 0,05) \text{ D}$, a partir de los espectros presentados en las figuras 3.20 y 3.21. Los momentos dipolares calculados a nivel uMP2 para las estructuras C_{2v} y C_s son 4,20 y 4,03 D, respectivamente (tabla 3.3). Sin embargo, debido a que la transición producida es tipo α , el experimento necesariamente prueba el valor de expectación para la componente del momento dipolar sobre el eje a (μ_a), el cual corresponde al eje OH-O para la estructura C_{2v} (figura 3.23). Por simetría, la componente $\mu_b = 0$ y μ_c cambia el signo a medida que el complejo se interconvierte entre ambas estructuras de equilibrio C_s, a lo largo de la coordenada de torsión fuera del plano (φ) (descrita en la figura 3.25). A medida que el complejo pierde la planaridad, producto de la torsión mencionada anteriormente, μ_a varía de 4,20 D para $\varphi = 0^\circ$ a 3,47 para $\varphi = 55^\circ$. Usando la aproximación numérica descrita por McCoy, Lester y *col.*,³⁰ se ha encontrado que el valor de expectación μ_a , a lo largo de una SEP-1D análoga a la construida para el sistema OH...CH₃OH (mostrada en la figura 3.25), en la cual la coordenada φ corresponde a la torsión fuera del plano (mostrada en la figura 3.23), es 3,87 D, lo cual está en razonable acuerdo con el valor obtenido experimentalmente.

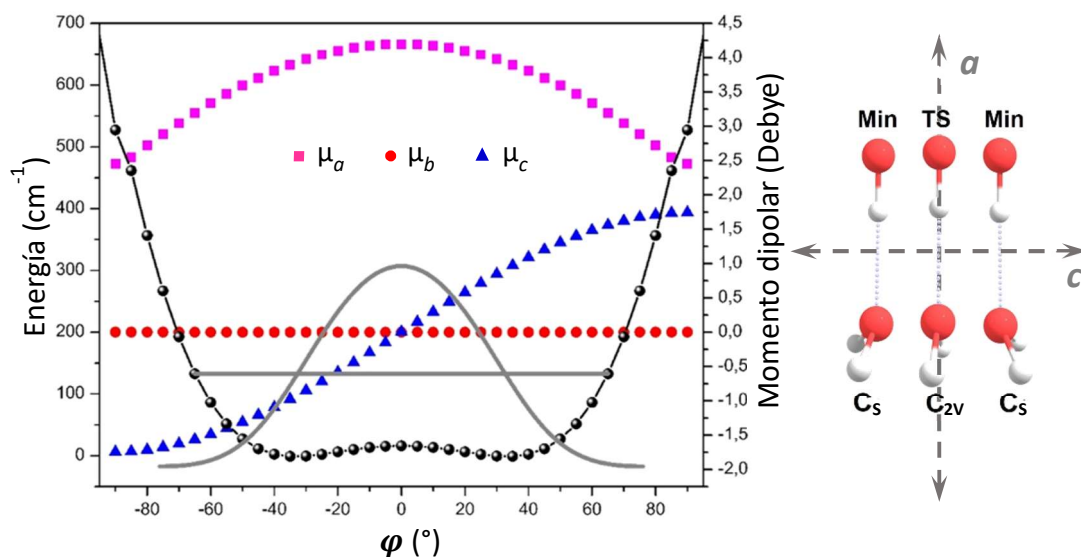


Figura 3.25: SEP-1D (negro) construida sobre la coordenada ϕ , manteniendo todos los demás grados de libertad fijos. El eje a lo largo del enlace OH se mantuvo siempre apuntando en la dirección de la línea que conecta ambos átomos de O. La estructura del complejo (derecha), obtenida a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ, se presenta desde su vista lateral, acompañada con los ejes de inercia con origen en el centro de masas del complejo (en esta vista el eje "b" se encuentra axial al plano de la hoja). Cuando $\phi = 0$, el complejo presenta simetría C_{2v} . Los cálculos de estructura electrónica predicen que la estructura C_{2v} es un estado de transición, aunque la barrera entre las dos estructuras equivalentes de mínima energía (las estructuras C_s) es de $24,3 \text{ cm}^{-1}$. La energía de punto cero calculada es de $39,3 \text{ cm}^{-1}$. Los valores absolutos de las componentes del momento dipolar en los ejes de inercia (presentados en rosa, rojo y azul) fueron promediados usando el cuadrado de la función de onda calculada para el estado fundamental (gris) utilizando el algoritmo de Cooley-Numerov. Por simetría, el valor de expectación de μ_c es cero puesto que cambia de signo al pasar de valores de ϕ negativos a positivos.

La banda de estiramiento OH-Pte-H del complejo OH...H₂O ha sido observada en matrices sólidas de Ar ($3452,2 \text{ cm}^{-1}$),^{34,35} de Ne ($3472,5 \text{ cm}^{-1}$),²⁹ y en fase gaseosa ($3491,3 \text{ cm}^{-1}$).³⁰ El origen de esta banda, observado en las gotas de He ($3485,8 \text{ cm}^{-1}$), está corrido con respecto al valor observado en fase gaseosa por $-5,8 \text{ cm}^{-1}$. Aunque este hecho normalmente sería observado como un corrimiento relativamente grande en la frecuencia, inducido por las gotas He, vale destacar que se han observado efectos similares en otros complejos enlazados fuertemente mediante HB. Tal es el caso de las bandas de

estiramiento de alta frecuencia en el complejo HCN...HF, el cual exhibe corrimientos cualitativamente distintos inducidos por el solvente.¹⁰⁶ El estiramiento libre del enlace C-H, exhibe un corrimiento batocrómico, bastante típico, de 0,4 cm⁻¹, mientras que el estiramiento HF-Pte-H muestra un corrimiento de -11,9 cm⁻¹.¹⁰⁶ A partir de la recolección de datos de distintos corrimientos inducidos por el solvente, para varios sistemas binarios enlazados por HB,⁵² ha sido informada una relación aproximadamente lineal entre el corrimiento en frecuencia inducido por el solvente y el corrimiento inducido por acomplejamiento. Empleando esta relación, presentada en la figura 3.26 (la cual ha sido adaptada de la figura 21 de la ref. 52), el corrimiento de la banda OH-Pte-H debido al cambio de solvente, es predicho en -5 cm⁻¹. Si bien el origen de esta relación no ha sido bien establecido teóricamente, se ha propuesto que puede deberse, al menos parcialmente, a una reducción de las amplitudes de *bendings* de bajas frecuencias, inducidas por el solvente.¹⁰⁶ Esta “rigidez” efectiva producida en el complejo puede, en principio, aumentar la interacción por HB. Por ejemplo, un potencial de *bending* más “rígido”, resulta en una estructura del complejo HCN...HF, vibracionalmente promediada, mucho más lineal, en la cual el corrimiento en la frecuencia de la banda correspondiente al estiramiento HF-Pte-H, inducido por acomplejamiento, es maximizado.¹⁰⁶ Considerando las frecuencias armónicas calculadas para la estructura **1a** (tabla 3.3), se encuentra un incremento en la frecuencia de 16 cm⁻¹ cuando el complejo pasa de la estructura C_s a la C_{2v}, a través de la coordenada de torsión fuera del plano. Este efecto ha sido observado y discutido por McCoy, Lester y *col.*³⁰ Si la presencia de He aumentara la altura de la barrera efectiva a lo largo de la coordenada φ , entonces la estructura vibracionalmente promediada tendría menos “carácter C_{2v}”, resultando en un aumento en el corrimiento de la frecuencia inducido por acomplejamiento, tal y como es observado experimentalmente. Un efecto similar es esperado si el solvente se “agregara” a la masa reducida para el movimiento a lo largo de φ . Es interesante notar que este efecto de “rigidez” también traería como consecuencia una reducción del valor de expectación de μ_a . Quizá, este hecho

puede explicar la discrepancia entre el valor experimental ($\langle \mu_a \rangle = (3,70 \pm 0,05) \text{ D}$) y el calculado a partir de la SEP-1D ($\langle \mu_a \rangle = 3,87 \text{ D}$).

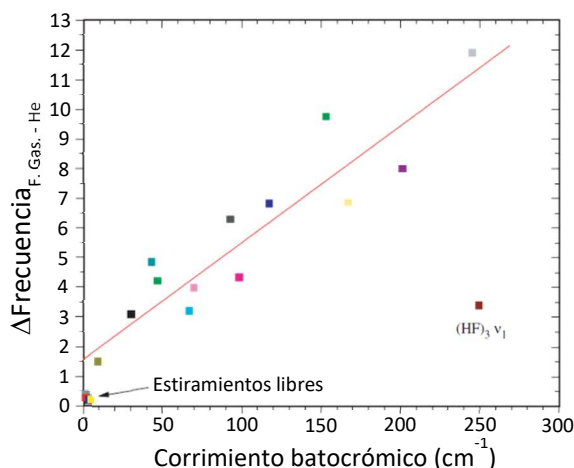


Figura 3.26: Diferencia observada en la frecuencia medida en fase gaseosa y en nanogotas de He, en función del corrimiento batocrómico, con respecto al origen de la banda, inducido por acomplejamiento. Esta figura es una adaptación de la figura 21 de la ref. 52. Para su construcción, sólo fueron incluidos en el ajuste aquellos puntos que corresponden a modos vibracionales de los HB, exceptuando la banda ν_1 del trímero de HF.

La estructura de equilibrio de mayor energía **1b** (figura 3.23) está notablemente ausente en todos los estudios realizados hasta la fecha. En este trabajo se ha buscado cuidadosamente esta especie, ya que las gotas de He han demostrado facilitar la formación de complejos que no son los de mínima energía, debido al rápido enfriamiento del sistema molecular por evaporación de átomos de He.^{52,106,112,120,143} Por ejemplo, además del isómero lineal para el complejo HCN...HF, la recolección secuencial de HCN y HF resulta en la formación de un isómero, no lineal, de mayor energía.¹⁰⁶ La estructura de este complejo HF...HCN es observada a pesar de residir 4,8 kcal mol⁻¹ por encima del complejo HCN...HF, y que una barrera de 1,5 kcal mol⁻¹, la cual está sumergida en 1,2 kcal mol⁻¹ de la asíntota (tomando como cero de energía a los reactantes separados), separa ambos isómeros.

Para obtener más información sobre el resultado de la formación del complejo OH...H₂O, se realizó un *scan* relajado a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ, para localizar la barrera

entre los isómeros **1a** y **1b**. Debido a que el camino de reacción elegido es una representación aproximada del camino de mínima energía para la interconversión, la altura de la barrera obtenida por este cálculo debe ser necesariamente mayor que la exacta a este nivel de teoría. Vale destacar que la barrera de interconversión obtenida, de 0,17 kcal mol⁻¹, está “sumergida” en 3,06 kcal mol⁻¹ por debajo de la asíntota energética, definida como la suma de las energías de las especies por separado. Por lo tanto, esta barrera de solamente 0,17 kcal mol⁻¹ puede ser insuficiente para prevenir el re-arreglo de **1b** en la escala de tiempo de enfriado del sistema. Otra consideración es el efecto que tienen las interacciones de largo alcance en dirigir el sistema sobre la SEP, a medida que los fragmentos se aproximan dentro de la gota. Por ejemplo, la trayectoria de aproximación más favorable a largo alcance, corresponde a una configuración de los fragmentos en la que los momentos dipolares se encuentran alineados. Claramente, esto favorece la producción de **1a**, el cual posee un momento dipolar mayor en 3 D que **1b**.

En relación al complejo OH...(D₂O)₂, las bandas centradas en 3377,00 y 3380,03 cm⁻¹ han sido asignadas a dos isómeros diferentes (**ud/du** y **uu/dd**). El isómero **uu** presenta una energía de 0,11 kcal mol⁻¹ (calculada a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ contemplando la corrección por punto cero) mayor que el isómero **ud**. A este nivel de teoría se predice que las bandas están separadas entre sí en 5 cm⁻¹, lo cual es consistente con el experimento (3 cm⁻¹). La separación entre ambas bandas, predicha por los cálculos de frecuencia con correcciones anarmónicas, se reduce a ≈ 1 cm⁻¹. Los isómeros **du** y **dd** son isoenergéticos a los **ud** y **uu**, respectivamente, y sólo difieren en el átomo de D que se encuentra para arriba o abajo del plano definido por los átomos de O.

La asignación realizada para ambas bandas es satisfactoria y está basada en cálculos de frecuencias, curvas de recolección y el análisis de VTMA. Sin embargo, es razonable cuestionar la posibilidad de estabilización del isómero de mayor energía **2b/d (uu/dd)** en las gotas de He. En este sentido, los complejos **2a/c** y **2b/d** OH(H₂O)₂ están geoméricamente relacionados al trímero de agua, (H₂O)₃, el cual también posee estructura

cíclica,¹⁴⁶ pero con uno de los átomos de H que no forma HB, ausente. En la SEP de (H₂O)₃, en la vecindad de la estructura cíclica, hay 96 mínimos equivalentes interconectados por varios caminos a través de efecto túnel, tales como mover “de un tirón” un H de un lugar del plano y llevarlo a otro a través de un estado de transición de simetría C_{3h}.¹⁴⁶ La barrera asociada con este camino mencionado ha sido calculada en $\approx 0,12$ kcal mol⁻¹.¹⁴⁷ La remoción de uno de los H reduce la simetría del sistema de G₉₆ a C₁, no obstante, se puede imaginar un camino similar que interconvierte **2b** en **2a**, sobre una barrera relativamente pequeña. De hecho, un cálculo de *scan* relajado, a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ, encuentra una barrera de interconversión de 0,45 kcal mol⁻¹, a lo largo del camino que conecta **2b** y **2a**, el cual corresponde al movimiento de uno de los D en posición **u**, hacia posición **d**. Es razonable pensar que una barrera como ésta podría actuar como una “trampa cinética” del isómero **2b/d (uu/dd)**, ya que la energía de condensación para la formación del complejo es rápidamente disipada por evaporación de He. De hecho, existe un precedente de este estilo en complejos, tal es el caso del complejo (HF)₅, para el que ha sido observada la estabilización de estructuras con energías superiores a la del mínimo global, detrás de una barrera de similar magnitud a la mencionada, luego de su formación en gotas de He.¹¹² Por otro lado, el hecho de que la barrera que separa a ambos isómeros sea pequeña, permite suponer que la interconversión entre ellos por efecto túnel es muy probable. En este sentido, debido a que el isómero **2b/d** es más inestable que el **2a/c**, se espera que el isómero **2b/d** tenga un tiempo de vida menor al **2a/c** y por lo tanto un ancho de banda mayor en su transición, tal y como es observado en el espectro de la figura 3.22, en el cual el ancho de la banda correspondiente al isómero **2b/d** es $\approx 2,5$ veces mayor a la del isómero **2a/c**.

La serie de bandas presentes en la región entre 3150 y 3300 cm⁻¹ muestran curvas de dependencia con la presión en la cámara de dopado que sugieren la asignación de dichas bandas a complejos OH...(D₂O)_n con n > 2. A pesar de que estas bandas desaparecen cuando la fuente de pirólisis opera a temperatura ambiente, las señales son muy débiles como para poder realizar un análisis a partir de espectroscopía Stark. Hay varios factores que

contribuyen a que la intensidad en estas señales sea débil; por ejemplo, se espera que la ionización de OH...(D₂O)_{n>2} por transferencia de carga a partir de He⁺, produzca una distribución de iones H⁺(D₂O)_n, generando consecuentemente, la dilución de la señal de *depletion* inducida por láser. Por otro lado, la probabilidad de formar complejos OH...(D₂O)_n a través del dopado secuencial, decrece rápidamente a medida que “n” aumenta; se estima por ejemplo que en condiciones óptimas, la producción de OH...(D₂O)₃ corresponde sólo al 2% del ensamble total de compuestos en las gotas. Por último, a partir de cálculos de estructura electrónica se encuentran varios isómeros, prácticamente isoenergéticos de OH...(D₂O)₃, cada uno de los cuales presentan orígenes diferentes en la banda de estiramiento del OH-Pte-H.

Análogo al caso del complejo OH...(D₂O)₂, para el OH...(D₂O)₃ se encuentran cuatro isómeros, los cuales difieren solamente en la posición de los átomos de D que no participan en la red de HB, relativa al plano de los átomos de O. La formación de un complejo cíclico es probable cuando se añade la tercera molécula de D₂O. De hecho, para complejos (H₂O)_n, la inserción de una molécula de H₂O en el trímero cíclico (H₂O)₃, para formar un tetrámero cíclico (H₂O)₄, no presenta barrera de activación en la SEP corregida por energía de punto cero.¹⁴⁸ El isómero OH...(D₂O)₃ de mínima energía, obtenido a nivel uB3LYP/aug-cc-pVDZ, tiene una configuración **udu**, mientras que el de mayor energía (+0,56 kcal mol⁻¹) tiene una configuración del tipo **uuu**. La orientación de estos átomos de D que no forman HB tiene un impacto relativamente grande sobre la banda de estiramiento OH-Pte-H. Para los isómeros **3a (udu)** y **3b (udd)**, se predicen bandas separadas por sólo 2 cm⁻¹, pero al pasar a los isómeros **3c (uud)** y **3d (uuu)**, se predice un corrimiento batocrómico adicional de ≈ 20 cm⁻¹, al nivel de teoría mencionado anteriormente. La asignación definitiva de estas bandas sería algo especulativa, a pesar de que la presencia de múltiples bandas en esta región sugiera la estabilización de múltiples isómeros. Es digno de mencionar, que los cálculos de frecuencia sobreestiman sistemáticamente los corrimientos en frecuencia en las bandas de estiramiento OH-Pte-H de los complejos OH...(D₂O)_n, con respecto a la banda de estiramiento del radical OH (3568 cm⁻¹). Para los complejos con n = 1, 2 y 3 los

corrimientos en frecuencia calculados a nivel uMP2/aug-cc-pVTZ son 120, 240 y 437-460 cm⁻¹, respectivamente, tal y como se muestra en la tabla 3.3. Los corrimientos experimentales correspondientes son 82, 191 y 288-335 cm⁻¹. Además, el espectro IR fue medido hasta 450 cm⁻¹ hacia el rojo con respecto a la banda de estiramiento del radical OH y ninguna otra banda fue observada por debajo del conjunto de bandas mencionado.

3.7. Conclusiones

En este capítulo se presentaron resultados de la espectroscopía IR de los complejos OH...CH₃OH, OH...H₂O y OH...(D₂O)₁₋₃, aislados en nanogotas de He, a partir de los cuales sus estructuras fueron determinadas mediante espectroscopía Stark (excepto para el complejo OH...(D₂O)₃).

En relación al complejo OH...CH₃OH, espectros IR en la zona del estiramiento O-H revelaron la presencia de dos bandas centradas en 3445,00 y 3683,50 cm⁻¹, las cuales fueron asignadas a los estiramientos OH-Pte-H y OH-libre, respectivamente. La banda asignada al estiramiento OH-Pte-H presenta un corrimiento batocrómico relativamente grande y una estructura rotacional parcialmente resuelta, la cual pudo ser probada mediante espectroscopía Stark. Los contornos rotacionales experimentales medidos a distintas intensidades de campo eléctrico están en muy buen acuerdo con los obtenidos a partir de cálculos de EE, los cuales contemplan el movimiento de *bending* de gran amplitud del radical OH en el complejo. Se determinó que la geometría del complejo OH...CH₃OH, vibracionalmente promediada, presenta simetría C_s, con el radical OH unido mediante HB al grupo -OH del CH₃OH (figura 3.15). Además, la SEP-1D calculada en función del movimiento de *bending* del radical OH en torno al plano CO(2)H(1) del CH₃OH (ver figura 3.15), presenta una topología bastante plana, con una barrera de sólo 15 cm⁻¹ separando las dos estructuras de mínima energía equivalentes, de simetría C₁. Por esta razón, la función de onda calculada con el potencial mencionado está significativamente

deslocalizada. Esto sugiere una restricción relativamente pequeña en el movimiento de *bending* del radical OH en el complejo.

A partir de los resultados analizados para el complejo OH...CH₃OH, puede establecerse que, en el futuro, cálculos de alto nivel para obtener velocidades de reacción y su dependencia con la temperatura para este sistema, los cuales contemplen la probabilidad de efecto túnel, deberán considerar la energía de punto cero asociada con el modo de *bending* de gran amplitud, discutido en este trabajo. De hecho, tal y como se mencionó en la sección 3.6.1, este grado de libertad corresponde aproximadamente al camino de mínima energía entre el complejo OH...CH₃OH y el estado de transición de la reacción R 1.5, la cual conduce a la producción de CH₃O + H₂O.

Con respecto a los complejos con H₂O y D₂O, la espectroscopía IR revela transiciones pertenecientes a dichos complejos en el intervalo entre 3125 y 3600 cm⁻¹. Para los complejos OH...H₂O y OH...D₂O, se observó una transición asociada al estiramiento OH-Pte-H centrada en 3485,51 cm⁻¹, la cual presenta una subestructura rotacional parcialmente resuelta. El análisis de la estructura fina de la banda mencionada revela en qué magnitud el He modifica las constantes rotacionales determinadas para este sistema en fase gaseosa. Dentro del error experimental, el He no modifica el *quenching* del momento angular orbital en el complejo, y la diferencia de energía entre los estados ²A' y ²A'' es igual al valor determinado en fase gaseosa ($\approx 146 \pm 5$) cm⁻¹. A partir de espectroscopía Stark, realizada sobre la banda mencionada anteriormente, se obtuvo el momento dipolar permanente para ambos complejos, específicamente, el valor de expectación sobre la componente del momento dipolar en el eje de inercia *a* (μ_a) (ver figura 3.25). Para ambos isotopólogos, el momento dipolar para el estado vibracional fundamental determinado experimentalmente es $\langle \mu_a \rangle = (3,70 \pm 0,05)$ D, mientras que el momento dipolar vibracionalmente promediado, obtenido a partir del cálculo utilizando la SEP-1D (construida en función de la coordenada de *bending* φ que interconvierte ambos mínimos C_s, a través de un estado de transición C_{2v}, figura 3.25), es $\langle \mu_a \rangle = 3,87$ D.

Por otro lado, sobre la base del análisis de corrimientos batocrómicos, la dependencia de las curvas de recolección y espectroscopía Stark, se asignaron las dos transiciones separadas por 3 cm⁻¹, observadas en la región de 3380,03 cm⁻¹, a dos isómeros diferentes del complejo OH...(D₂O)₂. Ambos isómeros son cíclicos y difieren solamente en la orientación de uno de los átomos de D que no participa en la red de HB, relativa al plano formado por los tres O (por arriba o por debajo de dicho plano). Los cálculos de EE predicen que estos isómeros son casi isoenergéticos ($\Delta E = 0,11 \text{ kcal mol}^{-1}$), separados por una barrera de aproximadamente 0,48 kcal mol⁻¹.

En la región entre 3150 y 3300 cm⁻¹ se observan cuatro bandas de pequeña intensidad, las cuales desaparecen por completo si se deja de pirolizar el HTB. A pesar de que el análisis realizado para estas bandas es menos definitivo que para los casos anteriores, las mediciones de las curvas de recolección sugieren que estas bandas corresponden a complejos OH...(D₂O)_n con n > 2. Cálculos de EE sugieren que estas bandas corresponden a diferentes isómeros, casi isoenergéticos, de complejos OH...(D₂O)₃ los cuales, una vez más, difieren en la orientación de los átomos de D que no conforman la red HB.

Teniendo en cuenta las asignaciones realizadas para los complejos OH(D₂O)_n con n = 1-3, se puede suponer que el corrimiento batocrómico en la frecuencia del modo OH-Pte-H, para estos complejos, sigue una tendencia lineal con el incremento de n (con una pendiente = 95 cm⁻¹). En este sentido, una tendencia aproximadamente lineal es también predicha a partir de cálculos EE, aunque la pendiente es sobreestimada por un factor de 1,5. El análisis espectroscópico de los complejos OH...(D₂O)_n revela que la remoción de un átomo de Hidrógeno en complejos (H₂O)_{n > 2} no afecta significativamente al incremento en el corrimiento batocrómico en la frecuencia correspondiente al modo de estiramiento O-H acomplejado, a medida que n aumenta de 2 a 4.¹⁴⁸ Sería muy interesante la realización de estudios similares al presentado en este trabajo, pero utilizando fuentes más eficientes para generar OH, tales como la fotólisis de H₂O₂, combinado con el análisis de múltiples

canales de señal de iones H⁺(D₂O)_n, a través de espectrometría de masas por tiempo de vuelo. Estas mejoras, podrían permitir una caracterización mucho más detallada de los complejos de mayor tamaño, observados en este trabajo.

3.8. Bibliografía

- 1) Dillon, T. J.; Hölscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 349 (2005)
- 2) Hägele, J.; Lorenz, K.; Rhäsa, D.; Zellner, R. *Bunsen Phys. Chem.* 87, 1023 (1983)
- 3) Meier, U.; Grotheer, H. H.; Just, T. *Chem. Phys. Lett.* 106, 97 (1984)
- 4) Xu, S.; Lin, M. C. *Proc. Combust. Inst.* 31, 159 (2007)
- 5) Shannon, R. J.; Blitz, M. A.; Goddard, A.; Heard, D. E. *Nat. Chem.* 5, 745 (2013)
- 6) Martín, J. C. G.; Caravan, R. L.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Plane, J. M. C. *J. Phys. Chem. A* 118, 2693 (2014)
- 7) Antiñolo, M.; Agúndez, M.; Jiménez, E.; Ballesteros, B.; Canosa, A.; El Dib, G.; Albaladejo, J.; Cernicharo, J., *Astrophys. J.*, 823, 25 (2016)
- 8) Gonzalez, J.; Caballero, M.; Aguilar-Mogas, A.; Torrent-Sucarrat, M.; Crehuet, R.; Sole, A.; Gimenez, X.; Olivella, S.; Bofill, J. M.; Anglada, J. M. *Theor. Chem. Acc.*, 128, 579 (2011)
- 9) Pfeilsticker, K.; Lotter, A.; Peters, C.; Bosch, H. *Science*, 300, 2078 (2003)
- 10) Buszek, R. J.; Francisco, J. S.; Anglada, J. M. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 30, 335 (2011)
- 11) Aloisio, S.; Francisco, J. S. *Acc. Chem. Res.*, 33, 825 (2000)
- 12) Vaida, V. *J. Chem. Phys.*, 135, 020901 (2011)
- 13) Allodi, M. A.; Dunn, M. E.; Livada, J.; Kirschner, K. N.; Shields, G. C. *J. Phys. Chem. A*, 110, 13283 (2006).
- 14) Long, B.; Zhang, W.-J.; Tan, X.-F.; Long, Z.-W.; Wang, Y.-B.; Ren, D.-S. *J. Phys. Chem. A*, 115, 1350 (2011)
- 15) Gonzalez, J.; Anglada, J. M.; Buszek, R. J.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3345 (2011)
- 16) Buszek, R. J.; Torrent-Sucarrat, M.; Anglada, J. M.; Francisco, J. S.; *J. Phys. Chem. A*, 116, 5821 (2012)
- 17) Buszek, R. J.; Barker, J. R.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A*, 116, 4712 (2012)
- 18) Zhang, T.; Wang, W.; Li, C.; Du, Y.; Lu, J. *RSC Adv.*, 3, 7381 (2013)
- 19) Karakus, N.; Ozkan, R.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 724, 39 (2005)
- 20) Vohringer-Martinez, E.; Hansmann, B.; Hernandez, H.; Francisco, J. S.; Troe, J.; Abel, B. *Science*, 315, 497 (2007)
- 21) Iuga, C.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Reyes, L.; Vivier-Bunge, A. *J. Chem. Phys. Lett.*, 1, 3112 (2010)
- 22) Thomsen, D. L.; Kurten, T.; Jorgensen, S.; Wallington, T. J.; Baggesen, S. B.; Aalling, C.; Kjaergaard, H. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 12992 (2012)

- 23) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A. **Angew. Chem., Int. Ed.** DOI: 10.1002/anie.201612151
- 24) Chan, M. N.; Zhang, H. F.; Goldstein, A. H.; R. Wilson K., **J. Phys. Chem. C**, 118, 28978 (2014)
- 25) Nah, T.; Zhang, H. F.; Worton, D. R.; Ruehl, C. R.; Kirk, B. B.; Goldstein, A. H.; Leone, S. R.; Wilson, K. R. **J. Phys. Chem. A**, 118, 11555 (2014)
- 26) Kim, K. S.; Kim, H. S.; Jang, J. H.; Kim, H. S.; Mhin, B. J.; Xie, Y. M.; Schaefer, H. F. **J. Chem. Phys.**, 94, 2057 (1991)
- 27) Xie, Y. M.; Schaefer, H. F. **J. Chem. Phys.**, 98, 8829 (1993)
- 28) Brauer, C. S.; Sedo, G.; Dahlke, E.; Wu, S.; Grumstrup, E. M.; Leopold, K. R.; Marshall, M. D.; Leung, H. O.; Truhlar, D. G. **J. Chem. Phys.**, 129, 104304 (2008)
- 29) Tsuji, K.; Shibuya, K. **J. Phys. Chem. A**, 113, 9945 (2009)
- 30) Soloveichik, P.; O'Donnell, B. A.; Lester, M. I.; Francisco, J. S.; McCoy, A. B. **J. Phys. Chem. A**, 114, 1529 (2010)
- 31) Brauer, C. S.; Sedo, G.; Grumstrup, E. M.; Leopold, K. R.; Marshall, M. D.; Leung, H. O. **Chem. Phys. Lett.**, 401, 420 (2005)
- 32) Wu, S.; Sedo, G.; Leopold, K. R.; **J. Mol. Spectrosc.**, 253, 35 (2009)
- 33) Langford, V. S.; McKinley, A. J.; Quickenden, T. I. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 12859 (2000)
- 34) Engdahl, A.; Karlstrom, G.; Nelander, B. **J. Chem. Phys.**, 118, 7797 (2003)
- 35) Cooper, P. D.; Kjaergaard, H. G.; Langford, V. S.; McKinley, A. J.; Quickenden, T. I.; Schofield, D. P. **J. Am. Chem. Soc.**, 125, 6048 (2003)
- 36) Ohshima, Y.; Sato, K.; Sumiyoshi, Y.; Endo, Y. **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 1108 (2005)
- 37) Du, S. Y.; Francisco, J. S.; Schenter, G. K.; Iordanov, T. D.; Garrett, B. C.; Dupuis, M.; Li, J. **J. Chem. Phys.**, 124, 224318 (2006)
- 38) do Couto, P. C.; Guedes, R. C.; Cabral, B. J. C.; Simoes, J. A. M. **J. Chem. Phys.**, 119, 7344 (2003)
- 39) Du, S.; Francisco, J. S.; Schenter, G. K.; Garrett, B. C. **J. Chem. Phys.**, 128, 084307 (2008)
- 40) Mitroka, S.; Zimmeck, S.; Troya, D.; Tanko, J. M.; **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 2907 (2010)
- 41) Do, N. H.; Cooper, P. D. **J. Phys. Chem. A**, 117, 153 (2013)
- 42) Pabis, A.; Szala-Bilnik, J.; Swiatla-Wojcik, D. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 9458 (2011)
- 43) Brink, D. M.; Stringari, S. **Z. Phys.**, D15, 257 (1990)
- 44) Knuth, E. L.; Li, W.; Toennies, J. P. **Prog. Astronaut. Aeronaut.** 117, 329 (1989)
- 45) Toennies, J. P.; Harms, J.; Knuth, E. L. **J. Chem. Phys.**, 106, 3348 (1997)
- 46) Nauta, K.; Miller, R. E. in *Atomic and Molecular Beams: State of the Art*, edited by R. Campargue, 775 (Springer Verlag, 2001)
- 47) Knuth, E. L.; Schilling, B.; Toennies, J. P. in *Proceedings of the 19th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, 270 (Oxford University Press, Oxford, 1995)
- 48) Jiang and, T.; Northby, J. A. **Phys. Rev. Lett.**, 68, 2620 (1992)
- 49) Knuth, E. L.; Henne, U. **J. Chem. Phys.**, 110, 2664 (1999)
- 50) Lewerenz, M.; Schilling, B.; Toennies, J. P. **Chem. Phys. Lett.**, 206, 381 (1993)
- 51) Harms, J.; Toennies, J. P.; Dalfovo, F. **Phys. Rev. B**, 58, 3341 (1998)

- 52) Choi, M. Y.; Douberly, G. E.; Falconer, T. M.; Lewis, W. K.; Lindsay, C. M.; Merritt, J. M.; Stiles, P. L.; Miller, R. E. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25, 15 (2006)
- 53) Scheidemann, A.; Schilling, B.; Toennies, J. P.; Northby, J. A. *Physica. B*, 165, 135 (1990)
- 54) Scheidemann, A.; Toennies, J. P.; Northby, J. A. *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1899 (1990)
- 55) Gough, T. E.; Knight, D. G.; Scoles, G. *Chem. Phys. Lett.*, 97, 155 (1983)
- 56) Goyal, S.; Robinson, G. N.; Schutt, D. L.; Scoles, G. *J. Phys. Chem.*, 95, 4186 (1991)
- 57) Levandier, D. J.; Goyal, S.; McCombie, J.; Pate, B.; Scoles, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 2361 (1990)
- 58) Lewerenz, M.; Schilling, B.; Toennies, J. P. *J. Chem. Phys.*, 102, 8191 (1995)
- 59) Jortner, J.; Meyer, L.; Rice, S. A.; Wilson, E. G. *Phys. Rev. Lett.*, 12, 415 (1964)
- 60) Kiryukhin, V.; Keimer, B.; Boltnev, R. E.; Khmelenko, V. V.; Gordon, E. B. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1774 (1997)
- 61) Silvera, I. F. *Phys. Rev. B*, 29, 3899 (1984)
- 62) Stienkemeier, F.; Higgins, J.; Callegari, C.; Kanorsky, S. I.; Ernst, W. E.; Scoles, G. *Z. Phys.*, D38, 253 (1996)
- 63) Stienkemeier, F.; Meier, F.; Lutz, H. O. *J. Chem. Phys.*, 107, 10816 (1997)
- 64) Stienkemeier, F.; Ernst, W. E.; Higgins, J.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.*, 102, 615 (1995)
- 65) Frochtenicht, R.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. *Chem. Phys. Lett.*, 229, 1 (1994)
- 66) Hartmann, M.; Miller, R. E.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. *Phys. Rev. Lett.*, 75, 1566 (1995)
- 67) Grebenev, S.; Hartmann, M.; Havenith, M.; Sartakov, B.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. *J. Chem. Phys.*, 112, 4485 (2000)
- 68) Frochtenicht, R.; Kaloudis, M.; Koch, M.; Huisken, F. *J. Chem. Phys.*, 105, 6128 (1996)
- 69) Blume, D.; Lewerenz, M.; Huisken, F.; Kaloudis, M. *J. Chem. Phys.*, 105, 8666 (1996)
- 70) Buchenau, H.; Toennies, J. P.; Northby, J. A. *J. Chem. Phys.*, 95, 8134 (1991)
- 71) Scheidemann, A.; Schilling, B.; Toennies, J. P. *J. Phys. Chem.*, 97, 2128 (1993)
- 72) Callicoatt, B. E.; Forde, K.; Ruchti, T.; Jung, L. L.; Janda, K. C.; Halberstadt, N. *J. Chem. Phys.*, 108, 9371 (1998)
- 73) Halberstadt, N.; Janda, K. C. *Chem. Phys. Lett.*, 282, 409 (1998)
- 74) Ruchti, T.; Forde, K.; Callicoatt, B. E.; Ludwigs, H.; Janda, K. C. *J. Chem. Phys.*, 109, 10679 (1998)
- 75) Callicoatt, B. E.; Mar, D. D.; Apkarian, V. A.; Janda, K. C. *J. Chem. Phys.*, 105, 7872 (1996)
- 76) Ruchti, T.; Callicoatt, B. E.; Janda, K. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4075 (2000)
- 77) Ovchinnikov, M.; Grigorenko, B. L.; Janda, K. C.; Apkarian, V. A. *J. Chem. Phys.*, 108, 9351 (1998)
- 78) Callicoatt, B. E.; Forde, K.; Jung, L. F.; Ruchti, T.; Janda, K. C. *J. Chem. Phys.*, 109, 10195 (1998)
- 79) Berkowitz, J.; Chupka, W. A.; Walter, T. A. *J. Chem. Phys.*, 50, 1497 (1969)
- 80) Kusch, P.; Hustrulid, A.; Tate, J. T. *Phys. Rev.*, 52, 843 (1937)
- 81) Goyal, S.; Schutt, D. L.; Scoles, G. *Phys. Rev. Lett.*, 69, 933 (1992)
- 82) Hartmann, M.; Miller, R. E.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F., *Science*, 272, 1631 (1996)
- 83) Rost, J. M.; Griffin, J. C.; Friedrich, B.; Herschbach, D. R. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1299 (1992)

- 84) Block, P. A.; Bohac, E. J.; Miller, R. E. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1303 (1992)
- 85) Friedrich, B.; Herschbach, D. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 15, 325 (1996)
- 86) Friedrich, B.; Herschbach, D. R. *Nature*, 353, 412 (1991)
- 87) Miller, R. E. *J. Phys. Chem.*, 90, 3301 (1986)
- 88) Miller, R. E. *SPIE Proceedings*, 3271, 151 (1998)
- 89) Hendrik Nahler, N.; Baumfalk, R.; Buck, U.; Bihary, Z.; Gerber, R. B.; Friedrich, B. *J. Chem. Phys.*, 119, 224 (2003)
- 90) Beuhler, R. J.; Bernstein, R. B.; Kramer, K. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 88:22, 5331 (1966)
- 91) Brooks, P. R.; Jones, E. M. *J. Chem. Phys.*, 45, 3449 (1966)
- 92) Brooks, P. R. *Science*, 193, 11 (1976)
- 93) Parker, D. H.; Jalink, H.; Stolte, S. *J. Phys. Chem.*, 91, 5427 (1987)
- 94) Jalink, H.; Parker, D. H.; Stolte, S. *J. Chem. Phys.*, 85, 5372 (1986)
- 95) Van den Ende, D.; Stolte, S. *Chem. Phys. Lett.*, 76, 13 (1980)
- 96) Oudejans, L.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 113, 971 (2000)
- 97) Castle, K. J.; Abbott, J. E.; Peng, X.; Kong, W. *J. Phys. Chem. A*, 104, 10419 (2000)
- 98) Ortigoso, J.; Fraser, G. T.; Pate, B. H. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2856 (1999)
- 99) Hongzhi, L.; Franks, K. J.; Hanson, R. J.; Kong, W. *J. Phys. Chem.*, 102, 8084 (1998)
- 100) Moore, D. T.; Oudejans, L.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 110, 197 (1999)
- 101) Nauta, K.; Moore, D. T.; Miller, R. E. *Faraday Disc.*, 113, 261 (1999)
- 102) Nauta, B. K.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 117, 4846 (2002)
- 103) Nauta, K.; Miller, R. E. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4480 (1999)
- 104) Stiles, P. L.; Nauta, K.; Miller, R. E. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 135301 (2003)
- 105) Stiles, P. L.; Moore, D. T.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 121, 3130 (2004)
- 106) [127] Douberly, G. E.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 122, 024306 (2005)
- 107) Douberly, G. E.; Merritt, J. M.; Miller, R. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 463 (2005)
- 108) Dong, F.; Miller, R. E. *J. Phys. Chem. A*, 108, 2181 (2004)
- 109) Dong, F.; Miller, R. E. *Science*, 298, 1227 (2002)
- 110) Choi, M. Y.; Dong, F.; Miller, R. E. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363, 393 (2005)
- 111) Choi, M. Y.; Miller, R. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3565 (2005)
- 112) Douberly, G. E.; Miller, R. E. *J. Phys. Chem. B*, 107, 4500 (2003)
- 113) Kong and, W.; Bulthuis, J. *J. Phys. Chem. A*, 104, 1055 (2000)
- 114) Knog, W. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15, 3471 (2001)
- 115) Franks, K. J.; Li, H. Z. Kong, W. *J. Chem. Phys.*, 110, 11779 (1999)
- 116) Castle, K. J.; Abbott, J.; Peng, X.; Kong, W. *J. Chem. Phys.*, 113, 1415 (2000)
- 117) Portner, N.; Vilesov, A. F.; Havenith, M. *Chem. Phys. Lett.*, 368, 458 (2003)
- 118) Lehmann, K. K.; Dokter, A. M. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 173401 (2004)
- 119) Raston, P. L.; Liang, T.; Douberly, G. E. *J. Phys. Chem. A*, 117, 8103 (2013)
- 120) Nauta, K. Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 115, 10138 (2001)
- 121) Hauser, A.W.; Volk, A.; Thaler, P.; Ernst, W. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 10805 (2015)
- 122) Morrison, A. M.; Liang, T.; Douberly, G. E. *Rev. Sci. Instrum.*, 84, 013102 (2013)

- 123) Morrison, A. M.; Flynn, S. D.; Liang, T.; Douberly, G. E. *J. Phys. Chem. A*, 114, 8090 (2010)
- 124) Liang, T.; Magers, D. B.; Raston, P. L.; Allen, W. D.; Douberly, G. E. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3584 (2013)
- 125) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, ; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Oglario, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009)
- 126) Wang, B. S.; Hou, H.; Gu, Y. S. *Chem. Phys. Lett.*, 303, 96 (1999)
- 127) Hamad, S.; Lago, S.; Mejias, J. A. *J. Phys. Chem. A*, 106, 9104 (2002)
- 128) Zhou, Z. Y.; Qu, Y. H.; Fu, A. P.; Du, B. N.; He, F. X.; Gao, H. W. *Int. J. Quantum Chem.*, 89, 550 (2002)
- 129) Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Bravo-Perez, G.; Ruiz-Santoyo, M. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4648 (2002)
- 130) Toennies, J. P. Vilesov, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 2622 (2004)
- 131) Hernandez, F. J.; Brice, J. T.; Leavitt, C. M.; Pino, G. A.; Douberly, G. E. *J. Phys. Chem. A*, 119, 8125 (2015)
- 132) Morrison, A. M.; Raston, P. L.; Douberly, G. E. *J. Phys. Chem. A*, 117, 11640 (2013)
- 133) Raston, P. L.; Douberly, G. E.; Jäger, W. *J. Chem. Phys.*, 141, 044301 (2014)
- 134) Nedić, M.; Wassermann, T. N.; Larsen, R. W.; Suhm, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 14050 (2011)
- 135) Western, C. M. PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, 8.0; University of Bristol Research Data Repository: Bristol, U.K., (2014)
- 136) Marshall, M. D.; Lester, M. I. *J. Chem. Phys.*, 121, 3019 (2004)
- 137) Marshall, M. D.; Lester, M. I. *J. Phys. Chem. B*, 109, 8400 (2005)
- 138) Douberly, G. E.; Raston, P. L.; Liang, T.; Marshall, M. D. *J. Chem. Phys.*, 142, 134306 (2015)
- 139) Searcy, J. Q.; Fenn, J. B.; *J. Chem. Phys.*, 61, 5282 (1974)
- 140) Belau, L.; Wilson, K. R.; Leone, S. R.; Ahmed, M. *J. Phys. Chem. A*, 111, 10075 (2007)
- 141) Hernández, F. J.; Brice, J.; Leavitt, C.; Liang, T.; Raston, P.; Pino, G. A.; Douberly, G. E., *J. Chem. Phys.* 143, 164304 (2015)
- 142) Moradi C. P.; Douberly, G. E. *J. Mol. Spectrosc.*, 314, 54 (2015)
- 143) Nauta, K.; Miller, R. E. *Science*, 287, 293 (2000)

- 144) Levine, I. N. Quantum Chemistry, 6th ed.; Pearson Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 2009.
- 145) Schofield, D. P.; Kjaergaard, H. G. *J. Chem. Phys.*, 120, 6930 (2004)
- 146) Pugliano N.; Saykally, R. J.; *Science*, 257, 1937 (1992)
- 147) Owicki, J. C.; Shipman, L. L.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.*, 79, 1794 (1975)
- 148) Burnham, C. J.; Xantheas, S. S.; Miller, M. A.; Applegate, B. E.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.*, 117, 1109 (2002)



Capítulo 4

Superficies de Energía Potencial de sistemas poliatómicos: Aplicación del método de interpolación de Shepard modificado



4.1. Introducción

Para describir completamente un sistema molecular o un conjunto de moléculas es necesario resolver la ecuación de Schrödinger del sistema completo (núcleos y electrones):

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_T \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{Ec 4.1})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{Ec 4.2})$$

En la ecuación 4.1, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa la función de onda electrónica-nuclear, \mathbf{r} representa las coordenadas de los electrones y \mathbf{R} las de los núcleos. E_T es la energía total electrónica-nuclear y \hat{H} corresponde al Hamiltoniano completo no relativista del sistema molecular en estudio, en el cual

\hat{T}_N = energía cinética de los núcleos

\hat{T}_e = energía cinética de los electrones

\hat{V}_{eN} = potencial de atracción electrostática electrón-núcleo

\hat{V}_{ee} = potencial de repulsión electrostática electrón-electrón

\hat{V}_{NN} = potencial de repulsión electrostática núcleo-núcleo

Para la mayoría de los problemas de interés en química, la resolución de la ecuación 4.1 resulta muy compleja, no obstante, una vía para resolverla es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). La aproximación BO consiste en suponer que la ecuación de Schrödinger puede ser separada paramétricamente en el producto de una parte electrónica y otra nuclear, lo cual conduce a la factorización de la función de onda como sigue:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (\text{Ec 4.3})$$

En la ecuación 4.3, $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ es la función de onda asociada a la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para coordenadas nucleares fijas, mientras que $\chi(\mathbf{R})$ corresponde a la función de onda asociada al movimiento nuclear. La ecuación de Schrödinger electrónica incluye todos los términos de la ecuación 4.2 que dependen de las coordenadas

electrónicas (y dependen paraméricamente de las nucleares), tal y como se muestra a continuación:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{Ec 4.4})$$

En la ecuación 4.4, E_{el} corresponde a la energía electrónica y depende de forma paramétrica (al igual que $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$) de las coordenadas nucleares \mathbf{R} . Si la ecuación 4.3 es sustituida en la ecuación 4.1 y la ecuación 4.4 es aplicada, se obtiene:

$$(T_N + V_{NN} + E_{el})\psi\chi = E_T\psi\chi \quad (\text{Ec 4.5})$$

La aproximación BO establece además, despreciar la dependencia de ψ con \mathbf{R} , de esta forma $T_N\psi\chi = \psi T_N\chi$. Esto último permite cancelar ψ de ambos lados de la ecuación 4.5 obteniendo:

$$(T_N + V)\chi = E_T\chi \quad (\text{Ec 4.6})$$

Con

$$V = V_{NN} + E_{el} \quad (\text{Ec 4.7})$$

La función dada por la ecuación 4.7 es la superficie de energía potencial (SEP) que gobierna el movimiento nuclear.

La aproximación (BO) ha sido de gran importancia en el entendimiento de la estructura molecular, espectroscopía y dinámica de reacciones químicas.¹ Esta aproximación aprovecha la disparidad entre las masas de los electrones y los núcleos, lo cual permite la separación del movimiento electrónico del nuclear, puesto que el primero ocurre en escalas de tiempo mucho menores a los del segundo, de forma que puede considerarse que los electrones son capaces de ajustar sus posiciones instantáneamente con el movimiento nuclear. De acuerdo a lo establecido anteriormente, puede observarse que el concepto de SEP surge como consecuencia directa de la aproximación BO. Cuando la

dinámica de un sistema molecular puede describirse invocando la aproximación BO y utilizando una sola SEP, se dice que el proceso es electrónicamente adiabático.

Si la SEP que rige el movimiento de un sistema molecular es conocida, la dinámica de los núcleos se puede estudiar ya sea resolviendo la ecuación de Schrödinger nuclear (4.6), o utilizando la mecánica clásica. Obviamente, estudiar el sistema cuánticamente es lo más exacto, pero no siempre es posible y por eso se suele recurrir a las trayectorias clásicas. En el marco de la mecánica clásica, la dinámica del sistema se estudia propagando las ecuaciones de Hamilton, obteniendo las fuerzas a cada paso como las derivadas de la SEP respecto de las posiciones nucleares.

Excepto para los casos más sencillos, como son los sistemas formados por dos o tres átomos, la obtención de una SEP es una tarea muy costosa desde el punto de vista computacional, especialmente cuando se quieren estudiar sistemas reactivos. Todos los mínimos de la SEP (que corresponden a los reactivos, productos y complejos de van der Waals), así como los puntos de ensilladura entre los mismos, deben ser descritos con exactitud si se quiere hacer un cálculo con poder predictivo. A medida que aumenta el número de átomos del sistema estudiado, la dimensión del espacio configuracional que debe ser descrito aumenta. Para una molécula con “N” átomos, la SEP depende de $3N - 6$ coordenadas internas, excepto para sistemas lineales para los cuales depende de $3N - 5$.

Una forma de evitar las complejidades que surgen al querer obtener una SEP, es hacer un cálculo de la energía electrónica para cada geometría molecular generada en la dinámica, utilizando una interfase entre el programa que hace la dinámica y el programa que hace los cálculos cuánticos. A este tipo de método se lo denomina dinámica “*on the fly*”.² Si bien es una metodología muy poderosa y, en teoría, aplicable a cualquier sistema molecular, en la práctica, cálculos “*on the fly*” pueden ser realizados sólo para sistemas muy pequeños (con pocos electrones), para procesos que ocurran en escalas temporales muy cortas (que conlleven poco tiempo de simulación), utilizando un método de estructura electrónica (EE) de calidad media o baja. Esto se debe al elevado costo computacional de los cálculos de energía electrónica que deben efectuarse a cada paso de la propagación. El

tiempo requerido por estos cálculos escala exponencialmente con el número de electrones del sistema. Para el caso de una reacción de tan solo cuatro átomos, un estudio “*on-the-fly*” necesita realizar cálculos de EE para al menos 10^7 configuraciones.³ Además, la aproximación resulta ineficiente ya que cada nueva trayectoria requiere volver a realizar los cálculos electrónicos, que son la parte más demandante de la simulación. Esta observación refuerza la idea de que es más conveniente, tanto por la exactitud como por la eficiencia del cálculo, desarrollar una SEP ajustada.

Debido a la relevancia en obtener SEPs para sistemas poliatómicos, así como también a la dificultad de esta tarea, se generó un campo dentro de la Fisicoquímica Teórica dedicado a realizar estos desarrollos.³⁻¹⁸ Así, nacieron diversas metodologías que se encuentran atravesadas por el mismo principio básico: la energía electrónica para un conjunto relevante de configuraciones se obtiene a partir de cálculos de EE, haciendo uso de programas computacionales de Química Cuántica (QC). Luego los puntos obtenidos son ajustados o interpolados a fin de proveer la energía electrónica de puntos no incluidos en los cálculos QC.

Resulta computacionalmente muy costoso hacer cálculos QC para configuraciones correspondientes a enlaces covalentes que se están rompiendo/formando. En tal caso, sólo los métodos de primeros principios más sofisticados pueden proveer barreras de energía confiables.¹⁹ Sin embargo, si sólo se quiere generar la SEP alrededor de un mínimo, métodos de primeros principios no demasiado sofisticados o incluso cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) suelen dar resultados satisfactorios. Por este motivo, la generación de SEPs para estudiar sistemas reactivos representa un desafío mucho mayor que la obtención de SEPs para simular espectros o hacer análisis estructurales.

Una vez que se tienen los resultados de cálculos EE para un conjunto representativo de configuraciones del sistema (conjunto de geometrías de referencia), se necesita alguna forma funcional, dependiente de las coordenadas nucleares, que permita ajustarlos a fin de proveer la energía para geometrías diferentes a las de referencia. De esta manera se

obtiene lo que se conoce como SEP analítica. La función utilizada en el ajuste debe ser continua y con derivadas continuas y debe reproducir la energía de los puntos de referencia tan cercanamente como sea posible. Una SEP inexacta produce resultados inexactos en una dinámica, como ha sido demostrado para reacciones de entre 3 y 6 átomos para las cuales la dinámica nuclear pudo estudiarse con en el formalismo de la mecánica cuántica (MC).²⁰

En principio, se podría confiar en la intuición química a la hora de proponer una forma funcional para ajustar los datos de EE correspondientes a las distintas configuraciones de referencia. De hecho, ésta es la aproximación utilizada en dinámica molecular. En el estudio de sistemas reactivos, esta aproximación fue muy utilizada para generar las SEPs de sistemas de 3 átomos, de acuerdo con la propuesta de London-Eyring-Polany-Sato.²¹ Sin embargo, esta aproximación no es fácilmente extrapolable a sistemas más grandes. Por ello muy pocas SEPs para reacciones de cuatro o más átomos han sido ajustadas con formas funcionales derivadas de la intuición química. En general se encuentra que las formas funcionales adecuadas para cierta región del espacio configuracional, tienen un comportamiento espúreo en otras zonas.

Los métodos más modernos para producir SEPs buscan ajustar los puntos de referencia de manera automatizada. En particular se usan métodos de interpolación globales multivariados, métodos de interpolación locales y métodos de cuasi interpolación. Los métodos de interpolación aseguran que la SEP reproduce la energía de los puntos de referencia. De esta manera se acaba con la existencia de errores de ajuste en estos puntos. Para una geometría no contenida en el conjunto de referencia, su energía es calculada mediante una interpolación en el espacio multidimensional. En relación a los métodos de interpolación globales, dos desarrollos fueron utilizados, uno de ellos es el conocido como RKHS (acrónimo en inglés para *Reproducing Kernel Hilbert Space*),⁹ mientras que el otro se lo denominó IMLS (acrónimo en inglés para *Interpolating Moving Least Square*).¹⁰ Estos métodos pueden ser muy exactos siempre que se utilicen una cantidad suficiente de puntos de referencia. Por lo tanto, suelen ser numéricamente muy costosos, particularmente para

sistemas con muchas dimensiones, puesto que requieren de una interpolación global de todo el conjunto de datos.

Los métodos de interpolación locales son más eficientes que los globales; la interpolación se logra mediante polinomios de Taylor de segundo orden en torno a las geometrías de referencia, donde cada punto de referencia es ponderado mediante una función “peso” que mide la similitud entre cada geometría de referencia y la geometría del punto en cuestión. Dentro de este conjunto, el método más conocido es el de Interpolación de Shepard Modificado (ISM), desarrollado por Collins *y col.*^{3,22} Ésta fue la metodología empleada en el presente trabajo de tesis y por lo tanto se le dedica una sección (Sección 4.2) para explicar sus fundamentos en detalle.

Por último, los métodos de cuasi-interpolación, no requieren que la SEP pase exactamente por los puntos de referencia, sino que se trata de minimizar el error global del ajuste. Bajo este formalismo, se destacan el método de Murrel, Varandas *y col.*,^{4, 6} el método PIP (acrónimo en inglés para *Permutation Invariant Polynomial*) desarrollado por Bowman *y col.*¹²⁻¹⁴ y el método de redes neuronales, “NN” (acrónimo en inglés para *Neural Networks*).¹⁵⁻¹⁸

Independientemente de la metodología empleada, una SEP ideal para un sistema molecular debe satisfacer las siguientes propiedades: (a) debe ser global, cubriendo todas las regiones del espacio de configuraciones accesibles en la dinámica; (b) debe ser invariante con respecto a la traslación y rotación total del sistema, como así también con respecto a la permutación de átomos idénticos en el sistema; (c) tiene que representar con un alto grado de fidelidad las geometrías incluidas en el conjunto de referencia; (e) su evaluación debe ser numéricamente eficiente.

El método ISM cumple con los requisitos expuestos anteriormente, a su vez, presenta otros rasgos atractivos tales como: la aproximación involucra sólo un par de parámetros, el método es de interpolación local por naturaleza, lo cual lo vuelve numéricamente eficiente, además la calidad de la SEP interpolada puede ser fácil y sistemáticamente mejorada añadiendo más geometrías al conjunto de referencia. En consecuencia, el

método ISM puede ser, en principio, configurado de forma tal de requerir un aporte mínimo por el usuario para que luego la computadora desarrolle un trabajo sistemático, tomando las decisiones necesarias para obtener la mejor SEP. Por estos motivos es que, en el presente trabajo de tesis, se eligió la metodología ISM para desarrollar un código capaz de obtener SEPs para sistemas poliatómicos.

4.2. Fundamentos Metodológicos

El objetivo de esta sección es explicar los fundamentos de la metodología ISM para la construcción de un código capaz de generar SEPs de sistemas poliatómicos. Por tal motivo se comienza con una breve descripción de las generalidades del método, luego la elección y generación del sistema de coordenadas a emplear en el proceso de interpolación. Por último, se dedica un apartado especial para explicar la metodología dinámica que se empleó con el objetivo de testear la SEP.

4.2.1. Método ISM: generalidades

El método de interpolación para la generación de SEPs globales (superficies que contemplan todos los grados de libertad) es bastante simple, en la figura 4.1 se representa gráficamente su funcionamiento. A partir de cálculos EE, se obtienen de manera directa, porciones de SEPs armónicas. Estas SEPs locales luego se combinan de forma tal de obtener una SEP global. Una muy buena descripción global puede lograrse si hay suficientes representaciones armónicas locales en puntos relevantes. De esta forma, la energía potencial “V”, puede ser escrita como

$$V(X) = \sum_i^M w_i(X; X_i) T_i(X; X_i) \quad (\text{Ec 4.8})$$

donde $w_i(X;X_i)$ es una función “peso” que mide cuan parecida es la geometría a la que se le desea calcular la energía electrónica con respecto a la geometría de referencia X_i . Por otro lado, $T_i(X;X_i)$ representa una expansión local armónica en torno a X_i , calculada a partir del valor de energía electrónica (E_i), el gradiente (\mathbf{g}_i) y el hessiano (\mathbf{H}_i), en función del desplazamiento Δ_i desde X_i .

$$T_i(X; X_i) = E_i + \mathbf{g}_i \Delta_i + \frac{1}{2} \Delta_i^T \mathbf{H}_i \Delta_i \tag{Ec (4.9)}$$

La función peso es básicamente determinada a partir de la distancia entre X y X_i . Una vez que el procedimiento de coleccionar las geometrías de los “M” puntos de referencia (indexados por la variable “i”) está definido, la SEP, $V(X)$, queda matemáticamente definida. La colección de puntos de referencia incluidos en la expansión 4.8 puede ser variada/aumentada con el fin de mejorar sistemáticamente la calidad de la SEP.

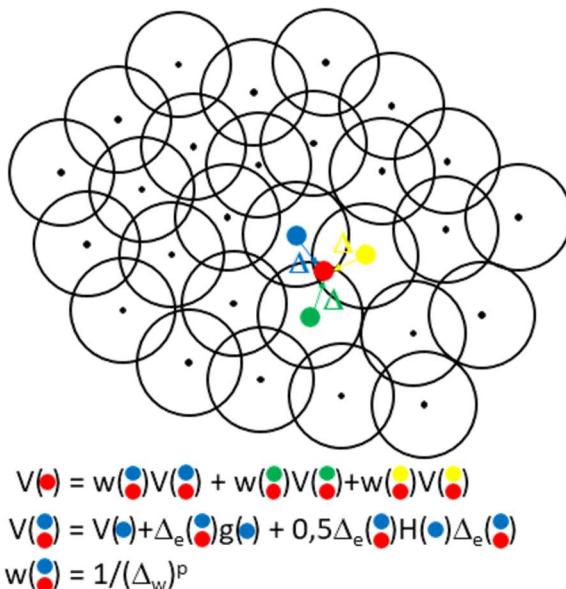


Figura 4.1: Ilustración esquemática del concepto de interpolación de energía potencial. Las superficies localmente armónicas (círculos) son generadas como expansiones de Taylor ($V(\cdot)$) a partir de los puntos de referencia (punto azul/verde/amarillo), que luego son sumadas para generar una representación de energía globalmente confiable en cualquier geometría arbitraria (representada por el punto rojo). La sumatoria se realiza mediante ISM con funciones peso que dependen de las distancias intermoleculares, w .

4.2.2. Sistema de coordenadas

Un factor crucial en la descripción de una SEP es la elección del sistema de coordenadas a emplear. Para ilustrar este punto, puede considerarse una molécula con “N” átomos, cuyas posiciones están indicadas en el vector $\mathbf{X} = (x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N)$. La SEP depende de la forma o geometría de la molécula, pero no de su posición u orientación en el espacio. Dado que 3 coordenadas son requeridas para indicar la posición del centro de masa de la molécula y otras tres para explicitar su orientación, surge que la SEP depende de $3N-6$ coordenadas, llamadas coordenadas internas. La pregunta relevante en este punto es ¿cuáles son las coordenadas internas más eficientes para expandir la SEP? Existen, en principio, diversos conjuntos que podrían ser utilizados. Tradicionalmente se han empleado longitudes de enlace, ángulos de enlace, ángulos diedros o alguna combinación de los mismos. Dado que el conjunto de distancias, ángulos y diedros a utilizar debe ser elegido por el experimentador, el uso de estas coordenadas internas no es automatizable.

Por otra parte, la teoría de grupo de funciones invariantes a la rotación demuestra que la SEP puede expresarse en función de las distancias interatómicas R_n , con $(n = 1, \dots, N(N-1)/2)$.^{23,24}

$$R_1 = \left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec 4.10})$$

De esta forma, R_1 es la distancia entre el átomo 1 y el 2, ...; $R_{N(N-1)/2}$ es la distancia entre el átomo N-1 y el átomo N.

El uso de todas las distancias interatómicas es ventajoso porque no requiere la toma de decisiones por parte del experimentador. En otras palabras, puede ser fácilmente automatizado. Sin embargo, para una molécula con más de cuatro átomos ocurre que el número de distancias es mayor que el número de coordenadas linealmente independientes ($N(N-1)/2 > 3N-6$). Esto parece sugerir que hay algunas R_n que son redundantes. La aparente paradoja puede ser resuelta entendiendo que el conjunto de distancias es localmente redundante pero no lo es en un sentido global. Para facilitar la interpretación de este

punto, en la figura 4.2 se ha incluido el ejemplo de una molécula de 5 átomos. En dicha figura, la molécula es representada bajo dos configuraciones (A y B), que difieren en la posición del átomo 5 el cual ha sido reflejado a través del plano que forman los átomos 1, 2 y 3. Para este sistema existen 10 R_n aunque sólo 9 son localmente independientes. 9 de las 10 distancias (mostradas por líneas negras en la figura 4.2) definen localmente la forma de la molécula, ya que no es posible modificar dicha forma sin alterar al menos una de las distancias R_1, \dots, R_9 . Sin embargo, los valores de R_1, \dots, R_9 son los mismos en ambos casos a pesar de que las configuraciones son diferentes. Esto demuestra que las coordenadas R_1, \dots, R_9 no proveen una descripción unívoca de la forma molecular. Es necesario conocer el valor de R_{10} para discernir si se trata de la configuración A o la B. Esto es una consecuencia de que el espacio de las coordenadas que definen la forma de una molécula no es rectilíneo o Euclideo, sino curvilíneo.³

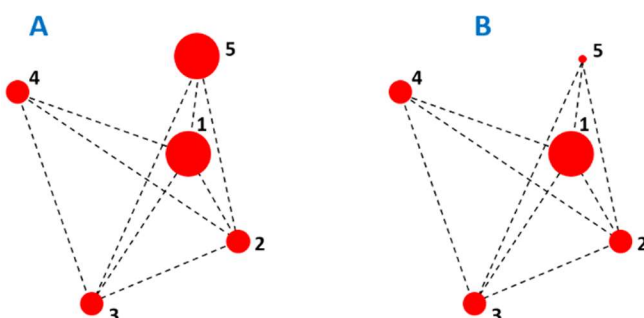


Figura 4.2: Dos geometrías diferentes de una molécula de 5 átomos, las cuales presentan los mismos valores para 9 de las 10 R_n . En consecuencia, presentan las mismas $3N-6$ coordenadas internas. Es necesario conocer el valor de la R_{10} para discernir si se trata de la configuración A o B. Esto demuestra que las R_n son redundantes a nivel local pero no a nivel global.

Por último, vale aclarar que en el desarrollo de SEPs, en lugar de utilizar distancias interatómicas, R_n , se utilizan sus inversas, Z_n ,

$$Z_n = \frac{1}{R_n} \tag{Ec 4.11}$$

Es evidente que todo lo discutido anteriormente sobre la redundancia o suficiencia de las R_n , vale también para las Z_n . La conveniencia del uso de las Z_n se origina en que la energía diverge a infinito cuando la distancia entre dos átomos tiende a cero. Usando las Z_n para describir la SEP, estas singularidades son evitadas ya que son desplazadas hacia valores infinitos de Z_n . La idea de utilizar distancias recíprocas en lugar de simples distancias fue introducida en el contexto del desarrollo de SEPs para moléculas diatómicas.^{25,26}

En el método ISM de Collins y *col.*²⁷ el potencial global es expandido como una suma ponderada de potenciales locales (Ec. 4.8) y cada uno de los potenciales locales (Ec. 4.9) son expresados usando un conjunto de $3N-6$ coordenadas locales linealmente independientes. Las $3N-6$ coordenadas locales son obtenidas a partir de las distancias interatómicas, utilizando una aproximación relacionada al uso de la inversa generalizada de la matriz \mathbf{G} de Wilson,²⁸ que fuera utilizada por Pulay y Fogarasi en su trabajo acerca de optimización de geometrías en coordenadas redundantes,²⁹ y por Truhlar y *col.* en su trabajo de dinámica de caminos de reacción.³⁰⁻³² Puesto que en este trabajo de tesis se siguió la aproximación de Collins y *col.*, y debido a que la deducción de muchas de las ecuaciones no ha sido presentada en los artículos citados, se dedican las siguientes líneas a brindar una descripción más detallada de la metodología.

La observación clave que permite obtener un conjunto de coordenadas internas locales “ ζ ”, en función de las recíprocas de las distancias, \mathbf{Z} , es que, en general, la matriz Jacobiana “ \mathbf{B} ” (la cual mapea entre coordenadas Cartesianas a las \mathbf{Z}), definida en la ecuación 4.12, tiene un rango igual a $3N-6$. Es decir, existen seis direcciones en el espacio \mathbf{R}^{3N} , las cuales no pueden ser descritas usando las recíprocas de las distancias. Estas direcciones corresponden a la traslación y la rotación de la molécula como un todo. En este punto vale destacar que, si la molécula es plana o colineal, \mathbf{B} tiene un rango mayor.

$$\mathbf{B}_{ij} = \frac{\partial z_i}{\partial x_j}, \quad i = 1, \dots, N(N-1) / 2; \quad j = 1, \dots, 3N \quad (\text{Ec 4.12})$$

Para obtener las $3N-6$ coordenadas locales independientes se realiza una descomposición de valores singulares (SVD, acrónimo en inglés para *Singular Value Decomposition*) de la matriz \mathbf{B} . Este procedimiento genera un conjunto de $3N-6$ vectores ortogonales, que son combinaciones lineales de las Z_i . Dichos vectores definen las coordenadas locales.

La operación SVD establece que una matriz \mathbf{B} $m \times n$ puede ser escrita como^{33,34}

$$\mathbf{B} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^T \quad (\text{Ec 4.13})$$

donde \mathbf{U} es una matriz unitaria $m \times m$, \mathbf{V} es una matriz unitaria $n \times n$ y $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal $m \times n$: $\mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{\text{Rango}(\mathbf{B})}, 0, 0, 0)$. Las columnas de la matriz \mathbf{U} son autovectores normalizados de $\mathbf{B}\mathbf{B}^T$, las filas de \mathbf{V}^T son autovectores normalizados de $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, mientras que los λ_i representan la raíz cuadrada positiva de los autovalores de $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$. El procedimiento SVD consiste en obtener las matrices \mathbf{U} , \mathbf{V} y $\mathbf{\Lambda}$, dada la matriz \mathbf{B} . En este trabajo, los valores singulares λ_i , como así también las filas de la matriz \mathbf{V} y las columnas de \mathbf{U} , correspondientes a cada λ_i , se obtienen ordenados de manera coherente, del mayor valor de λ_i , hacia el menor.

A partir de la definición de la matriz \mathbf{B} y de la Ec 4.13, se observa que un cambio en \mathbf{X} produce un cambio en \mathbf{Z} de acuerdo a la relación

$$\partial \mathbf{Z} = \mathbf{B} \partial \mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^T \partial \mathbf{X} \quad (\text{Ec 4.14})$$

definiendo

$$\boldsymbol{\zeta} = \mathbf{U}^T \mathbf{Z} \quad (\text{Ec 4.15})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{V}^T \mathbf{X} \quad (\text{Ec 4.16})$$

a partir de la Ec 4.13 puede escribirse entonces

$$\partial \zeta_i = \Lambda_{ij} \partial Y_j \quad (\text{Ec 4.17})$$

Puesto que \mathbf{V} es una matriz unitaria, $\mathbf{Y} = \mathbf{V}^T \mathbf{X}$, es un conjunto de coordenadas Cartesianas rotado con respecto al original, \mathbf{X} . En consecuencia, $\boldsymbol{\zeta} = \mathbf{U}^T \mathbf{Z}$ corresponde a un conjunto de $3N - 6$ coordenadas internas ($\zeta_1, \dots, \zeta_{3N-6}$), que proviene de una combinación lineal de las coordenadas $\{\mathbf{Z}\}$. Debido a las dimensiones de las matrices \mathbf{B} , \mathbf{U} y \mathbf{V} , hay sólo $3N - 6$ valores de Λ_{ii} distintos de cero. Este hecho es sólo una reflexión matemática de la realidad física subyacente, ya que sólo hay $3N - 6$ formas independientes de cambiar las coordenadas Cartesianas produciendo un cambio en la forma de la molécula (con el correspondiente cambio en las $\{\mathbf{Z}\}$). Vale destacar además que, cada configuración presenta una matriz \mathbf{B} distinta. Por lo tanto, a cada configuración le corresponde un conjunto de coordenadas locales internas diferentes.

Ya explicados los fundamentos de la operación de SVD, antes de continuar es conveniente introducir el concepto de fragmentos moleculares. Puesto que, así como las coordenadas \mathbf{Z} han demostrado ser superiores a las \mathbf{R} para la descripción de la SEP con expansiones locales de Taylor,²⁷ distinguir entre coordenadas locales intramoleculares e intermoleculares es similarmente ventajoso. Se ha encontrado que definir algunos de los componentes de $\boldsymbol{\zeta}$ como combinaciones lineales de las \mathbf{Z} , asociadas con fragmentos moleculares y el resto de las $\boldsymbol{\zeta}$ como combinaciones lineales de las \mathbf{Z} asociadas con distancias interfragmentos, produce expansiones de Taylor más exactas.³⁵

Un fragmento molecular puede ser definido en un sistema de N átomos, estableciendo que dos átomos están en el mismo fragmento si la distancia que los separa es menor a un cierto valor establecido. Un algoritmo simple para dividir N átomos en fragmentos, usando sólo sus coordenadas cartesianas, puede ser obtenido a partir del desarrollo mostrado en el Anexo A.4.1. En lo que sigue, queda implícito que este procedimiento ha sido realizado. Se supone entonces que hay " f " fragmentos con " n_i " átomos cada uno, donde $i = 1, \dots, f$. En el límite de una separación absoluta entre los fragmentos, cada uno de ellos se convierte en una molécula aislada con $3n_i - p_i$ grados de libertad internos, donde p_i puede tomar el valor 5 o 6 dependiendo de si el fragmento es lineal o no. Sin embargo, el número de grados de libertad internos de un fragmento no es alterado por sus interacciones con otros átomos

o moléculas. Por lo tanto, permitiendo que “ q ” denote el número de grados de libertad interfragmento, se arriba a la fórmula,

$$3N - 6 = q + \sum_{i=1}^f 3n_i - p_i \quad (\text{Ec 4.18})$$

La cual presenta la solución general

$$q = \sum_{i=1}^f p_i - 6 \quad (\text{Ec 4.19})$$

Para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{OH}$ por ejemplo, los fragmentos de interés son $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ donde los respectivos valores de q son 5, 6 y 6.

Para una configuración, \mathbf{X}_0 , la cual tiene m_{int} distancias intrafragmento y m_{ext} distancias interfragmento, la matriz \mathbf{B} puede ser redefinida a partir de dos matrices de dimensiones $N(N-1)/2 \times 3N$, \mathbf{B}^{int} y \mathbf{B}^{ext} en \mathbf{X}_0 de la siguiente manera:

$$(\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{int}})_{ij} = \begin{cases} \left. \frac{\partial Z_i}{\partial X_j} \right|_{X=\mathbf{X}_0} & \text{si } Z_i \text{ se encuentra dentro de un fragmento} \\ 0, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (\text{Ec 4.20})$$

$$(\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{ext}})_{ij} = \begin{cases} \left. \frac{\partial Z_i}{\partial X_j} \right|_{X=\mathbf{X}_0} & \text{si } Z_i \text{ se encuentra entre fragmentos} \\ 0, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (\text{Ec 4.21})$$

Vale destacar que el orden de los índices no es estándar y que la matriz $\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{int}}$ es diagonal por bloques, con f bloques, uno por cada fragmento. Además, en general, $\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{int}}$ tendrá un rango de $3N - 6 - q$ y $\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{ext}}$ un rango igual a q .

A partir de lo mencionado anteriormente, se considera entonces la operación SVD sobre la matriz $\mathbf{B}_{\mathbf{X}_0}^{\text{int}}$

$$\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{int}} = \mathbf{U}^{\text{int}} \mathbf{\Lambda}^{\text{int}} (\mathbf{V}^{\text{int}})^{\text{T}} \quad (\text{Ec 4.22})$$

Las $3N - 6 - q$ columnas de \mathbf{U}^{int} correspondientes a los valores singulares distintos de cero, identifican las combinaciones lineales de las recíprocas de las distancias intrafragmento, cuyas variaciones infinitesimales corresponden a pequeños cambios en las coordenadas Cartesianas alrededor de \mathbf{x}_0 . Así, este procedimiento genera las coordenadas internas deseadas.

Por otro lado, se puede generar la matriz $\tilde{\mathbf{V}}^{\text{int}}$, de dimensiones $3N \times (q+6)$ cuyas columnas son aquellas columnas de \mathbf{V}^{int} que corresponden a valores singulares iguales a cero. Estas columnas proveen una base ortonormal para (y por lo tanto identifican) el subespacio de \mathbf{R}^{3N} , de dimensión $q+6$, que es ortogonal a las coordenadas locales que modifican las distancias interfragmento. Claramente, las coordenadas locales que describen movimientos interfragmento deben pertenecer a dicho subespacio. A fin de obtener coordenadas interfragmento no redundantes, que sean ortogonales a las coordenadas intrafragmento, se calcula la SVD del producto matricial $\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{ext}} \tilde{\mathbf{V}}^{\text{int}}$, en lugar de $\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{ext}}$.

$$\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{ext}} \tilde{\mathbf{V}}^{\text{int}} = \mathbf{U}^{\text{ext}} \mathbf{\Lambda}^{\text{ext}} (\mathbf{V}^{\text{ext}})^{\text{T}} \quad (\text{Ec 4.23})$$

En este caso las columnas de \mathbf{U}^{ext} son los vectores singulares que se corresponden a los valores singulares distintos de cero, los cuales identifican las combinaciones lineales no redundantes de las recíprocas de las distancias interfragmentos. El número total de valores singulares distintos de cero en $\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{int}}$ y $\mathbf{B}_{\mathbf{x}_0}^{\text{ext}} \tilde{\mathbf{V}}^{\text{int}}$ debe ser $3N - 6$.

Finalmente se define la matriz $\tilde{\mathbf{U}}$ de dimensiones $N(N-1)/2 \times 3N - 6$ por:

$$\tilde{\mathbf{U}}_{ij} \begin{cases} \tilde{\mathbf{U}}_{ij}^{\text{int}}, & j=1, \dots, 3N-6-q \\ \tilde{\mathbf{U}}_{ik}^{\text{ext}}, & k=1, \dots, q; j=3N-6-q+k \end{cases} \quad (\text{Ec 4.24})$$

y a partir de ella pueden definirse las coordenadas internas locales adaptadas a los fragmentos de la configuración \mathbf{X}_0 con la siguiente expresión matricial:

$$\zeta^{\mathbf{X}_0}(\mathbf{X}) = \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{Z} \quad \text{Ec (4.25)}$$

Las $\zeta^{\mathbf{X}_0}(\mathbf{X})$ son un conjunto de $3N-6$ coordenadas internas locales, linealmente independientes, para configuraciones geométricas \mathbf{Z} , suficientemente cercanas a $\mathbf{Z}_0 = \mathbf{Z}(\mathbf{X}_0)$. El procedimiento aquí descrito es aplicado a cada geometría de referencia.

Ha sido demostrado que la elección de otro tipo de coordenadas, tales como, coordenadas de valencia,³⁶ modos normales³⁷ y funciones de coordenadas de valencia,^{38,39} que requieren para su definición un mayor grado de intuición química, resultan en interpolaciones que necesitan un menor número de geometrías de referencia para una correcta descripción de la SEP.⁴⁰ Sin embargo, el conjunto de coordenadas $\{\mathbf{Z}\}$ ha sido el más utilizado debido, fundamentalmente, a que su obtención puede ser fácilmente automatizada y programada de forma eficiente.

4.2.3. Expresión del gradiente y hessiano

El método ISM requiere conocer, para cada geometría de referencia, el gradiente y el hessiano en las coordenadas internas locales (∇_{ζ} y \mathbf{H}_{ζ}). Por otra parte, los programas para cálculos EE proveen, generalmente, el gradiente y el hessiano en coordenadas Cartesianas, ($\nabla_{\mathbf{x}}$ y $\mathbf{H}_{\mathbf{x}}$). Por lo tanto, para poder implementar el algoritmo de interpolación es necesario contar con las ecuaciones de transformación entre ∇_{ζ} y \mathbf{H}_{ζ} , y, $\nabla_{\mathbf{x}}$ y $\mathbf{H}_{\mathbf{x}}$. La deducción de dichas ecuaciones fue realizada en el presente trabajo de tesis y es presentada en el Anexo A.4.2. A continuación, se presenta la ecuación de transformación de $\nabla_{\mathbf{x}}$ a ∇_{ζ} (ecuación 4.26), seguida de la ecuación de transformación de $\mathbf{H}_{\mathbf{x}}$ a \mathbf{H}_{ζ} (ecuación 4.27), ambas escritas en forma matricial.

$$\nabla_{\zeta} = \mathbf{S}\nabla_{\mathbf{x}} \quad \text{Ec (4.26)}$$

$$\mathbf{H}_{\zeta} = \mathbf{S}(\mathbf{H}_{\mathbf{x}} - \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \nabla_{\mathbf{z}}) \mathbf{S}^T \quad \text{Ec (4.27)}$$

con

$$\mathbf{S} = (\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \mathbf{U})^{-1} \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \quad (\text{Ec 4.28})$$

Una vez obtenidos los gradientes y hessianos de los cálculos EE, a partir de las ecuaciones 4.26 y 4.27, éstos son transformados a coordenadas internas locales (ζ), definidas de acuerdo a la ecuación 4.25. Las ecuaciones de transformación 4.26 y 4.27 pueden ser resueltas siempre, unívocamente, excepto en dos situaciones. Una de ellas es cuando se tiene una molécula lineal, ya que ningún conjunto completo de $3N - 6$ coordenadas internas puede ser definido. Para este caso en particular, ha sido informado un método para construir SEPs en términos de coordenadas Cartesianas.⁴¹ La otra situación problemática es cuando se trata de una molécula plana, en este caso las distancias interatómicas (y por lo tanto sus recíprocas, \mathbf{Z}) no son capaces de proveer un conjunto completo de coordenadas internas, debido a que no pueden describir modos vibracionales fuera del plano de la molécula. El problema que surge en esta situación es que algunos de los $3N - 6$ valores singulares distintos de cero, pueden ser muy cercanos a cero. Esto hace que las inversiones de matrices requeridas para obtener las ecuaciones sean numéricamente inestables. Estos problemas son fácilmente evitables eligiendo las geometrías de referencia de manera tal que no correspondan a configuraciones planas.

4.2.4. Función peso “ w_i ”

Las funciones peso miden la similitud entre la geometría a la cual se le quiere calcular la energía y las geometrías de referencia. Por lo tanto, la definición de estas funciones requiere alguna medida de la “distancia” entre pares de geometrías. Esta distancia no puede ser calculada utilizando la norma $\|\zeta - \zeta(i)\|$ porque la definición de las coordenadas

internas varía de un punto de referencia al otro. Una elección de coordenadas simple que ha resultado adecuada para expresar las w_i , es mediante las $N(N-1)/2$ coordenadas $\{\mathbf{Z}\}$.

$$\|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}(i)\| = \left\{ \sum_{n=1}^{N(N-1)/2} [Z_n - Z_n(i)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec (4.29)}$$

Los pesos en la ecuación 4.8, son tomados como función de las distancias definidas por la ecuación 4.29 y además deben estar normalizados

$$\sum_{i=1}^{N^{\circ} \text{ptos ref.}} w_i = 1 \quad \text{Ec (4.30)}$$

La normalización es fácilmente asegurada si se escribe la función peso en términos de una función primitiva v_i :

$$w_i = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^{N^{\circ} \text{ptos ref.}} v_j} \quad \text{Ec (4.31)}$$

Ha sido demostrado que la ecuación 4.8 es una interpolación de series de Taylor hasta derivadas de orden “n” si:²⁷

$$v_i \propto \|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i\|^{-(n+1)} \text{ cuando } \|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i\| \rightarrow \infty \quad \text{Ec (4.32)}$$

Esto significa que el valor de $V(\mathbf{Z})$ y sus derivadas hasta orden “n”, acuerdan con los correspondientes valores de T_i cuando $\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{Z}_i$, si la función peso primitiva, v_i , diverge con una rapidez igual a $\|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i\|^{-(n+1)}$. Además, ha sido demostrado que la ecuación 4.8 se vuelve exacta si el número de puntos de referencia (N° ptos. Ref.) $\rightarrow \infty$, si

$$v_i \propto \|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i\|^{-p}, \quad p > 3N - 3, \text{ cuando } \|\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i\| \rightarrow \infty \quad \text{Ec (4.33)}$$

Un rápido decaimiento de la función peso a grandes distancias asegura que los puntos de referencia, \mathbf{Z}_i , con configuraciones muy diferentes de la dada por \mathbf{Z} , no contribuyan de manera significativa en la ecuación 4.8.

La implementación más sencilla para la función peso resulta entonces

$$v_i = \|\mathbf{z} - \mathbf{z}_i\|^{-p}, p > 3N - 3 \quad \text{Ec (4.34)}$$

De esta manera se obtiene:

$$w_i = \frac{\|z(\zeta) - z(\zeta_i)\|^{-p}}{\sum_j \|z(\zeta_j) - z(\zeta_i)\|^{-p}} \quad \text{Ec (4.35)}$$

4.2.5. Desarrollo de un código para calcular SEPs por el método ISM

La metodología expuesta en las secciones precedentes fue implementada en un programa escrito en FORTRAN95. El mismo lee la energía, el gradiente y el hessiano de cada estructura de referencia, expresados en coordenadas cartesianas y los transforma a coordenadas internas locales, mediante los procedimientos descritos en las secciones 4.2.2 y 4.2.3. Luego, con esta información, el programa calcula la energía de cualquier otra estructura requerida por el usuario, utilizando la interpolación propuesta en el método ISM.

El programa desarrollado fue evaluado construyendo SEPs para el sistema reactivo



La elección de este sistema se debe a que el mismo es un sistema de referencia para las llamadas “reacciones poliatómicas” ($n > 4$) y a que nuestro grupo cuenta con un código, escrito en FORTRAN77, que provee una SEP para cualquier configuración nuclear de este sistema. Este código fue desarrollado por Jordan y Gilbert.⁴² La SEP generada con el mismo, SEP-JG, presenta una serie de deficiencias que están bien documentadas. Por ejemplo, no es simétrica con respecto a la permutación de todos los hidrógenos y subestima la barrera para la reacción. Sin embargo, estas limitaciones no afectan nuestro objetivo que consiste

en evaluar la capacidad del programa que utiliza el método ISM, de generar SEPs a partir unos pocos puntos de referencia.

El procedimiento de evaluación consistió, básicamente, en calcular las energías, gradientes y hessianos para diferentes conjuntos de puntos de referencia usando la SEP-JG. Luego, con estos datos, nuestro programa generó diversas SEPs usando el método ISM (SEPs-ISM). La calidad de las SEPs-ISM fue evaluada comparando las energías obtenidas con el programa desarrollado, contra aquellas calculadas con la SEP-JG. Idealmente, las energías generadas con el código desarrollado en este trabajo deberían reproducir las calculadas con la SEP-JG. La comparación abarcó un conjunto de configuraciones que serán llamadas “configuraciones de prueba”. Estas fueron seleccionadas al azar desde las regiones más relevantes del espacio configuracional, de acuerdo a lo que se explica en cada caso. En resumen, la evaluación consistió en analizar en qué medida el programa de interpolación es capaz de reproducir la SEP-JG.

La figura 4.3 muestra como varía el error de las SEPs-ISM al incrementar el número de geometrías de referencia (n). Para construir esta figura se utilizaron 550 geometrías de prueba. Lo que se representa en la figura es el error porcentual en la energía de la SEP-ISM, promediado sobre todo el conjunto de estructuras de prueba (notar que la escala en el eje del error porcentual promedio es logarítmica).

La figura 4.3 muestra que el error relativo promedio del ajuste decae rápidamente con n , para valores chicos de n . Luego el decaimiento se vuelve más y más lento. Finalmente, a partir de un $n = 42$, el error se vuelve constante. Como es de esperar, se encontró que la calidad de la SEP depende fuertemente de n . Además, la velocidad de convergencia en la descripción de la SEP, con respecto al número de geometrías de referencia, varía de acuerdo a la estrategia utilizada para seleccionar las mismas. Para obtener una convergencia relativamente rápida es necesario que las geometrías de referencia estén repartidas en el mismo espacio configuracional que muestrearán las geometrías de prueba. En este sentido, a partir de la figura 4.3 se observa que el error en el valor de energía, establecido por la SEP interpolada es menor al 0,01 % para un conjunto con 42 geometrías

de referencia, a pesar de que estas no expandan completamente el espacio configuracional muestreado por las geometrías de prueba.

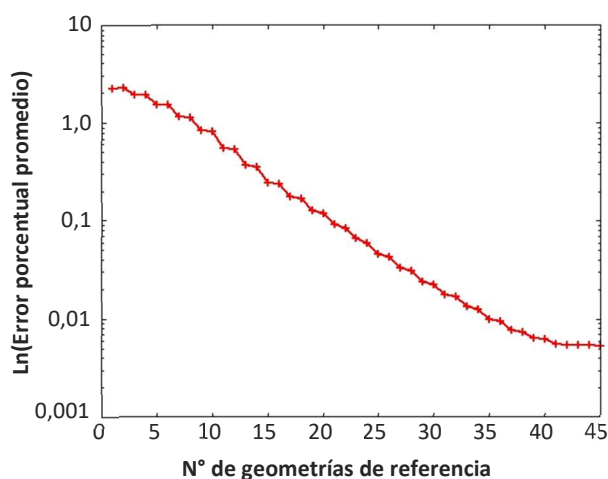


Figura 4.3: $\text{Ln}(\text{error relativo porcentual})$ en función del número de geometrías de referencia de la SEP interpolada. Para este caso se utilizó un conjunto de 550 geometrías de prueba.

La figura 4.4 muestra la correlación entre el error en la energía de una SEP, calculada a partir de una única geometría de referencia, y el cambio promedio en las distancias interatómicas entre la geometría de referencia y la de prueba. Para realizar el gráfico se utilizaron 5000 geometrías de prueba. La geometría de referencia seleccionada fue la correspondiente al estado de transición de la reacción. Como se puede observar, para geometrías cuyas distancias difieren en promedio, hasta un 50% con respecto a las del punto de referencia, el error en la estimación de la energía es menor al 3%.

Estos resultados muestran la potencialidad de la metodología ISM en la generación de SEPs eficientes para sistemas poliatómicos. En este sentido, las eficientes prestaciones de esta metodología han sido observadas en el cálculo de $k(T)$ para la reacción $\text{H} + \text{CH}_4$, para el que se obtuvieron valores convergidos de $k(T)$ utilizando SEPs interpoladas con 62 y 95 geometrías de referencia (el primer caso utilizando como valor verdadero a la SEP-JG y el segundo cálculos de primeros principios).^{58,59} Vale destacar que para este tipo de simulación se requiere una descripción adecuada de la SEP sólo en la región del estado de transición de la reacción, y una correcta caracterización de la diferencia energética entre el

estado de transición y los reactantes. Pero para estudios de dinámica de reacción más detallados, como por ejemplo el cálculo de secciones eficaces diferenciales, se requiere un conocimiento de la SEP global (y no sólo en una región) con un alto nivel de detalle, por lo que un gran número de geometrías de referencia es requerido.

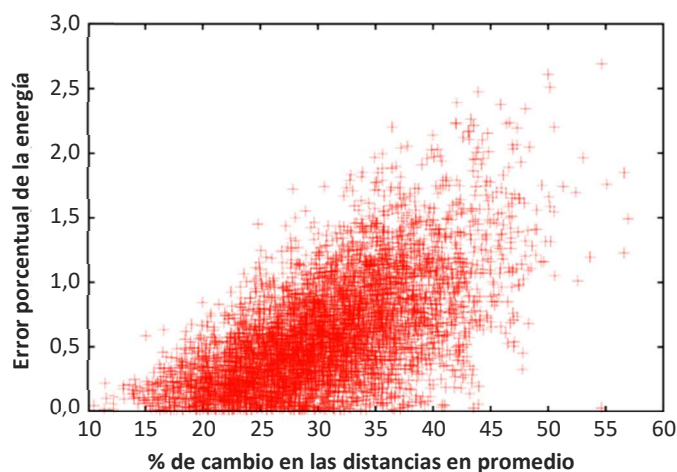


Figura 4.4: Error relativo porcentual promedio de la energía en función del promedio porcentual en el cambio en las distancias para el sistema $\text{CH}_4 + \text{H}$. En este caso se utilizó la SEP-JG para obtener los valores tomados como verdaderos (en lugar de utilizar métodos de EE). Se evaluaron 5000 geometrías de prueba en una SEP interpolada construida por sólo una geometría de referencia.

Por último, en la figura 4.5 se muestra un gráfico bidimensional de la SEP construida con 42 geometrías de referencia (SEP-ISM). El gráfico fue realizado en coordenadas hipersféricas, que son habitualmente empleadas en estudios de sistemas reactivos. Las dos dimensiones utilizadas son el hiperradio (ρ) y el hiperángulo (δ), obtenidos a partir de los vectores de Jacobi (\vec{r} y \vec{R}). En el Anexo A.4.2 se muestra como realizar la transformación desde coordenadas cartesianas a hipersféricas para el sistema $\text{CH}_4 + \text{H}$. Es importante destacar que sistema $\text{CH}_4 + \text{H}$ tiene 12 grados de libertad internos. Para lograr una representación bidimensional, los 10 grados de libertad restantes fueron optimizados. El cálculo de esta SEP requirió un conjunto de 4300 geometrías de prueba.

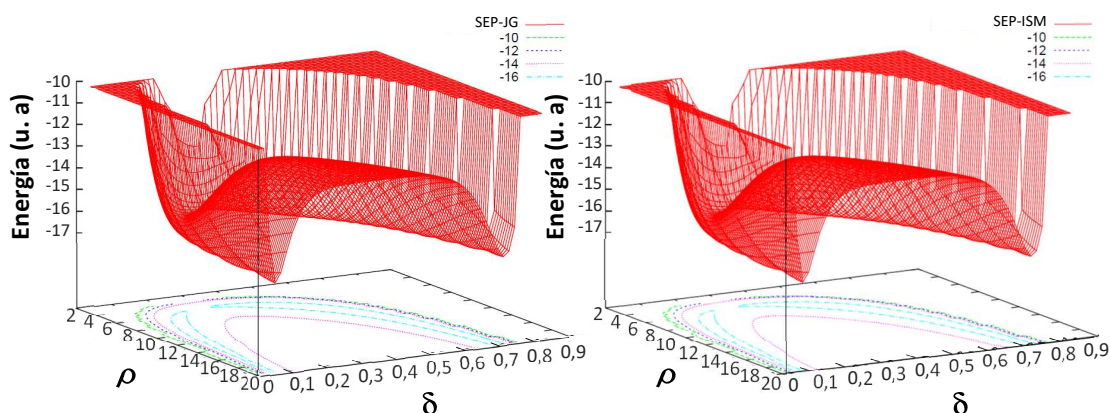


Figura 4.5: SEP-2D para el sistema $\text{CH}_4 + \text{H}$ obtenida por interpolación (derecha), comparada con la SEP-JG-2D (izquierda), ambas en coordenadas hiperstésicas. Las energías se encuentran en unidades atómicas. En este caso se usó un conjunto de 4300 geometrías de prueba.

A partir de la figura 4.5 puede observarse el muy buen acuerdo entre la SEP-ISM y la SEP-JG-2D (tomada como la SEP exacta), en las zonas relevantes de la misma. Es decir, la zona del estado de transición correspondiente a la reacción y de los pozos de energía correspondientes a los complejos pre y pos reacción.

4.2.6. La vibración del radical OH en el complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$

El efecto de la formación del complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ sobre la vibración del radical OH fue estudiado teóricamente. Para ello se desarrolló una SEP para del sistema usando el método ISM y se llevaron a cabo cálculos cuánticos con modelos de dimensionalidad reducida (DR). A continuación se describen los detalles de los modelos (DR) utilizados y de la SEP generada.

4.2.6.1. Modelos DR

El primer paso para la obtención de los modelos DR es considerar el sistema como pseudotetra-atómico (A-B + C-D). Para ello, el CH₃OH es tomado como una diatómica A-B en donde A es el grupo -OH y B es el grupo -CH₃. La energía cinética de este modelo está dada por:

$$\hat{K} = \hat{K}_z + \hat{K}_R + \hat{K}_r \quad (\text{Ec 4.36})$$

donde, \vec{z} es el vector que va desde de A hasta B, \vec{r} es el vector que va desde C hasta D, y \vec{R} es el vector que va desde el centro de masas (CM) de AB al CM de CD. (Ver figura 4.6). Cada uno de los operadores energía cinética es de la forma:

$$\hat{K}_\alpha = \frac{-1}{2\mu_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\hat{j}_\alpha^2}{2\mu_\alpha \alpha^2} \quad (\text{Ec 4.37})$$

donde $\alpha = z, r$ o R es el módulo del vector correspondiente, \hat{j}_α el momento angular asociado y μ_α su masa reducida. Vale destacar el hecho de que se utilizan unidades atómicas tal que $\hbar = 1$. Las fórmulas para las masas reducidas están dadas en el anexo A.4.4.

Ahora se introducen las aproximaciones del modelo RBA (por “*Rotating Bond Approximation*”), diseñado por Clary, para tratar reacciones de cuatro átomos. Estas consisten en: 1) suponer que z es constante; por lo que desaparece el término que contiene las derivadas en z ; 2) suponer que la orientación del vector r respecto de R no cambia (o sea los vectores rotan conjuntamente). Además, al igual que en el modelo RBA, en este trabajo se realizó la suposición que estos vectores están alienados. Por lo tanto, un mismo operador momento angular describe las dos rotaciones. De esta manera el operador energía cinética es:

$$\hat{K} = \frac{-1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{-1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2 + 2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}_z^2}{2\mu_z z^2} \quad (\text{Ec 4.38})$$

Debido a que el interés está sólo en las vibraciones del complejo y no en su rotación, se considera que el momento angular total es cero, con lo que se obtiene:

$$\hat{K} = \frac{-1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{r \partial r^2} r - \frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{R \partial R^2} R + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_r r^2 + 2\mu_R R^2 + 2\mu_z z^2} \quad (\text{Ec 4.39})$$

Finalmente, se escala la función de onda dividiéndola por rR . De esta manera, el elemento de volumen para estas coordenadas es $\partial r \partial R$ en lugar de ser $r^2 \partial r R^2 \partial R$. Por lo que, la energía cinética a tratar es:

$$\hat{K} = \frac{-1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_r r^2 + 2\mu_R R^2 + 2\mu_z z^2} \quad (\text{Ec 4.40})$$

donde el operador \hat{J}^2 tiene su forma habitual

$$\hat{J}^2 = \frac{-1}{\text{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{sen}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\text{sen}(\theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{Ec 4.41})$$

El significado de todas las variables consideradas se muestra en la figura 4.6.

El operador \hat{K} , presentado en la ecuación 4.40, tiene cuatro grados de libertad. Si bien este número es muy inferior a la cantidad de grados de libertad del sistema tratado, es un valor relativamente grande para un tratamiento cuántico por los métodos estándar. Sin duda, la consideración de todos estos grados de libertad es interesante, ya que permitiría caracterizar los modos vibracionales inter-fragmento más relevantes del complejo. Sin embargo, en este trabajo de tesis el objetivo se centró en analizar cómo la formación del complejo con el CH_3OH afecta al movimiento de estiramiento del radical OH (OH-Pte-H). Se deja planteado como perspectivas para estudios posteriores, el análisis de los modos inter-fragmento, ya sea usando métodos cuánticos más sofisticados o mecánica clásica.

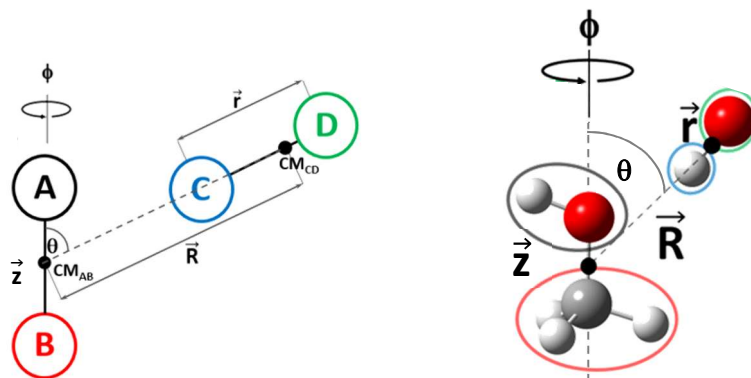


Figura 4.6: Izquierda: representación esquemática de las coordenadas de Jacobi en un modelo DR para un sistema molecular de 4 átomos A-B + C-D. Derecha: adaptación de la representación anterior al sistema OH...CH₃OH.

La aproximación pragmática que se adoptó frente al problema planteado fue hacer cálculos con dos modelos cuánticos diferentes, evaluar la frecuencia de la vibración del OH en ambos modelos y compararlas entre sí, como así también compararlas con el simple modelo 1D cuyo único grado de libertad es la distancia del enlace OH. Uno de los modelos 2D utilizados contiene las coordenadas r y R y su Hamiltoniano es

$$\hat{H}_{rR} = \frac{-1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V^{\text{eff}}(r, R) \quad (\text{Ec 4.42})$$

donde $V^{\text{eff}}(r, R)$, es un potencial efectivo para los movimientos considerados, que se obtiene al fijar el resto de los grados de libertad a sus posiciones de equilibrio para el complejo con simetría C_s . De acuerdo con la figura 4.6 eso corresponde a fijar φ en 0° y θ en 42° . El otro modelo 2D analizado incluye las variables r y φ , su Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{r\varphi} = \frac{-1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{2I(r, R, z)\text{sen}(\theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V^{\text{eff}}(r, \varphi) \quad (\text{Ec 4.43})$$

donde $I(r, R, z) = \mu_r r^2 + \mu_r R^2 + \mu_z z^2$, mientras que $V^{\text{eff}}(r, \varphi)$ es un potencial efectivo que se obtiene al fijar R en 3,282 Å y θ en 42°.

4.2.6.2. SEP para el complejo OH...CH₃OH

Para estudiar los niveles vibracionales del radical OH en el complejo OH...CH₃OH, se desarrolló una SEP del complejo utilizando el método ISM comentado en las secciones precedentes. La SEP desarrollada considera todos los grados de libertad del sistema y toma como entrada las coordenadas cartesianas de los 8 átomos del sistema. Por ende, para poder utilizarla con los modelos de DR recién descritos, se desarrollaron interfases que transforman las coordenadas internas consideradas por los modelos DR en coordenadas cartesianas, teniendo como dato complementario los valores a los que se fijaron el resto de las coordenadas internas.

Por otra parte, se considera importante comentar que todo el procedimiento para la obtención de SEPs ha sido automatizado mediante la implementación de un paquete de *scripts* escritos en BASH, AWK y programas FORTRAN. Se espera que este paquete sea de utilidad en futuros estudios teóricos de sistemas reactivos. A continuación, se describe brevemente como funciona este paquete de programas para luego terminar con los detalles de la creación de una SEP para el complejo OH...CH₃OH.

El primer paso para la obtención de una SEP consiste en definir las geometrías de referencia. De acuerdo a lo dispuesto en el código desarrollado, las mismas pueden indicarse de maneras alternativas. Lo más simple es cargar un archivo de coordenadas Cartesianas con las geometrías elegidas por el usuario. Otra posibilidad es obtener geometrías de manera aleatoria, tomando como punto de partida una configuración en formato matriz-Z dada por el usuario. Las geometrías alternativas se generan modificando en proporciones aleatorias las coordenadas de dicha matriz-Z. Para el caso de SEPs de

sistemas reactivos, las geometrías de referencia pueden leerse de la salida de un cálculo de “coordenada intrínseca de reacción” (IRC) realizado con el programa Gaussian.

Una vez generadas las geometrías de referencia, el código prepara los archivos de entrada de Gaussian09 para cada geometría. Estos archivos le indican a Gaussian que calcule la energía electrónica, el gradiente y el hessiano para la configuración dada. El nivel de teoría a utilizar debe ser especificado por el usuario. Las energías, gradientes y hessianos generados por GAUSSIAN son guardados para su uso posterior. Como se discutió en las secciones precedentes, el gradiente y el hessiano están dados en coordenadas Cartesianas.

Luego de obtener todos los datos de EE necesarios para las geometrías de referencia, estos deben ser transformados desde coordenadas cartesianas a coordenadas internas locales, utilizando las ecuaciones presentadas en las secciones 4.2.2. y 4.2.3. Esta información es almacenada en diferentes archivos para su uso posterior. Es importante notar que estos archivos contienen toda la información requerida para el cálculo de la energía electrónica de configuraciones arbitrarias. La exactitud de la SEP generada depende de las decisiones tomadas hasta llegar a este resultado. Estas decisiones son: definir cuantos puntos de referencia habrán de usarse, en qué geometrías y con qué nivel de teoría habrán de realizarse los cálculos de EE. Una vez que se ha generado esta información, el desarrollo de la SEP ha concluido. Solo hace falta un programa o subrutina que lea todos los datos acumulados y realice la interpolación de la ecuación 4.8, a fin de generar la energía electrónica interpolada en configuraciones arbitrarias. En el paquete desarrollado, un código escrito en FORTRAN95 lee las coordenadas, energías, gradientes y hessianos de las geometrías de referencia, expresados en coordenadas locales internas. Luego, utilizando la información leída, una subrutina genera la energía de cualquier configuración dada, haciendo la interpolación en polinomios de Taylor. El correcto funcionamiento de este último código fue evaluado generando la SEP para el sistema $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ como se describió en la sección 4.2.5.

Para el sistema $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ se construyó una serie de SEPs a partir de distintos conjuntos de geometrías de referencia. En todos los casos, los cálculos de EE fueron

realizados al nivel de teoría uMP2/aug-cc-pVDZ. Las geometrías de referencia fueron generadas a partir de la geometría optimizada del complejo en la simetría C_s , construyendo grillas de diferente densidad en las variables R , r , θ y φ . Los valores para las coordenadas restantes se dejaron fijos. Los intervalos para cada variable fueron: $[0,85 \text{ \AA} - 1,3 \text{ \AA}]$ para r , $[1,55 \text{ \AA} - 2,15 \text{ \AA}]$ para R , $[20^\circ - 75^\circ]$ para θ y $[0^\circ - 360^\circ]$ para φ . Es importante destacar que, si bien la SEP contempla todas las dimensiones del sistema (full-D), debido a que los datos de referencia se tomaron sólo en un entorno de la estructura de equilibrio del complejo, la SEP generada puede describir con rigurosidad únicamente este complejo y no otras regiones interesantes del sistema como la región asintótica de los reactivos, la de productos o el estado de transición de la reacción.

4.2.6.3. Cálculos cuánticos

Para obtener los niveles vibracionales del OH, se diagonalizaron los Hamiltonianos 2D de las ecuaciones 4.42 y 4.43, así como también el Hamiltoniano 1D que sólo contempla la variable “ r ”. Para ello, los Hamiltonianos fueron representados en una base de funciones DVR (por “*Discrete Variable Representation*”). Las funciones DVR tienen como principal característica la de ser localizadas en el espacio de coordenadas. Por este motivo la representación del operador energía potencial en esta base es diagonal. Por ejemplo, para el caso de una coordenada X , cuyo conjunto de funciones localizadas DVR es $\{X_i\}$ se cumple:

$$V_{ij} = \langle X_i | V(X) | X_j \rangle = V(X_i) \delta_{ij} \quad (\text{Ec 4.44})$$

A su vez, las funciones DVR se obtienen diagonalizando una representación del operador coordenada en una base conveniente. Siguiendo con el ejemplo unidimensional, lo que se debe diagonalizar es la matriz:

$$X_{ij} = \langle \xi_i(X) | X | \xi_j(X) \rangle \quad (\text{Ec 4.45})$$

Esta diagonalización, provee las autofunciones de \hat{X} en la base de las $\xi_i(X)$ (también llamada base primitiva). En los cálculos del presente trabajo, se usó como base primitiva las funciones de la partícula en la caja. Dado que estas funciones son autofunciones del operador “derivada segunda”, la representación del operador energía cinética se simplifica y hasta puede obtenerse de manera analítica. Finalmente, una vez que se ha calculado la representación de los operadores energía cinética y energía potencial en la base elegida, estos se combinan para formar la representación del Hamiltoniano. La diagonalización de la matriz resultante provee las autofunciones, que son las columnas de la matriz que diagonaliza H, y los autovalores. Todos estos cálculos fueron realizados con programas escritos en FORTAN, desarrollados para esta tesis. Las diagonalizaciones fueron realizadas con la subrutina F02ABF del paquete NAG-15.

Para los cálculos con el Hamiltoniano \hat{H}_{rR} (ecuación 4.42), la caja para la variable R fue construida desde 2 Å hasta 7 Å y la de r desde 0,75 Å hasta 1,47 Å. Por otra parte, para los cálculos con el Hamiltoniano $\hat{H}_{r\varphi}$ (ecuación 4.43) la caja de la variable r se mantuvo igual que para el caso anterior, mientras que la caja para φ se configuró desde 0° hasta 360°. En cada caso, el número de funciones de las bases primitivas se fue incrementando hasta lograr convergencia en el valor de la diferencia de energía (ΔE) entre el estado fundamental y el primer excitado del estiramiento del OH. Para los dos modelos 2D utilizados, el estiramiento en r es el modo de mayor energía mientras que los movimientos en R o φ son de baja energía. Por este motivo, el primer estado excitado del OH no es el modo que le sigue al fundamental. Para determinar cuál es el primer estado excitado del OH y así poder calcular el valor del *cuanto* de energía correspondiente, se graficó la función de onda 2D. De esta manera, el primer estado excitado corresponde al primer estado que tiene un nodo en la caja en r.

4.3. Resultados

Con los modelos 2D presentados en la sección 4.2.6.1 se calculó la energía de la excitación vibracional del radical OH. Como se explicó en las secciones precedentes, para obtener estos resultados se incrementó la densidad de puntos DVR de cada una de las variables consideradas hasta comprobar que el cálculo cuántico estaba convergido. La exactitud de los resultados obtenidos queda entonces limitada por la exactitud de la SEP. Por este motivo, se analizó como variaba la frecuencia calculada teóricamente al aumentar el número de puntos de referencia usados para generar la SEP. En la figura 4.7, se presenta un gráfico del error relativo porcentual de esta frecuencia, tomando como valor exacto el determinado experimentalmente en este trabajo de tesis (3445 cm^{-1} , sección 3.5.1.2). La figura muestra que, con una SEP construida a partir de 27 geometrías de referencia, ambos modelos convergen al valor de frecuencia determinado experimentalmente.

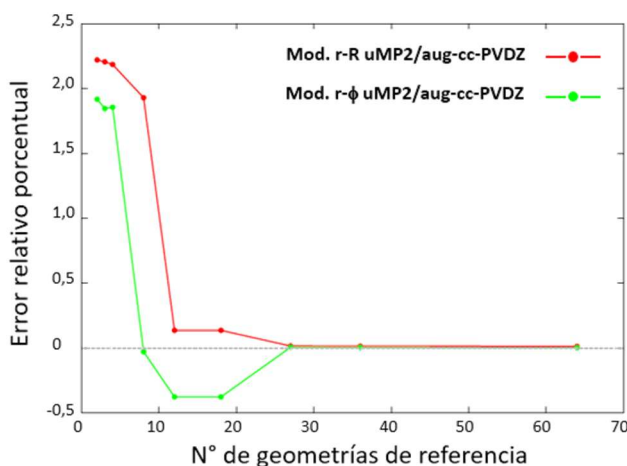


Figura 4.7: Error relativo porcentual en el cálculo de la frecuencia del estiramiento en el radical OH acomplexado con CH_3OH , utilizando los modelos 2D r-R (rojo) y φ -r (verde), en función del número de geometrías de referencia.

Las figuras 4.8a y 4.8b muestran las SEPs-2D calculadas en función de las coordenadas r - φ y r -R, respectivamente. Además, en la figura 4.8b se muestra el cuadrado de la función de onda correspondiente al primer estado excitado del estiramiento OH. Notar que en la

representación de esta función se utilizó una escala arbitraria a fin de facilitar su visualización. Ambas SEPs fueron calculadas a partir de un mismo conjunto de 64 geometrías de referencia, cubriendo el intervalo mencionado anteriormente para las coordenadas r , R y ϕ . Finalmente es importante destacar que ambas SEPs describen solamente la energía electrónica del sistema. Es decir, no tienen incorporadas correcciones por las energías de punto cero correspondientes a los grados de libertad no incluidos en los Hamiltonianos 2D.

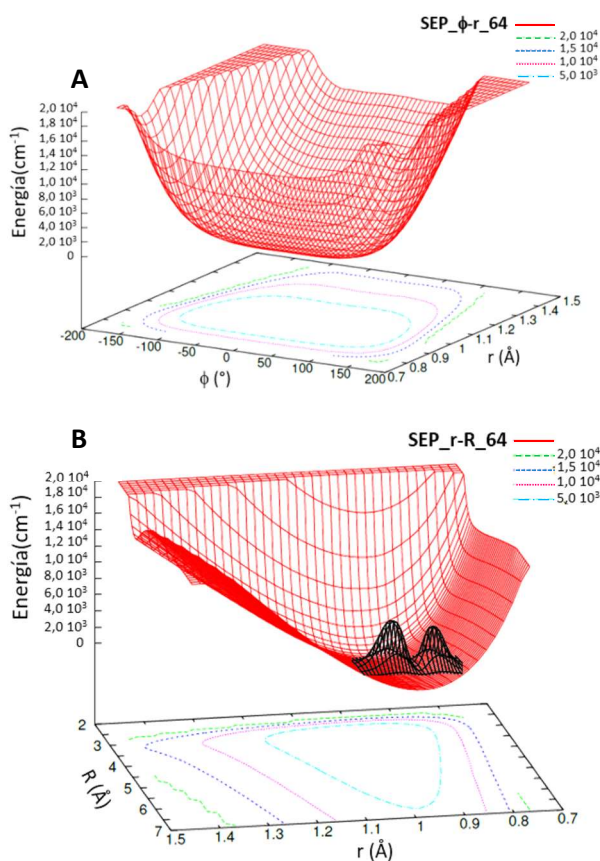


Figura 4.8: SEP-2D calculada para el modelo r - ϕ (a) y SEP-2D calculada para el modelo r - R (b) utilizando un conjunto de 64 geometrías de referencia. En la SEP-2D- r - R se agrega además de forma cualitativa, el cuadrado de la función de onda que describe el primer estado excitado correspondiente al estiramiento del radical OH en el complejo.

Por último, en la figura 4.9 se presentan tres SEPs-2D calculadas a partir del mismo conjunto de referencia utilizado en la construcción de las figuras 4.8a y b. En este caso, se mantuvo constante la distancia del enlace OH en $0,98 \text{ \AA}$ (correspondiente a su valor de equilibrio), mientras que se varió R y ϕ . La diferencia entre estas tres SEPs radica en el valor fijado para la variable θ . La figura 4.9a muestra la SEP para $\theta = 22^\circ$, la figura 4.9b para $\theta = 42^\circ$, correspondiente al valor de equilibrio (θ_{eq}), y la figura 4.9c para $\theta = 73^\circ$. En su conjunto estas superficies muestran las limitaciones/barreras para el movimiento orbital del OH alrededor de CH_3OH .

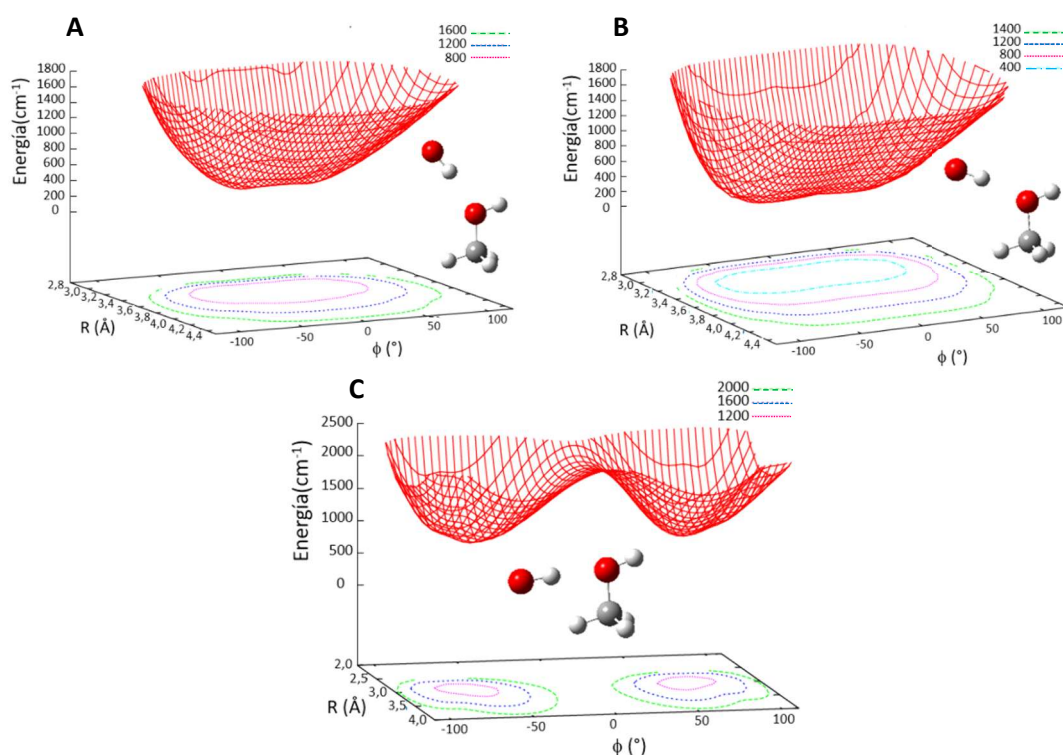


Figura 4.9: SEPs-2D graficadas en función de las coordenadas R y ϕ , manteniendo el valor de r en $0,98 \text{ \AA}$, correspondiente a su valor de equilibrio. Las tres SEPs fueron calculadas para diferentes valores del ángulo θ , utilizando el mismo conjunto de 64 geometrías de referencia, usado en el cálculo de las SEPs presentadas en las figuras 4.9a y b. Los valores de θ utilizados fueron 22° (A), 42° (B) y 73° (C).

4.4. Análisis y discusión

El código para generar SEPs mediante el método ISM, desarrollado en el presente trabajo, puede tratar sistemas con un número arbitrario de átomos, así como también un número arbitrario de puntos de referencia, indicados en coordenadas cartesianas. El buen funcionamiento del código fue corroborado evaluando su capacidad para ajustar las energías del sistema $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$, provistas por la SEP de Jordan y Gilbert (SEP-JG).⁴²

En relación a los resultados presentados para el sistema $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, puede establecerse que la descripción de la SEP en torno a la zona de equilibrio del complejo es adecuada. Para SEPs construidas a partir de 27 geometrías de referencia (o más), se obtienen valores simulados convergidos para la banda OH-pte-H iguales al valor experimental. Incluso, si se utiliza una SEP construida a partir de un conjunto de referencia que incluye sólo dos geometrías, correspondientes a las estructuras de equilibrio del complejo en simetría C_1 y C_s (para obtener información sobre estas estructuras ver sección 3.5.1.4, figura 3.16), los errores relativos porcentuales que se obtienen en la simulación son menores al 2,5% (3522 cm^{-1}) para el modelo r-R y al 2% (3515 cm^{-1}) para el modelo r- φ . Vale la pena destacar en este punto, que el error obtenido a partir de un cálculo de frecuencias armónicas al mismo nivel de teoría que el utilizado para la construcción de la SEP, para la geometría de equilibrio, es de un 4% (3583 cm^{-1}) aproximadamente. Este error corresponde a una diferencia de 138 cm^{-1} con respecto al valor experimental.

En la SEP-2D-r-R, presentada en la figura 4.8b, puede observarse la anarmonicidad de la coordenada r , que describe el estiramiento del enlace del radical OH. Este efecto es naturalmente incorporado en los cálculos realizados con los modelos 2D ya que es parte del potencial empleado en los mismos. El hecho de que el valor de frecuencia para el modo OH-pte-H sea tan diferente al obtenido por un cálculo de frecuencias armónicas, indica que dicho modo es fuertemente anarmónico. De hecho, si se realiza un cálculo de frecuencias anarmónicas para la geometría de equilibrio en simetría C_s , se obtiene un error de $\approx 0,4\%$ (3458 cm^{-1}).

Además del análisis de anarmonicidad, los modelos 2D permiten evaluar el grado de acoplamiento entre los modos explícitamente descritos. Los resultados aquí presentados demuestran que ambos modelos generan el mismo valor para la frecuencia del estiramiento OH, lo que indica que este movimiento no está acoplado a los modos intermoleculares descritos por las coordenadas φ y R. Mas aun, la misma frecuencia se obtiene haciendo un cálculo cuántico 1D, utilizando un potencial efectivo en el que se fija el valor de R en 3,282 Å (valor de equilibrio) y φ en 0°. Este resultado no es sorprendente si se considera que los movimientos en ambas coordenadas son mucho más laxos. Así lo demuestran los cortes del potencial mostrados en las figuras 4.8a y b. Además, los cálculos con modelos 2D indican que el *cuanto* vibracional para el movimiento en R es 166 cm^{-1} y en φ es 3 cm^{-1} (≈ 0). Las escalas de tiempo completamente diferentes entre estos movimientos y el estiramiento de la coordenada r justifica la falta de acoplamiento dinámico entre los movimientos.

Los resultados anteriores demuestran que el radical OH puede orbitar alrededor del eje C_s del CH_3OH casi sin ninguna restricción. Esta información está en línea con los resultados discutidos en la sección 3.6.1 y constituye un resultado interesante en el contexto de la dinámica de reacción entre el OH y CH_3OH . Como se mencionó en la sección 1.3, el aumento de casi dos órdenes de magnitud en $k(T)$ cuando la temperatura desciende por debajo de 80 K y la inversión en la importancia de los canales de reacción (a 22,4 K más del 99% reacciona hacia $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), se ha atribuido a la formación del complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$. Además, tal como se comentó en la sección 3.5, el movimiento del OH a lo largo de φ corresponde, aproximadamente, al camino de mínima energía entre el complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ y el estado de transición correspondiente a la reacción $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Es digno de mencionar que el modelo desarrollado en este trabajo no puede reproducir fehacientemente esta barrera porque la longitud del enlace OH en CH_3OH está fija.

Las SEPs presentadas en las figuras 4.9a-c, calculadas para distintos valores del ángulo θ , y representadas en función de R y φ , permiten analizar en mayor profundidad algunas

libertades o restricciones de movimiento del radical OH dentro del complejo. A su vez, si se tiene en cuenta que la energía de enlace del complejo ha sido estimada en $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\approx 1715 \text{ cm}^{-1}$) por Lin y col.,⁴⁵ mediante cálculos de EE a nivel uCCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//uMP2/6-311+G(3df,2p) (el mismo valor es obtenido con el nivel de teoría utilizado en este trabajo), se desprende a partir de las figuras 4.9a y b, que el radical OH podría moverse con una libertad relativamente grande en la coordenada φ . Ahora bien, si $\theta > \theta_{eq}$, se genera una barrera energética cuando el complejo atraviesa geometrías con $\varphi = 0$ (C_s). Esta barrera energética se incrementa conforme θ aumenta, pudiendo llegar incluso a valores superiores a la energía de disociación del complejo. Por ejemplo, para un $\theta = 73^\circ$ (figura 4.9c), la barrera energética calculada a partir de la SEP es superior a 1800 cm^{-1} . Además, a mayores valores en θ , la SEP aumenta en su totalidad, es decir, la energía de cualquier geometría calculada es superior que para el caso de θ_{eq} , por ejemplo. Este hecho podría estar relacionado a la observación experimental de que a $T < 200 \text{ K}$, el canal de abstracción de H del grupo $-\text{CH}_3$ del CH_3OH (H_{CH_3}), se vuelva el menos importante.⁴⁶ Ya que, para que el sistema pueda atravesar por el estado de transición correspondiente a ese canal (ver figura 4.10), el radical OH debería acercarse al H_{CH_3} a través de una coordenada muy similar a la descrita por θ . De hecho, si se considera el complejo formado a $22,4 \text{ K}$, la energía térmica accesible para cada grado de libertad del sistema es de $\approx 15 \text{ cm}^{-1}$, esto podría implicar que, en esta situación, el sistema no tiene energía suficiente para que el complejo adopte una configuración cercana a la estructura del estado de transición correspondiente a la abstracción del H_{CH_3} (mostrada en la figura 4.10), ya que para esto se requiere $\theta > \theta_{eq}$. Esta podría ser la causa por la cual no ha sido observada la presencia de este canal reactivo a temperaturas cercanas a $22,4 \text{ K}$.⁴⁶ No obstante, un estudio más detallado acerca de este aspecto merece ser llevado a cabo, utilizando un modelo DR que describa el movimiento del sistema sobre la coordenada θ , incorporándolo en el correspondiente Hamiltoniano, o a través de cálculo de trayectorias clásicas contemplando todos los grados de libertad del sistema. Para ambos estudios se requiere el cálculo de SEPs con una mayor cantidad de geometrías de referencia, para lograr una mejor descripción de

la topología de la SEP que será explorada por los cálculos dinámicos. No obstante, eso puede ser logrado simplemente incorporando más geometrías de referencia a las SEPs ya generadas, es decir “haciendo crecer la SEP”.

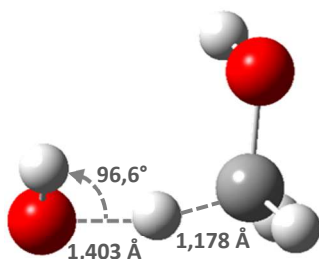


Figura 4.10: Estructura del estado de transición para la reacción $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, calculado a nivel uMP2/aug-cc-PVDZ . La estructura obtenida es similar a la presentada en la ref 45.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se presentó el desarrollo de un código capaz de generar SEPs para sistemas poliatómicos, utilizando el método ISM. Luego de corroborar su correcto funcionamiento con el sistema $\text{CH}_4 + \text{H}$, este código fue aplicado en el estudio de la vibración del radical OH en el complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$. Para este sistema, se construyeron SEPs full-D a partir de grillas en las coordenadas R , r , θ y φ . Luego, estas SEPs fueron acopladas a un código desarrollado en este trabajo, para simular la banda OH-Pte-H utilizando dos modelos 2D, para los cuales se obtuvieron sus correspondientes Hamiltonianos (\hat{H}_{rR} y $\hat{H}_{r\varphi}$). El valor convergido para la simulación de frecuencia correspondiente a la banda OH-Pte-H es igual al valor experimental (también determinado en este trabajo) en ambos modelos, cuando se utilizan SEPs que incluyen 27 geometrías de referencia o más, repartidas en las cercanías de la estructura de equilibrio del complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$. Si bien, en principio, parece notable que se pueda lograr una descripción tan

exacta de la banda simulada mediante SEPs con una cantidad relativamente pequeña de geometrías de referencia, esto resulta posible debido a que este tipo de simulaciones requiere solamente una descripción adecuada de una región de la SEP, similar a lo que ocurre en las simulaciones de $k(T)$ comentadas en la sección 4.2.5. Más aun, en este caso, la región de la SEP a describir, corresponde a las cercanías de la estructura de equilibrio del complejo, en la cual los cambios en la topología de la SEP no son tan grandes, como podrían ser en la descripción de una reacción química, por ejemplo.

A partir de ambos modelos se pudo determinar la gran anarmonicidad en el modo OH-Pte-H, como así también el poco acoplamiento entre el modo OH-Pte-H y la vibración interfragmento descrita por la coordenada R, o la rotación orbital del OH en torno al eje z del CH₃OH (ver figura 4.6). Estos estudios permitieron además, obtener información acerca de las posibilidades o restricciones del movimiento del radical OH dentro del complejo. En este caso, la interpretación de los resultados obtenidos analizando la forma de la SEP, es consistente con el análisis de los resultados obtenidos experimentalmente (discutidos en la sección 3.6.1), mediante asilamiento en nanogotas de He acoplada a espectroscopía IR. Además, podría brindar una explicación al gran aumento en la probabilidad de reacción para producir CH₃O + H₂O, cuando la temperatura del sistema se encuentra por debajo de 200 K.

Por último, vale destacar que la potencialidad del código para generar SEPs desarrollado en esta tesis, trasciende a su aplicación al estudio de la frecuencia vibracional del OH en el complejo OH...CH₃OH. Dicho código ha sido construido de forma tal que puede ser aplicado para generar SEPs de sistemas con un número arbitrario de átomos, para ser usadas tanto en estudios espectroscópicos como de dinámica de reacción, utilizando tanto trayectorias clásicas como dinámica cuántica.

4.6. Bibliografía

- 1) Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1954)
- 2) Hase, W. L.; Song, K.; Gordon, M. S. *Comput. Sci. Eng.*, 5, 36 (2003)
- 3) Collins, M. A. *Theo. Chem. Acc.*, 108, 313 (2002)
- 4) Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, Chichester (1984)
- 5) Hirst, D. M. *Potential Energy Surfaces: Molecular Structure and Reaction Dynamics*, Taylor and Francis, London (1985)
- 6) Varandas, A. J. C. *Adv. Chem. Phys.*, 74, 255 (1988)
- 7) Schatz, G. C. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 669 (1989)
- 8) Dawes, R.; Ndengue, A. S. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 35, 441 (2016)
- 9) Hollebeek, T.; Ho, T.-S.; Rabitz, H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 50, 537 (1999)
- 10) Majumder, M.; Ndengue, A. S.; Dawes, R. *Mol. Phys.*, 114, 1 (2016)
- 11) Ischtwan, J.; Collins, M. A. *J. Chem. Phys.* 100, 8080 (1994)
- 12) Braams, B. J.; Bowman, J. M. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 28, 577 (2009)
- 13) Bowman, J. M.; Czako, G.; Fu, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8094 (2011)
- 14) Xie, Z.; Bowman, J. M. *J. Chem. Theo. Comput.*, 6, 26 (2010)
- 15) Behler, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 17930 (2011)
- 16) Handley, C. M.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3371 (2010)
- 17) Raff, L. M.; Komanduri, R.; Hagan, M.; Bukkapatnam, S. T. S. *Neural Networks in Chemical Reaction Dynamics*, Oxford University Press, Oxford (2012)
- 18) Manzhos, S.; Dawes, R.; Carrington, T. *Int. J. Quant. Chem.* 115, 1012 (2015)
- 19) Clary, D. C. *Science*, 321, 789 (2008)
- 20) Huarte-Larrañaga, F.; Manthe, U. *Z. Phys. Chem.*, 221, 171 (2007)
- 21) Sato, S. *J. Chem. Phys.*, 23, 592 (1955)
- 22) Ischtwan, J.; Collins, M. A. *J. Chem. Phys.*, 100, 8080 (1994)
- 23) Collins, M. A.; Parsons, D. F. *J. Chem. Phys.*, 99, 6756 (1993)
- 24) Collins, M. A.; Thompson, K. C. In: *Bonchev D, Rouvray DH (eds) Chemical group theory: techniques and applications*. Gordon and Breach, Reading, 191 (1995)
- 25) Parr, R. G.; White, R. J. *J. Chem. Phys.*, 49, 1059 (1968)
- 26) Simons, G.; Parr, R. G.; Finlan, J. M. *J. Chem. Phys.*, 59, 3229 (1973)
- 27) Thompson, K. C.; Jordan, M. J. T.; Collins, M. A. *J. Chem. Phys.*, 108, 8302 (1998)
- 28) Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular vibrations*. New York, Dover (1955)
- 29) Pulay, P.; Fogarasi, G. *J. Chem. Phys.* 96, 2856 (1992)
- 30) Jackels, C. F.; Gu, Z.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, 102, 3188 (1995)
- 31) Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, 104, 6491 (1996)
- 32) Chuang, Y.-Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, 107, 83 (1997)
- 33) Ben-Israel, A.; Greville, T. N. *Generalized Inverses: Theory and Applications*, Wiley-Interscience, New York (1974)

- 34) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. **Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing**, Cambridge University Press, Cambridge, 52 (1986)
- 35) Thompson, K. C. **Ph.D. thesis, Australian National University**, (1997)
- 36) Kim, Y.; Corchado, J. C.; Villa, J.; Xing, J.; Truhlar, D. G. **J. Chem. Phys.**, 112, 2718 (2000)
- 37) Yagi, K.; Taketsugu, T.; Hirao, K. **J. Chem. Phys.**, 116, 3963 (2002)
- 38) Rhee, Y. M.; Lee, T. G.; Park, S. C.; Kim, M. S. **J. Chem. Phys.**, 106, 1003 (1997)
- 39) Evenhuis, C. R.; Manthe, U. **J. Chem. Phys.**, 129, 024104 (2008)
- 40) Evenhuis, C. R.; Collins, M. A. **J. Phys. Chem. A**, 113, 3979 (2009)
- 41) Thompson K. C.; Jordan, M. J. T.; Collins, M. A. **J. Chem. Phys.** 108, 564 (1998)
- 42) Jordan, M. J. T.; Gilbert; R. G. **J. Chem. Phys.**, 102, 5669 (1995)
- 43) Wu, T; Manthe, U. **J. Chem. Phys.**, 119, 14 (2003)
- 44) Wu, T.; Werner, H.-J.; and Manthe, U. **J. Chem. Phys.**, 124, 164307 (2006);
- 45) Xu, S.; Lin, M.C., **Proc. Comb. Inst.**, 31, 159 (2007)
- 46) Antiñolo, M.; Agúndez, M.; Jiménez, E.; Ballesteros, B.; Canosa, A.; El Dib, G.; Albaladejo, J.; Cernicharo, J., **Astrophys. J.**, 823, 25 (2016)

Anexo A.4.1. Determinación de fragmentos moleculares

Un fragmento molecular en un Sistema de N átomos es definido como un subconjunto de átomos, los cuales están conectados por “enlaces químicos”. Decidir si un enlace químico existe entre dos átomos en un sistema de N átomos, requiere hacer una elección esencialmente arbitraria. En este sentido se puede establecer que dos átomos “i” y “j” están enlazados si la distancia entre ellos es menor a algún valor escogido. En este trabajo se utiliza ese simple criterio de distancias para construir una matriz de incidencia N x N para un sistema molecular, de la siguiente manera:

$$A_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si } \|\mathbf{X}(i) - \mathbf{X}(j)\| < \alpha \\ 0, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (\text{Ec A.1})$$

En la ecuación A.1, $\mathbf{X}(i)$ representa el vector posición del átomo i en coordenadas Cartesianas, mientras que α es el parámetro que representa la máxima longitud de un

enlace entre los átomos i y j . Para el sistema $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ se consideró $\alpha = 1,5 \text{ \AA}$ para el par C-H, $\alpha = 1,8 \text{ \AA}$ para C-O y $\alpha = 1,4 \text{ \AA}$ para O-H.

A partir de la teoría de gráficos, se desprende un algoritmo útil para establecer la identidad de fragmentos moleculares.¹⁰⁰ Si se define una matriz M de dimensiones $N \times N$ de la siguiente manera:

$$\mathbf{M} = \mathbf{A} + \mathbf{A}^2 + \dots + \mathbf{A}^{N-1} \quad (\text{Ec A.2})$$

Entonces $M_{ij} \neq 0$, si y solo si los átomos i y j se encuentran dentro del mismo fragmento. Este resultado, un tanto misterioso, puede ser entendido observando que si $\mathbf{K} = \mathbf{A}^k$, entonces K_{ij} es el número de los k caminos del átomo i al j en el gráfico molecular con átomos como vértices y aristas asignados de acuerdo a la ecuación A.1. Para sistemas poliatómicos pequeños, la ecuación A.2, provee un criterio automatizado y fácil de programar para identificar fragmentos moleculares.

Anexo A.4.2. Deducción de las ecuaciones de transformación del gradiente y hessiano en coordenadas Cartesianas a coordenadas internas locales

Como se mencionó en la sección 4.2.3, para poder implementar el algoritmo de interpolación es necesario contar con las ecuaciones de transformación entre ∇_{ζ} y \mathbf{H}_{ζ} , \mathbf{y} , $\nabla_{\mathbf{x}}$ y $\mathbf{H}_{\mathbf{x}}$. Aplicando la regla de la cadena y las definiciones de las matrices \mathbf{B} (ecuación 4.12) y $\tilde{\mathbf{U}}^T$ (ecuación 4.24), las ecuaciones de transformación pueden ser obtenidas para el gradiente y el hessiano. Para el caso del gradiente, utilizando la regla de la cadena se tiene que, el gradiente de energía (∇V) en coordenadas $\{\mathbf{Z}\}$ tiene la forma

$$\frac{\partial V}{\partial Z_j} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial V}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i}{\partial Z_j} \quad (\text{Ec A.3})$$

A partir de la ecuación 4.25 se obtiene que

$$\frac{\partial \zeta_i}{\partial z_j} = \tilde{\mathbf{U}}_{ij}^T \quad (\text{Ec A.4})$$

La ecuación A.4 puede ser reescrita matricialmente de la forma

$$\nabla_{\mathbf{z}} = \mathbf{U} \nabla_{\zeta} \quad (\text{Ec A.5})$$

Además, a partir de las ecuaciones 4.20 o 4.21 y aplicando regla de la cadena puede deducirse que la relación entre el gradiente en coordenadas Cartesianas y en coordenadas $\{\mathbf{z}\}$, matricialmente escrita, es

$$\nabla_{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^T \nabla_{\mathbf{z}} \quad (\text{Ec A.6})$$

Por lo tanto, a partir de las ecuaciones A.5 y A.6 se obtiene la relación entre el gradiente en las coordenadas $\{\mathbf{x}\}$ y $\{\zeta\}$

$$\nabla_{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \nabla_{\zeta} \quad (\text{Ec A.7})$$

No obstante, la ecuación de transformación que se desea obtener es la que permite calcular ∇_{ζ} en función de $\nabla_{\mathbf{x}}$. Debido a que la matriz producto $\mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}}$ tiene dimensiones $3N \times 3N-6$, es rectangular y por lo tanto no puede ser invertida, en consecuencia, para obtener la ecuación de ∇_{ζ} en función de $\nabla_{\mathbf{x}}$, es necesario aplicar la propiedad uniforme de multiplicar a la ecuación A.7 por el producto de matrices $\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B}$, obteniendo

$$\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \nabla_{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \nabla_{\zeta} \quad (\text{Ec A.8})$$

La matriz $\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}}$ es una matriz cuadrada y por lo tanto si puede ser invertida, de esta manera se obtiene la ecuación deseada.

$$\left(\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \nabla_{\mathbf{x}} = \nabla_{\zeta} \quad (\text{Ec A.9})$$

Expresando el producto matricial que antecede al gradiente en Cartesianas como $\mathbf{S} = (\hat{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \mathbf{U})^{-1} \hat{\mathbf{U}}^T \mathbf{B}$ se obtiene

$$\nabla_{\zeta} = \mathbf{S} \nabla_{\mathbf{x}} \quad (\text{Ec A.10})$$

La ecuación A.10 expresa entonces el gradiente en coordenadas internas locales, en función del gradiente en Cartesianas. Siguiendo un procedimiento análogo, la ecuación de transformación para el hessiano puede ser obtenida. En primer lugar, es conveniente expresar el hessiano en función de las coordenadas $\{\mathbf{x}\}$ y en función de las $\{\mathbf{z}\}$, estas expresiones son presentadas en las ecuaciones A.11 y A.12, respectivamente.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_m \partial x_n} = \sum_{i=1}^{\text{N}^\circ \text{dist}} \sum_{j=1}^{\text{N}^\circ \text{dist}} \frac{\partial^2 V}{\partial z_i \partial z_j} \frac{\partial z_i}{\partial x_m} \frac{\partial z_j}{\partial x_n} + \sum_{i=1}^{\text{N}^\circ \text{dist}} \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial^2 z_i}{\partial x_m \partial x_n} \quad (\text{Ec A.11})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_m \partial z_n} = \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 V}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \frac{\partial \zeta_i}{\partial z_m} \frac{\partial \zeta_j}{\partial z_n} + \sum_{i=1}^{\text{N}^\circ \text{dist}} \frac{\partial V}{\partial \zeta_i} \frac{\partial^2 \zeta_i}{\partial z_m \partial z_n} \quad (\text{Ec A.12})$$

El último término de la ecuación A.12 se anula debido que la derivada segunda de las $\{\zeta\}$ en función de las $\{\mathbf{z}\}$ es igual a cero puesto que la transformación de las coordenadas $\{\mathbf{z}\}$ a las $\{\zeta\}$ es lineal. Las expresiones matriciales de las ecuaciones A.11 y A.12 son, respectivamente, las presentadas en las ecuaciones A.13 y A.14

$$\mathbf{H}_{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^T \mathbf{H}_{\mathbf{z}} \mathbf{B} + \mathbf{B}^T \nabla_{\mathbf{z}} \quad \text{Ec (A.13)}$$

$$\mathbf{H}_{\mathbf{z}} = \tilde{\mathbf{U}} \mathbf{H}_{\zeta} \tilde{\mathbf{U}}^T \quad \text{Ec (A.14)}$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones se obtiene

$$\mathbf{H}_x = \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \mathbf{H}_\zeta \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} + \mathbf{B}^T \nabla_z \quad \text{Ec (A.15)}$$

Efectuando un procedimiento análogo al realizado para las ecuaciones de transformación del gradiente, se multiplica ambos lados de la ecuación A.15 por $\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B}$ por izquierda y $\mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}}$ por derecha

$$\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} (\mathbf{H}_x - \mathbf{B}^T \nabla_z) \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} = \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \mathbf{H}_\zeta \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \quad \text{Ec (A.16)}$$

De esta manera, se logra generar las matrices cuadradas $\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}}$, las cuales pueden ser invertidas.

$$\left(\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} (\mathbf{H}_x - \mathbf{B}^T \nabla_z) \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \left(\tilde{\mathbf{U}}^T \mathbf{B} \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \right)^{-1} = \mathbf{H}_\zeta \quad \text{Ec (A.17)}$$

Aplicando la definición de la matriz \mathbf{S} , tal y como se hizo para la transformación del gradiente se obtiene la ecuación para la transformación del hessiano en el conjunto de coordenadas $\{\mathbf{X}\}$ al $\{\zeta\}$.

$$\mathbf{H}_\zeta = \mathbf{S} (\mathbf{H}_x - \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{U}} \nabla_z) \mathbf{S}^T \quad \text{Ec (A.18)}$$

Anexo A.4.3. Transformación de coordenadas de Jacobi a hipersféricas

En el presente anexo se explica cómo realizar una transformación de coordenadas de Jacobi a hipersféricas. Si bien el sistema molecular utilizado es el $\text{CH}_4 + \text{H}$, vale aclarar que el procedimiento detallado a continuación puede ser aplicado a cualquier sistema molecular, una vez establecidos los vectores \vec{r} y \vec{R} .

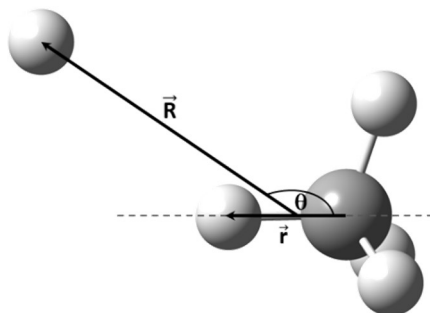


Figura A.1: Representación de las coordenadas de Jacobi para el sistema $H + CH_4$. R representa la distancia entre el CM del CH_4 y el H , mientras que r representa la distancia entre el centro de masas del fragmento CH_3 y el H que romperá su enlace para formar H_2 .

$$\rho = \sqrt{\mu_R R^2 + \mu_r r^2} \quad (\text{Ec A.19})$$

$$\delta = \arctan\left(\frac{\sqrt{\mu_r} r}{\sqrt{\mu_R} R}\right) \quad (\text{Ec A.20})$$

$$\mu_r = \frac{m_H m_{CH_3}}{(m_H + m_{CH_3})} \quad (\text{Ec A.21})$$

$$\mu_R = \frac{m_H (m_H m_{CH_3})}{(2m_H + m_{CH_3})} \quad (\text{Ec A.22})$$

Anexo A.4.4. Cálculo de las masas reducidas para los operadores energía cinética

En esta sección se describe como se realiza el cálculo de las masas reducidas que son incorporadas en los operadores energía cinética (\hat{K}), de las ecuaciones 4.37-4.40.

$$\mu_r = \frac{m_H m_O}{m_{OH}} \quad (\text{Ec A.23})$$

$$\mu_R = \frac{m_{OH}m_{CH_3OH}}{m_{OH} + m_{CH_3OH}} \quad (\text{Ec A.24})$$

$$\mu_z = \frac{m_{OH}m_{CH_3}}{m_{OH} + m_{CH_3}} \quad (\text{Ec A.25})$$



Capítulo 5

Conclusión General



El objetivo de esta tesis fue estudiar tanto desde el punto de vista experimental como teórico, los procesos físicos y químicos originados por colisiones entre el radical OH y alcoholes de distinto grado de complejidad. De esta manera se buscó entender el rol que juegan las interacciones de vdW y HB en la dinámica de colisiones y así lograr una mejor comprensión del comportamiento de esas especies tanto en la atmósfera terrestre, como en el ambiente interestelar.

En el marco de trabajo planteado, se propuso estudiar las velocidades de *quenching* entre el radical OH($A^2\Sigma^+$) y la serie de alcoholes metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol, puesto que, por un lado, estas especies presentan un gran interés atmosférico (tal y como se mencionó en la sección 1.1) y, por otro lado, el hecho de aumentar el tamaño del alcohol podría contribuir al entendimiento del mecanismo de *quenching* operante, el cual es un problema de gran interés tanto para la fisicoquímica experimental como teórica. Para tal fin, se montó y puso a punto la técnica de PLP-LIF y se determinaron de manera directa los coeficientes de *quenching* ($k_{q, Global}^{ROH}$) entre el radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$) y la serie de alcoholes mencionada, así como también la capacidad de estos últimos para relajar vibracionalmente al OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo de tesis fueron presentados en el capítulo 2 y permitieron concluir que los alcoholes estudiados son muy eficientes para producir el *quenching* electrónico (reactivo y/o no reactivo) del radical OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$), sin embargo su eficiencia como relajantes vibracionales es despreciable frente a su eficiencia como desactivantes electrónicos. Además, la $k_{q, Global}^{ROH}$ disminuye su valor a medida que el largo de la cadena carbonada del alcohol aumenta (tendencia opuesta a la observada para la misma serie de alcoholes, con el OH en el estado $X^2\Pi$, para el cual la $k_{r, Global}^{ROH}$ aumenta con el concomitante aumento en la longitud de la cadena carbonada del ROH). Los resultados fueron analizados a través de cálculos EE, de estructura y estabilidad, aplicándolos a los dos modelos más utilizados para interpretar la dinámica de colisiones en este tipo de sistemas, los modelos TC y CC. Se encontró que el modelo TC no es aplicable, pues el mismo predice una tendencia opuesta a la observada para

las $k_{q, Global}^{ROH}$. A partir de cálculos de estabilidad de complejos $OH(A^2\Sigma^+)...ROH$, se estableció que la formación de los mismos se encuentra muy favorecida termodinámicamente (a diferencia de lo que ocurre para estos mismos sistemas pero con el OH en el estado X^2II), por lo cual los complejos del tipo HB deben tener un rol protagónico en la dinámica de colisiones entre $OH(A^2\Sigma^+)$ y ROH. Sin embargo, en función de la estabilidad encontrada, se concluyó que el modelo CC “puro” tampoco predice de manera correcta la tendencia observada experimentalmente. La razón de esto es que el modelo CC sólo contempla la estabilidad energética de los complejos para predecir el valor de k_q , sin tener en cuenta factores estereoquímicos en la dinámica de colisiones. Por lo tanto, se concluyó que, por un lado, la gran estabilidad de los complejos $OH(A^2\Sigma^+)...ROH$ genera una anisotropía en la SEP $A^2\Sigma^+$, la cual determina las orientaciones efectivas entre los co-reactantes, favoreciendo el acercamiento en configuraciones que devengan en la formación de complejos HB que involucran la interacción entre el radical $OH(A^2\Sigma^+)$ y el grupo OH del ROH. A su vez, se encontró que las energías de las SEPs de los estados $A^2\Sigma^+$ y X^2II , tienden a degenerarse en configuraciones cercanas a las de equilibrio del complejo $OH(A^2\Sigma^+)...ROH$. Este hecho, podría indicar que en estas configuraciones se desarrolla una intersección cónica entre ambas SEPs, favoreciendo de esta forma la conversión interna $OH(A^2\Sigma^+) \rightarrow OH(X^2II)$ y dejando un exceso de energía en el sistema lo suficientemente grande como para disociar el complejo una vez que se encuentra en el estado X^2II . Por lo tanto, mientras más desfavorecida esté la formación del complejo, ya sea por menor estabilidad energética o mayor impedimento estérico, menor será la probabilidad de que ocurra la conversión interna mencionada y en consecuencia menor será la $k_{q, Global}^{ROH}$ observada experimentalmente. Debido a que los cálculos EE realizados en este trabajo muestran que la estabilidad energética del complejo aumenta con el largo de la cadena del alcohol, se establece que el efecto preponderante en esta serie de compuestos es el impedimento estereodinámico en la formación del complejo $OH(A^2\Sigma^+)...ROH$.

A partir de los resultados obtenidos en esta parte del trabajo de tesis, se plantea como perspectivas para el futuro realizar búsquedas de intersecciones cónicas utilizando métodos de estructura electrónica más convenientes para tal fin, tal como CASSCF o CASPT2, en el sistema OH...CH₃OH. Además, desde el punto de vista experimental se plantea estudiar la tendencia en los coeficientes de *quenching* entre OH(A²Σ⁺, v' = 0, 1) con una serie análoga a la estudiada en este trabajo, tal y como son los éteres R-O-CH₃, con R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ y C₄H₈. Esto permitirá brindar mayor evidencia teórica y experimental al mecanismo planteado en el capítulo 2.

Por otro lado, en vista de que los complejos HB son determinantes en la dinámica de reacción entre OH y alcoholes, a bajas temperaturas (< 200 K), y a que estos nunca han sido observados experimentalmente, se propuso estudiar mediante la técnica de aislamiento en nanogotas de He acoplada a espectroscopía láser infrarroja, la estructura del complejo molecular formado entre el radical OH y metanol (OH...CH₃OH), el cual puede ser considerado como un sistema prototipo de complejos HB entre OH y alcoholes saturados. En este sentido se obtuvieron espectros IR del complejo OH...CH₃OH en la zona del estiramiento O-H, presentados en el capítulo 3, los cuales revelaron la presencia de dos bandas centradas en 3445,00 y 3683,51 cm⁻¹, que fueron asignadas a los estiramientos OH-Pte-H y OH-libre, respectivamente. La banda asignada al estiramiento OH-Pte-H presenta un corrimiento batocrómico relativamente grande y una estructura rotacional parcialmente resuelta, la cual pudo ser probada mediante espectroscopía Stark. Estos espectros también fueron simulados obteniendo un muy buen acuerdo con los contornos rotacionales experimentales, medidos a distintas intensidades de campo eléctrico. A partir de los mencionados espectros, se determinó la gran importancia que presenta el modo de *bending* de gran amplitud del radical OH en torno al plano conformado por los átomos C-O-H del CH₃OH, obteniendo además que la geometría vibracionalmente promediada para el complejo OH...CH₃OH tiene simetría C_s, con el radical OH unido mediante HB al grupo -OH del CH₃OH, y corresponde a un estado de transición entre las dos estructuras de mínima energía equivalentes, de

simetría C_1 . En función de los resultados analizados para el complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, se puede establecer que la energía de punto cero, asociada al modo de *bending* de gran amplitud mencionado, debe ser considerada en cálculos de alto nivel para obtener las velocidades de reacción y su dependencia con la temperatura, los cuales contemplen la probabilidad de efecto túnel. De hecho, este modo corresponde aproximadamente al camino de mínima energía entre el complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ y el estado de transición de la reacción R 1.5, la cual conduce a la producción de $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, se realizó también un estudio de similares características al descrito anteriormente, pero en complejos del tipo $\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_{1-3}$. La importancia de estos complejos en la atmósfera fue discutida en las secciones 1.1 y 3.1, en esta última se planteó la necesidad de contar con información espectroscópica y estructural de alta calidad en estos sistemas, para realizar comparaciones con los datos obtenidos a partir de cálculos de estructura electrónica o de dinámica molecular y de esta manera mejorar su capacidad predictiva.

Para los complejos $\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $\text{OH}\dots\text{D}_2\text{O}$, se observó una transición asociada al estiramiento $\text{OH}\text{-Pte-H}$ centrada en $3485,51 \text{ cm}^{-1}$, la cual presenta una subestructura rotacional parcialmente resuelta. A partir del análisis de la estructura fina de la banda mencionada, se obtuvo mediante espectroscopía Stark, el momento dipolar permanente para ambos complejos, específicamente, el valor de expectación sobre la componente del momento dipolar en el eje de inercia a (μ_a). Para ambos isotopólogos, el momento dipolar para el estado vibracional fundamental determinado experimentalmente es $\langle \mu_a \rangle = (3,70 \pm 0,05) \text{ D}$. Análogo al complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, estos complejos presentan dos estructuras de mínima energía, de simetría C_s , interconectadas a través de una coordenada de *bending* (φ) (ver figura 3.26), que interconvierte ambos mínimos pasando por un estado de transición de simetría C_{2v} . Utilizando esta coordenada se construyó una SEP-1D y se la utilizó para calcular la componente μ_a del momento dipolar vibracionalmente promediado, obteniendo un valor de $\langle \mu_a \rangle = 3,87 \text{ D}$, el cual está en muy buen acuerdo con el experimental. Por otro

lado, sobre la base del análisis de corrimientos batocrómicos, la dependencia de las curvas de recolección y espectroscopía Stark, se asignaron las dos transiciones, separadas por 3 cm^{-1} , observadas en la región de $3380,00 \text{ cm}^{-1}$, a dos isómeros diferentes del complejo $\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_2$. Ambos isómeros son cíclicos y difieren solamente en la orientación de uno de los átomos de D que no participa en la red de HB, relativa al plano formado por los tres O (por arriba o por debajo de dicho plano). Los cálculos de EE predicen que estos isómeros son casi isoenergéticos ($\Delta E = 0,11 \text{ kcal mol}^{-1}$), separados por una barrera de aproximadamente $0,48 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En la región entre 3200 y 3300 cm^{-1} se observaron cuatro bandas de pequeña intensidad, las cuales desaparecen por completo si se deja de pirolizar el HTB. A pesar de que el análisis realizado para estas bandas es menos definitivo que para los casos anteriores, las mediciones de las curvas de recolección sugieren que estas bandas corresponden a complejos $\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_n$ con $n > 2$. Cálculos de EE sugieren que estas bandas corresponden a diferentes isómeros, casi isoenergéticos, de complejos $\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_3$ los cuales, una vez más, difieren en la orientación de los átomos de D que no conforman la red HB. Teniendo en cuenta las asignaciones realizadas para los complejos $\text{OH}(\text{D}_2\text{O})_n$ con $n = 1 - 3$, se determina que el corrimiento batocrómico en la frecuencia del modo OH-Pte-H, para estos complejos, sigue una tendencia lineal con el incremento de n (con una pendiente = 95 cm^{-1}), similar a la predicha a partir de cálculos EE. El análisis espectroscópico de los complejos $\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_n$ revela que la remoción de un átomo de Hidrógeno en complejos $(\text{H}_2\text{O})_{n > 2}$ no afecta significativamente al incremento en el corrimiento batocrómico en la frecuencia correspondiente al modo de estiramiento O-H acomplejado, a medida que n aumenta de 2 a 4.

Por último, con el objetivo de lograr una interpretación más profunda del rol del complejo $\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ sobre la dinámica de la reacción $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, se desarrolló un código computacional capaz de generar superficies de energía potencial de sistemas poliatómicos, con número de átomos arbitrario, mediante el método de Interpolación de Shepard Modificado. Este código fue utilizado para calcular la SEP del complejo

OH...CH₃OH, la cual fue utilizada para modelar los resultados de la espectroscopía IR del complejo OH...CH₃OH, aplicando métodos cuánticos de dimensionalidad reducida. Para tal motivo, se construyeron SEPs full-D para el sistema OH...CH₃OH, las cuales alimentaron otro código, también desarrollado en este trabajo, para simular la banda OH-Pte-H utilizando dos modelos 2D, para los cuales se obtuvieron sus correspondientes Hamiltonianos (\hat{H}_{rR} y $\hat{H}_{r\varphi}$). El valor convergido para la simulación de frecuencia correspondiente a la banda OH-Pte-H es igual al valor experimental determinado en este trabajo, en ambos modelos, utilizando SEPs relativamente pequeñas (las cuales incluyen al menos 27 geometrías de referencia distribuidas en las cercanías de la estructura de equilibrio del complejo OH...CH₃OH). A partir de ambos modelos se pudo determinar la gran anarmonicidad en el modo OH-Pte-H, como así también el poco acoplamiento entre el modo OH-Pte-H y la vibración interfragmento descrita por la coordenada R, o el modo de *bending* de gran amplitud del OH, descrito por la coordenada φ .

Estos estudios permitieron obtener información acerca de las posibilidades o restricciones del movimiento del radical OH dentro del complejo. En este caso, la interpretación de los resultados obtenidos analizando la forma de la SEP, es consistente con el análisis de los resultados obtenidos mediante aislamiento en nanogotas de He acoplada a espectroscopía IR. Además, podrían brindar una explicación al gran aumento en $k(T)$, así como también en la probabilidad de reacción para producir CH₃O + H₂O, cuando la temperatura del sistema se encuentra por debajo de 200 K, ya que ha sido establecido que la presencia del complejo OH...CH₃OH resulta determinante en la dinámica de la reacción en estas condiciones.

Con respecto a esta parte del trabajo de tesis, se está desarrollando un código para estudiar la dinámica del complejo OH...CH₃OH, a fin de obtener el espectro IR de dicho complejo y poder estudiar los modos vibracionales intermoleculares. De esta manera se aspira a lograr una mejor comprensión de cómo la formación del complejo impacta en la dinámica de reacción entre el OH y el CH₃OH. El código en desarrollo utiliza la

metodología de generación de SEPs descrita en el capítulo 4. Como objetivo a largo plazo se espera lograr generar un código lo suficientemente general, como para que pueda ser aplicado a distintos sistemas moleculares.



Publicaciones



Publicaciones producidas a partir de este trabajo de tesis

En este trabajo de tesis se produjeron dos publicaciones en relación al estudio de los complejos OH...CH₃OH, OH...H₂O y OH...(D₂O)₁₋₃. Las mismas pueden ser encontradas en:

- Hernández, F. J.; Brice, J. T.; Leavitt, C. M.; Pino, G. A.; Douberly, G. E. Infrared Spectroscopy of OH·CH₃OH: Hydrogen-Bonded Intermediate Along the Hydrogen Abstraction Reaction Path. *J. Phys. Chem. A.*, **119**, 8125 (2015)
- Hernández, F. J.; Brice, J.; Leavitt, C.; Liang, T.; Raston, P.; Pino, G. A.; Douberly, G. E. Mid-Infrared Signatures of Hydroxyl Containing Water Clusters: Infrared Laser Stark Spectroscopy of OH-H₂O and OH(D₂O)_n (n=1-3). *J. Chem. Phys.*, **143**, 164304 (2015)

Otras publicaciones producidas durante este trabajo de tesis

Durante el desarrollo de esta tesis, se produjeron además las siguientes publicaciones:

- Hernández, F. J.; Capello, M. C.; Naito, A.; Manita, S.; Tsukada, K.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; Broquier, M.; Gregoire, G.; Dedonder-Lardeux, C.; Jovet, C.; Pino, G. A. Trapped Hydronium Radical Produced by Ultraviolet Excitation of Substituted Aromatic Molecule. *J. Phys. Chem. A.* **119**, 12730 (2015)
- Capello, M. C.; Hernández, F. J.; Broquier, M.; Dedonder-Lardeux, C.; Jovet, C. Pino, G. A. Hydrogen Bond vs π -Stacking Interactions In The p Aaminophenol...p-Cresol Dimer: An Experimental And Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 31260 (2016)
- Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A. Water Catalysis of the Reaction between Methanol and OH at 294 K and the Atmospheric Implications. *Angew. Chem. Int.*, **56**, 2166 (2017)

Las primeras dos publicaciones citadas tratan del estudio espectroscópico y dinámico de complejos del tipo vdW y HB involucrando alcoholes aromáticos. La última se relaciona con el efecto catalítico del H₂O y la implicancia de la formación de complejos HB entre OH, H₂O y CH₃OH, en la reacción OH + CH₃OH en condiciones atmosféricas.