

Tesis Doctoral

Estudio por fluorescencia inducida por láser de la cinética de reacción de moléculas de interés en procesos de separación isotópica por láser

Gómez, Nicolás Damián

2018

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Gómez, Nicolás Damián. (2018). Estudio por fluorescencia inducida por láser de la cinética de reacción de moléculas de interés en procesos de separación isotópica por láser. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6504_Gomez

Cita tipo Chicago:

Gómez, Nicolás Damián. "Estudio por fluorescencia inducida por láser de la cinética de reacción de moléculas de interés en procesos de separación isotópica por láser". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018.

https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6504_Gomez

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Estudio por fluorescencia inducida por láser de la cinética de reacción de moléculas de interés en procesos de separación isotópica por láser

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

por el LICENCIADO NICOLÁS DAMIÁN GÓMEZ

Directores:

Dra. María Laura AZCÁRATE

Dr. Carlos Jorge COBOS

Consejero de Estudios: Claudio Iemmi

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa,
División Fotofísica Láser en Gases e Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas

Buenos Aires, Septiembre 2018

Fecha de defensa: 1/10/18

Listado de Publicaciones

- N. D. Gómez, V. M. Freytes, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate, Implementation of laser induced fluorescence technique to study the kinetics of radicals generated in the IR multiphoton dissociation of chloroform. XII Reunión Iberoamericana de Optica y X Encuentro de Optica, Láseres y Aplicaciones. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 274 (2011), 1-8.
- N. D. Gómez, V. D'Accurso, J. Codnia, F.A. Manzano, M.L.Azcárate, Caracterización de la probabilidad de disociación multifotónica IR de CDCl_3 en presencia de Ar, *Anales de la Asociación de Física Argentina*, 23 (2012), 60-64.
- N. D. Gómez, V. D'Accurso, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate, Direct determination of the dissociation probability in highly focused IR multiple photon dissociation, *Appl. Phys. B*, 106 (2012), 921-926.
- N. D. Gómez, V. D'Accurso, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate, Kinetic study of CCl_2 radical recombination reaction by laser induced fluorescence technique, *Int. J. Chem. Kinet.*, 45 (2013), 306-313.
- N. D. Gómez, V. D'Accurso, F. Manzano, J. Codnia, L. Azcárate, Determination of the rate constant of the reaction of CCl_2 with HCl, *Int. J. Chem. Kinet.*, 46 (2014), 382-388.
- N. D. Gómez, J. Codnia, M. L. Azcárate, C. J. Cobos, Determinación teórica de la constante de velocidad de la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$, *Anales de la Asociación de Física Argentina*, 27 (2016), 9-13.
- N. D. Gómez, J. Codnia, M. L. Azcárate, C. J. Cobos, Quantum chemical and kinetic study of the CCl_2 self-recombination reaction, *Comput. Theor. Chem.*, 1121 (2017), 1-10.

*«Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace el camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante no hay camino
sino estelas en la mar..»*

Antonio Machado

Universidad de Buenos Aires

Resumen

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Estudio por fluorescencia inducida por láser de la cinética de reacción de moléculas de interés en procesos de separación isotópica por láser

por LICENCIADO NICOLÁS DAMIÁN GÓMEZ

El presente trabajo de Tesis se centró en el estudio experimental y teórico de la cinética de reacción del radical CCl_2 . El mismo constituye una especie altamente reactiva y poco se conoce de las reacciones de asociación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$. Los datos hallados en la literatura no son concluyentes y dichas reacciones son muy importantes en los procesos de descomposición térmica de clorocarbonos, ampliamente utilizados en la industria.

Las reacciones mencionadas son también de interés dada la importancia del cloroformo como molécula precursora en el proceso de separación de isótopos de hidrógeno empleando técnicas láser. En particular, en nuestro grupo se ha estudiado la Disociación Multifotónica Infrarroja (DMFIR) de CDCl_3 como técnica de separación de isótopos de hidrógeno empleando láseres de CO_2 , dada la alta selectividad que puede conseguirse irradiando resonantemente en el modo de flexión, ν_4 , del enlace C-H del cloroformo.

En el presente trabajo el radical CCl_2 se obtuvo a partir de la DMFIR de CDCl_3 . La cinética de las reacciones mencionadas fue estudiada detectando los radicales CCl_2 por medio de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser. Para ello, en una primera instancia del trabajo se optimizó la facilidad de flash-fotólisis con detección por Fluorescencia Inducida por Láser consiguiendo una alta sensibilidad en la detección de los radicales CCl_2 . Esto permitió realizar posteriormente el estudio de la cinética de los mismos y la determinación de los respectivos parámetros.

Los experimentos fueron complementados con cálculos realizados con métodos de química cuántica y de determinación de las constantes de velocidad de reacción a partir de modelos bien establecidos. La constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión para la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 fue determinada a partir de las formulaciones SSACM (teoría de canales estadísticamente adiabáticos) y SACM/CT (teoría de canales estadísticamente adiabáticos combinada con cálculos de trayectorias clásicas). Mientras que, para determinar las correspondientes a las reacciones de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$, se utilizó la TST (teoría del estado de transición). Se calcularon también las respectivas constantes de velocidad de reacción en el límite de baja presión, mientras que la dependencia de las constantes de velocidad de reacción de la presión y la temperatura se

obtuvieron interpolando las mismas entre los respectivos valores determinados en los regímenes de baja y alta presión. Se obtuvo un buen acuerdo entre los resultados experimentales y los calculados.

Uno de los aspectos que más destacamos del presente trabajo es la realización de los experimentos complementados con cálculos de química cuántica ya que, a partir de los resultados experimentales puede corroborarse el rango de validez de las teorías empleadas y, los cálculos permiten desarrollar herramientas de predicción de gran importancia para el control de las condiciones de los experimentos o de procesos industriales. Se postularon también mecanismos de reacción compatibles con la termodinámica de los sistemas de estudio completando así la información hallada en la literatura sobre la cinética del radical CCl_2 . Los parámetros cinéticos determinados aportan información relevante para la química atmosférica y el control de procesos industriales.

Palabras claves: CHCl_3 , CCl_2 , C_2Cl_4 , CCl_2O , Fluorescencia Inducida por Láser, Disociación Multifotónica Infrarroja, Láser de CO_2 , Reacción de recombinación, Teoría de canales estadísticamente adiabáticos (SACM), Teoría del estado de transición (TST), Cálculo de trayectorias, Cálculos de química cuántica.

Abstract

Laser Induced Fluorescence study of the kinetic of reaction of molecules of interest in laser isotopic separation

The present thesis work was focused on experimental and theoretical studies of the reaction kinetics of the CCl_2 radical. This is a highly reactive species and there is scarce information about the association reactions $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ and $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$. There are no conclusive results reported in the literature and these reactions are very important in the thermal decomposition processes of chlorocarbons, which are widely used in industry.

The interest in these reactions is also of due to the importance of chloroform as a precursor in laser isotope separation of hydrogen. Particularly, in our group we have studied the Infrared Multiphoton Dissociation (IRMPD) of CDCl_3 as a hydrogen laser isotope separation technique using CO_2 lasers, because of the high selectivity that can be achieved by irradiation in the ν_4 bending mode of the C-H bond.

In the present work the CCl_2 radical was obtained by IRMPD of CDCl_3 . The kinetics of the abovementioned reactions was studied through the detection of the CCl_2 radicals by the Laser Induced Fluorescence technique. The first step consisted in the optimization of the flash-photolysis facility with Laser Induced Fluorescence detection in order to achieve a high sensitivity in the detection of CCl_2 radicals. This facility was later used to perform the kinetic study of the radicals and the determination of the respective parameters.

The experimental studies were complemented with quantum chemistry calculations, and the theoretical determination of the respective rate constants with well established models. The rate constant in the high pressure limit for the CCl_2 self-recombination reaction was determined with SSACM formalism (simplified statistical adiabatic channel model) and SACM/CT (statistical adiabatic channel model combined with classical trajectories). While, for the determination of the rate constants of the association reactions $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ and $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$, transition state theory was employed. We calculated the rate constants in the low pressure limit, and the pressure dependence of the rate constants was obtained by interpolation between the low and high pressure regimes. A good agreement was obtained between the experimental and theoretical results. One of the most relevant aspects of the present work is the development of the combined experiments with quantum-chemical calculations. The experiments allows to validate the theories used and to develop predictive models of great importance for the control of experimental or industrial processes.

Thermodynamically allowed reaction mechanisms were proposed for the different reactions, completing in this way the information found in the literature regarding CCl_2 kinetic of reaction. The kinetic parameters found are of relevance for the study of atmospheric chemistry and the control of industrial processes.

Keywords: CHCl_3 , CCl_2 , C_2Cl_4 , CCl_2O , Laser Induced Fluorescence, Infrared multiple-photon dissociation, CO_2 Laser, Recombination reaction, Statistical adiabatic channel model, Transition state theory, Trajectory calculations, Quantum chemical calculations.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Buenos Aires por haberme dado el espacio y la oportunidad de formarme como científico. Fueron muchos años donde tuve el privilegio de estudiar en esta institución. También agradezco a las personas que estuvieron cerca, dándome fuerza y apoyo. Preguntándome cómo iba el trabajo, cómo estaba, compartiendo charlas, mates, bromas, y haciendo el aguante. Gracias a mi padre y madre por el apoyo incondicional y sus consejos. A mi abuela por su fortaleza. A Mati, Fede, Mari, Juli y Celeste gracias por estar siempre, por su alegría, consejos y contención. A Valentina por ser la pitufa más preciosa del planeta. A la banda de láser, Nacho, Lau, Richi, Tute, Marce, Charly, Agus y Martu por su cariño y confianza. A Cinthya por el apoyo que me brindó. A Vale y Damián por su alegría, fuerza y compañía. A Martín, Gastón, Mariano y Diego por todo el aguante y la fuerza que me transmitieron. A Pato, Gastón y Melu por escucharme siempre que lo necesité. A Laura y Jorge gracias infinitas por todo lo que me enseñaron y por el espacio que me dieron, que me permitió crecer como persona y profesional. A Francis por brindarme el espacio de trabajo en el Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, y por sus aportes en el trabajo. A Viole por toda la ayuda infinita en el Laboratorio y por su buena onda de siempre. A Carlos y Adela por todo lo que compartieron en estos años, por todo lo que me enseñaron y por abrirme las puertas del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Y a Maru, la princesa de mi vida, gracias por todo tu amor, tu alegría y buen humor de siempre.

Índice general

Resumen	VII
Abstract	IX
Agradecimientos	XI
1. Introducción	1
I Teoría	5
2. Teoría molecular	7
2.1. La ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular	7
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	8
2.3. Teoría de Hartree-Fock	9
2.3.1. Orbitales moleculares	12
2.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	15
2.5. Métodos compuestos	19
2.5.1. G4	20
2.5.2. G4MP2	22
2.5.3. CBS-QB3	24
3. Teoría de reacciones unimoleculares	27
3.1. Función de partición molecular	27
3.2. Constantes de equilibrio	30
3.3. Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood	32
3.4. Teoría RRKM	33
3.5. Teoría del estado de transición	35
3.6. Teoría de canales estadísticamente adiabáticos (SACM): Modelo simplificado para un trompo simétrico	36
3.7. SACM/CT: Modelo de dos rotores lineales.	42
3.8. Transferencia de energía en colisiones de reacciones unimoleculares	47
3.9. Constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión, k_0	49
3.10. Factor de ensanchamiento, $F(x)$	51

4. Fluorescencia de moléculas	55
4.1. Aplicaciones de la técnica de Fluorescencia inducida por láser	55
4.2. Diagrama de niveles y ecuaciones cinéticas	56
II Experimental	61
5. Metodología experimental	63
5.1. Dispositivo experimental	63
5.2. Láser de CO ₂	66
5.2.1. Estabilidad en energía	66
5.3. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	68
5.4. Esquema de irradiación y de detección	70
5.5. Fluorescencia del radical CCl ₂ y sistema de detección	72
5.6. Sincronización de los pulsos de los láseres de CO ₂ TEA y de Nd:YAG	74
5.7. Espectroscopía vibracional de cloroformo	76
III Resultados	79
6. Disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) de CDCl₃	81
6.1. Desarrollo experimental	82
6.2. Resultados	82
6.2.1. Probabilidad de disociación por pulso de CDCl ₃ en función de la fluencia Φ	82
Muestras de CDCl ₃ puro	82
Muestras de CDCl ₃ en mezclas con Ar	85
6.3. Cálculos	91
6.3.1. Caracterización del estado de transición	91
6.3.2. Modelo de ecuaciones cinéticas para la DMFIR de CDCl ₃	92
6.3.3. Resultados del modelo cinético	94
6.4. Resumen	98
7. Relajación por colisiones (quenching) del CCl₂(A¹B₁) en presencia de Ar	101
7.1. Desarrollo experimental	101
7.2. Resultados	102
7.3. Resumen	105
8. Cinética de la reacción CCl₂+CCl₂+Ar → C₂Cl₄+Ar	107
8.1. Desarrollo Experimental	107
8.2. Resultados	108
8.2.1. Discusión	115
8.3. Cálculos	115

8.3.1.	Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión (k_{∞})	116
8.3.2.	Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión (k_0)	125
8.3.3.	Determinación de la curva de <i>fall-off</i>	126
8.4.	Mecanismo de reacción y discusión	127
8.5.	Resumen	131
9.	Cinética de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl} + \text{M} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{M}$	133
9.1.	Desarrollo Experimental	133
9.2.	Resultados	134
9.3.	Cálculos	140
9.3.1.	Geometría y propiedades termodinámicas del estado de transición	140
9.3.2.	Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión (k_{∞})	145
9.3.3.	Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión (k_0)	146
9.3.4.	Constante de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura	147
9.3.5.	Mecanismo de reacción y discusión	150
9.4.	Resumen	158
10.	Reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$	159
10.1.	Desarrollo Experimental	159
10.2.	Resultados	160
10.3.	Cálculos	167
10.3.1.	Geometría y propiedades termodinámicas del estado de transición	167
10.3.2.	Determinación de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2}	173
10.3.3.	Canales de mínima energía para la reacción del radical CCl_2 con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ y $\text{O}_2(^1\Delta)$	177
10.3.4.	Cracterización de los factores que contribuyen a la barrera electrónica de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ en DFT.	185
10.3.5.	Inclusión de la corrección por dispersión, ΔE_{disp} .	193
10.3.6.	Mecanismo de reacción y discusión	199
10.4.	Resumen	202
IV	Conclusiones	205
11.	Conclusiones	207
11.1.	Probabilidad de disociación por pulso en la DMFIR de CDCl_3	208
11.2.	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$	209
11.3.	$\text{CCl}_2 + \text{HCl}$	209
11.4.	$\text{CCl}_2 + \text{O}_2$	210

11.5. Constantes de velocidad	212
11.6. Mecanismos de reacción	213
11.7. Perspectivas	214
V Apéndice	217
A. Cálculos de la energía de las moléculas y los estados de transición	219
B. Teoría de canales estadísticamente adiabáticos, cálculos de k_{∞}	223
C. Constante de velocidad de reacción en el régimen de alta presión, k_{∞}	225
D. Constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ en el régimen de baja presión	229
E. Ecuaciones cinéticas de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$	231
E.1. Experimentos con HCl	231
E.2. Experimentos con O_2	233
F. Constante rotacional centrífuga, $B_{cent}(r)$	235
G. Parámetros de Kassel	237
H. Cinética de las reacciones de descomposición $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ y $\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}$	239
I. Cálculos de la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ en el régimen de alta presión en función de la temperatura.	245
Bibliografía	249

Índice de figuras

2.1. Orbital atómico del tipo s .	13
2.2. Orbital atómico del tipo p .	13
2.3. Orbital atómico del tipo d .	14
3.1. Cantidad de canales de reacción en función de la energía, E ($\epsilon=0,02$, $\mathcal{B}_\infty = 2 \times 10^{-5}$, $\mathcal{B}_e = 1 \times 10^{-5}$, $a_1=0,3$, $a_2=0,1$).	39
3.2. Dependencia del parámetro ε de α/β	40
3.3. Dependencia del parámetro x de α/β	40
3.4. Dependencia de f_{rig} de $(k_B T/D)$. ($\alpha/\beta=0,5$ y $\beta r_e=4$)	44
3.5. Dependencia de f_{rig} en el límite de bajas temperaturas del factor de anisotropía A_1/D .	45
3.6. $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ en función de $X = \ln(k_B T/(D \exp(\beta r_e)))$.	46
3.7. Y en función de X para $\alpha/\beta = 0,5$ y $\alpha/\beta = 0,6$ y distintos valores del parámetro A_1/D .	46
3.8. Y en función de X para $\alpha/\beta = 0,25$ y $\alpha/\beta = 0,4$ y distintos valores del parámetro A_1/D .	47
3.9. Dependencia de k/k_∞ de k_0/k_∞ .	53
3.10. Dependencia de k/k_∞ de k_0/k_∞ , $F_{cent} = 0,9$.	53
3.11. Dependencia de F^{cf} de k_0/k_∞ , $F_{cent} = 0,1$.	54
3.12. Dependencia de F^{cf} de k_0/k_∞ , $F_{cent} = 0,9$.	54
4.1. Diagrama de energías para la excitación electrónica de una molécula desde su estado electrónico fundamental, al primer excitado.	57
4.2. Diagrama de niveles en la excitación y emisión de fluorescencia. S_0 es el estado electrónico fundamental y S_1 el primer nivel electrónico excitado. λ_{exc} y λ_{fluo} son las longitudes de onda de excitación y emisión de fluorescencia. Otros procesos de relajación que se ilustran son los de relajación de los modos de vibración del estado S_1 y decaimiento del estado S_1 hacia S_0 por colisiones.	58
4.3. Espectro de emisión y de absorción de fluorescencia.	59
4.4. Población $\tilde{N}_1$ en función del tiempo. $\tau=(q_{10} + \alpha_{10})t$.	60
4.5. Número de fotones incidentes en el detector en función del tiempo, y evolución temporal de la intensidad de fluorescencia. En trazo discontinuo se muestra la respuesta temporal del sistema de detección. ($\delta/(q_{10} + \alpha_{10}) = 10^{-1}$)	60
5.1. Dispositivo experimental empleando un láser de Nd:YAG como láser de excitación.	65

5.2. Dispositivo experimental empleando un láser de colorante como láser de excitación..	65
5.3. Los láseres de disociación y excitación inciden de forma colineal, y la detección de fluorescencia se realiza de forma perpendicular a los mismos.	66
5.4. Energía del láser de CO ₂ TEA en función del número de pulsos.	66
5.5. Estadística de las fluctuaciones de la energía del láser de CO ₂ TEA.	67
5.6. Perfil temporal del pulso del láser de CO ₂ TEA	67
5.7. Tiempo de conformación del pulso del láser de CO ₂ a partir de la señal de disparo del mismo.	68
5.8. Interferómetro de Michelson utilizado en el diseño de un espectrómetro IR por transformada de Fourier.	68
5.9. Geometría de irradiación IR y de detección de fluorescencia.	70
5.10. Perfil integrado de energía del haz del láser de CO ₂ TEA en el foco de la lente L ₃	71
5.11. Área del haz del láser de CO ₂ TEA.	72
5.12. Espectro de excitación del radical CCl ₂ .	73
5.13. Respuesta espectral del sistema de detección.	73
5.14. Sincronización entre los pulsos de disociación y excitación y la detección de la señal fluorescencia.	74
5.15. Intensidad de fluorescencia medida para distintos tiempos de retardo. La línea punteada indica el tiempo de aparición del láser de excitación.	75
5.16. Pulso de fluorescencia registrado por medio del fotomultiplicador.	75
5.17. Geometría de la molécula de CHCl ₃ .	76
5.18. Espectros de absorción IR de las moléculas CHCl ₃ y CDCl ₃ .	77
6.1. I_{fluor} vs Φ_0 para una muestra pura de CDCl ₃ a una presión de 1 Torr.	83
6.2. Fracción global remanente de moléculas en función del número de pulsos para distintas fluencias.	85
6.3. Volumen efectivo de disociación en función de la fluencia en el foco, Φ_0 .	86
6.4. Intensidad de fluorescencia en función de la fluencia Φ_0 para presiones de Ar de 0, 5, 30 y 40 Torr.	87
6.5. $\Phi_{1/2}$ en función de la presión total de la muestra.	88
6.6. σ en función de la presión total de la muestra.	89
6.7. Fracción global de moléculas disociadas por pulso en función de la presión total de la muestra.	90
6.8. Geometría del estado de transición de la reacción $CDCl_3 \longrightarrow CCl_2 + DCl$.	92
6.9. Número de estados vibracionales del CDCl ₃ con energía entre ϵ y δ_ϵ .	92
6.10. Constante de velocidad de disociación en función de la energía vibracional E_{vib} .	94
6.11. Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl ₃ y 10 Torr de Ar.	95
6.12. Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl ₃ y 20 Torr de Ar.	96

6.13. Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 30 Torr de Ar.	97
6.14. Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 40 Torr de Ar.	98
7.1. Señal de fluorescencia en función del tiempo. Experimental (Azul). Ajuste con el modelo (Rojo).	103
7.2. Velocidad de decaimiento del radical CCl_2 en su estado excitado (A^1B_1) por emisión de fluorescencia en función de la presión de Ar.	104
8.1. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos del láser de disociación.	108
8.2. Fracción de moléculas disociadas por pulso en función de la presión de argón, [Ar].	109
8.3. Intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre los pulsos de los láseres de disociación y excitación. Experimento correspondiente a una presión de 1 Torr de CDCl_3 y 25 Torr de Ar.	110
8.4. Inversa de la intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo de retardo entre los láseres de disociación y excitación.	111
8.5. Constante de velocidad de recombinación en función de la presión de Ar.	112
8.6. Intensidad de fluorescencia en función de la fluencia de irradiación del láser de disociación en el foco a distintas presiones de Ar.	113
8.7. Intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo para $\Phi_0 = 15 \text{ J cm}^{-2}$ y 100 J cm^{-2}	114
8.8. Configuraciones del C_2Cl_4 calculadas a lo largo del camino de mínima energía de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Los cálculos fueron realizados al nivel B3LYP/6-311+g(3df).	116
8.9. Energía potencial de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. G4: (■); (---) Potencial de Morse con $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$; (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,88 + 1,77(r - 1,344) - 0,53(r - 1,344)^2$	117
8.10. Constante rotacional centrífuga en función de la longitud del enlace C-C.	119
8.11. Barrera centrífuga en función de $J(J+1)$, calculada al nivel de teoría B3LYP/MG3S.	119
8.12. $\log(\nu)$ a lo largo de la coordenada de reacción. Cálculos realizados al nivel de teoría B3LYP/MG3S. (●): twist ($\alpha = 1,37 \text{ \AA}^{-1}$); (■): s-rock ($\alpha = 1,42 \text{ \AA}^{-1}$); (▲): a-rock ($\alpha = 1,51 \text{ \AA}^{-1}$); (▼): s-wagg ($\alpha = 1,17 \text{ \AA}^{-1}$); (◆): a-wagg ($\alpha = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$).	123
8.13. Curva de <i>fall-off</i> de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Experimento, ○. Ajuste con los parámetros $-\langle \Delta E \rangle = 60 \text{ cm}^{-1}$, $T = 600 \text{ K}$ y $k_\infty = (7,2 \times 10^{-13}) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (—). Ecuación 3.142 con $F(x) = 1$, (—). Ajuste con $T = 300 \text{ K}$, (---). Extrapolación a los límites, k_0 y k_∞ (—).	127
8.14. Energías, en kcal mol^{-1} , de las especies involucradas en el mecanismo de la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 . Cálculos realizados empleando el modelo G4.	129

8.15. Geometrías moleculares de las especies intervinientes en el mecanismo de la Figura 8.14. Cálculos realizados al nivel de teoría B3LYP/6-311+g(3df).	130
9.1. Espectro IR de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 40 Torr de HCl. Muestra sin irradiar (Azul). Muestra irradiada con 6500 pulsos (Verde).	134
9.2. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de HCl.	135
9.3. Fracción global de moléculas disociadas por pulso en función de la presión de HCl.	136
9.4. Intensidad de fluorescencia en función del tiempo para mezclas con 30 Torr de Ar y 30 Torr de HCl, respectivamente.	137
9.5. Intensidad de fluorescencia en función del tiempo para las presiones de HCl = 10, 20 y 40 Torr. También se muestran los resultados obtenidos para una mezcla de CDCl_3 con 30 Torr de Ar.	138
9.6. Velocidad de reacción de recombinación entre radicales CCl_2 , $k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]_0$, y con HCl, $k_{\text{HCl}} [\text{HCl}]$, en función de la presión de HCl.	139
9.7. Geometría del estado de transición de la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. θ es el ángulo conformado por Cl_aCCl_c y ϕ por CHCl_c . La longitud del enlace C- Cl_a es r_{CCl_a} , la del enlace C-H r_{CH} y la del enlace C- Cl_c , r_{CCl_c}	141
9.8. ΔE_0 calculado por medio del método G4(MP2) en función del calculado a partir del método G4.	144
9.9. Velocidad de reacción en función de la presión de HCl. Cálculos G4 (—). Cálculos G4MP2 (—).	150
9.10. $\Delta[\text{CHCl}_3]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para las presiones de HCl, 10 Torr, 20 Torr, 30 Torr y 40 Torr.	152
9.11. $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 10 Torr.	153
9.12. $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 20 Torr.	154
9.13. $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 40 Torr.	155
9.14. Parámetro η_{chcl3} en función de la presión de HCl.	156
9.15. Parámetro η_{c2cl4} en función de la presión de HCl.	157
10.1. Espectro de absorbancia de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 5 Torr de O_2 . En azul se muestra el espectro antes de la irradiación y en rojo el de la muestra irradiada.	160
10.2. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de O_2	161
10.3. Fracción de moléculas de CDCl_3 disociadas por pulso en función de la presión de O_2	162
10.4. $\Delta[\text{CCl}_2\text{O}]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de O_2 de 20 Torr.	163
10.5. Parámetro η_{ccl2o} en función de la presión de O_2	164

10.6. Intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo para una presión de O_2 : (●) 30 Torr, (●) 60 Torr y (●) 150 Torr. (---): Modelo cinético.	165
10.7. Velocidad de la reacción $CCl_2 + O_2$ en función de la presión de O_2	166
10.8. Geometría del estado de transición de la reacción $CCl_2 + O_2 \longrightarrow CCl_2O + O$. θ es el ángulo conformado por COO y ϕ por ClCCl. La longitud del enlace C-O es r_{CO} , la del enlace O-O r_{OO} y la del enlace C-Cl, r_{CCl}	168
10.9. Longitudes de enlace r_{co} y r_{oo} en función de la coordenada intrínseca de reacción s	178
10.10Ángulos de enlace $\theta = \angle C-O-O$ y $\psi = \angle Cl-C-O-O$ en función de la coordenada intrínseca de reacción s	180
10.11Mecanismo de las reacciones $CCl_2 + O_2(^3\Sigma_g^-)$ (—) y $CCl_2 + O_2(^1\Delta)$ (—). Cálculos realizados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).	181
10.12Esquema de la geometría del diclorodioxirano optimizada al nivel B3LYP/6-311+G(3df).	183
10.13a) Intermediario de la reacción en la configuración de spin triplete. b) Intermediario de la reacción en la configuración de spin singlete.	184
10.14Potencial electrónico en función de la longitud del enlace CO, r_{co} . Las energías son relativas a la del intermediario en la configuración singlete.	184
10.15Energía electrónica en función de la coordenada r_{co} , calculada empleando el método BD(T)/6-311+G(3df) // B2PLYP/6-311+G(3df).	185
10.16Energía electrónica en función de la longitud del enlace CO, R_{CO} . Cálculos realizados empleando distintos funcionales de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).	186
10.17Barrera de reacción en función de la longitud del enlace C-O. Cálculos realizados a partir de diversas formulaciones del funcional de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).	187
10.18Factorización de la energía electrónica, E_e , en los términos E^* y E_{xc} . Cálculos realizados utilizando distintas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).	188
10.19Energía de intercambio, y de correlación en función de la longitud del enlace C-O, R_{CO}	189
10.20Contribución a la barrera de energía de la reacción ΔE_0 de los términos ΔE_{xc} , ΔE_x y ΔE_c para los métodos DFT empleados.	191
10.21 ΔE_c en función de ΔE_x	192
10.22Energía electrónica y de dispersión en función de la longitud del enlace R_{CO}	194
10.23Resultados de ΔE_0 considerando u omitiendo la energía de dispersión.	195
10.24 ΔE_0 (con dispersión) en función de ΔE_0 (sin dispersión). A partir de la regresión lineal se obtuvo el valor de $1,2 \pm 0,2$ para la pendiente y $-2,2 \pm 1,1$ para la ordenada al origen.	196
10.25Eficiencia de formación de CCl_2O , η_{ccl2o} , en función de la presión de O_2 . Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por medio del modelo cinético.	201

10.26	Eficiencia de formación de CCl_2O , η_{ccl2o} , en función de la presión de O_2 . Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por medio del ajuste con el modelo cinético propuesto.	202
A.1.	Estructuras moleculares de los reactivos, intermediarios y productos de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$ y $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. Gris: Carbono. Rojo: Oxígeno. Blanco: Hidrógeno. Verde: Cloro.	221
H.1.	Energía electrónica en función de la coordenada de reacción, correspondiente a la reacción de descomposición $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. G3S: (■); (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,66 \text{ \AA}^{-1}$	240
H.2.	Energía potencial de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_3$. G4: (■); (---) Potencial de Morse con $\beta = 2,34 \text{ \AA}^{-1}$; (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,78 + 0,55 \times (r - 1,714) - 0,28 \times (r - 1,714)^2$	241
H.3.	Frecuencias de los modos de transición a lo largo de la coordenada de reacción. (●) $\alpha_1 = 0,80 \text{ \AA}^{-1}$, (■) $\alpha_2 = 0,88 \text{ \AA}^{-1}$	242
H.4.	Frecuencias de los modos de transición a lo largo de la coordenada de reacción. (■) $\alpha_1 = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$, (●) $\alpha_2 = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$	243

Indice de tablas

2.1. Composición de las funciones de Pople.	14
2.2. Composición de las funciones de Ahlrichs.	15
2.3. Composición de las funciones de Dunning.	15
2.4. Clasificación de los funcionales de correlación e intercambio.	16
2.5. Métodos DFT usualmente hallados en la literatura.	17
2.6. Errores absolutos medios estimados para las barreras de energía de distintos tipos de reacciones con distintos funcionales de la densidad.	18
2.7. Rendimiento de distintos funcionales al comparar con los resultados experimentales de la base de datos G3.	19
2.8. Desviación estándar y error absoluto medio para diferentes modelos compuestos.	20
2.9. Desviación estándar y error absoluto medio para los niveles de teoría G3 y G4.	22
2.10. Desviación estándar en los cálculos de energías a partir de los niveles de teoría G3, G4 y G4MP2.	23
2.11. Errores de cálculo (Exp-Teoría, kcal mol ⁻¹) de los métodos CBS-Q, CBS-QB3 y G3. DAM: Error absoluto medio. rms: Desviación estándar. Max: Error máximo.	25
3.1. Factores de corrección por acoplamiento de momento angular.	41
3.2. Parámetros de ajuste α_i empleados en la obtención de las constantes de velocidad de recombinación por medio de la ecuación (3.110). ($\alpha/\beta=0,5$)	43
3.3. Parámetros de ajuste δ_i para la obtención de los factores de rigidez, f_{rig} . ($\alpha/\beta=0,5$)	45
5.1. Modos de oscilación del CHCl ₃ y CDCl ₃	76
6.1. Frecuencias vibracionales del estado de transición de la reacción de disociación CDCl ₃ $\longrightarrow$ CCl ₂ + DCl. CR corresponde a la coordenada de reacción y, por lo tanto, posee una frecuencia de vibración negativa.	91
7.1. Constantes de relajación por colisiones del radical CCl ₂ (A^1B_1) con diferentes gases.	104
8.1. Parámetros de ajuste del potencial de Morse para los diferentes funcionales de la densidad.	118
8.2. Parámetros de anisotropía, α , de los respectivos modos de transición calculados para los diferentes niveles de teoría.	121
8.3. Valores promedio de los parámetros de anisotropía, α , calculados para los diferentes niveles de teoría.	122

8.4. Valores medios de las constantes de velocidad en el régimen de alta presión, k_{∞}^{pst} y k_{∞} , y factores de rigidez, f_{rig} , derivados con el SSACM utilizando los valores de α de la Tabla 8.2 y $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$	123
8.5. Valores medios de las constantes de velocidad en el régimen de alta presión, k_{∞}^{pst} y k_{∞} , y factores de rigidez, f_{rig} , derivados con el SACM/CT utilizando los valores de α de la Tabla 8.3 y $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$	124
8.6. Dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de recombinación en el régimen de baja presión, k_0 . Z_{LJ} en unidades de $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_0/[M]$ en $\text{cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y K_c en molécula cm^{-3}	125
9.1. Longitudes de enlace (en $\text{\AA}$) y ángulos (en grados) del estado de transición.	141
9.2. Frecuencias de vibración y constantes rotacionales del estado de transición, calculadas por medio de la teoría del funcional de la densidad y empleando la base 6-311++G(3df,3pd).	142
9.3. Barreras de energía de la reacción de asociación en kcal mol^{-1} calculada por medio de diferentes modelos del funcional de la densidad.	143
9.4. Barreras de energía de la reacción de asociación y entalpías de disociación en kcal mol^{-1} calculadas utilizando diferentes niveles de teoría.	143
9.5. Constante de velocidad de disociación, k_{dis} , en s^{-1} . Constante de velocidad de recombinación k_{∞} , en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Constante de equilibrio de la reacción, K_{eq} , en molécula cm^{-3}	146
9.6. Dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de recombinación en el régimen de baja presión, k_0 . Z_{LJ} en unidades de $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_0/[M]$ en $\text{cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$	147
9.7. Dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio y las constantes de velocidad de disociación y asociación en el límite de alta presión y a 1 atm de presión. Cálculos realizados empleando $\Delta E_0 = 1,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ y B3LYP/6-311++G(3df,3pd). k_{dis} en s^{-1} , k_{as} en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y K_{eq} en molécula cm^{-3}	149
10.1. Parámetros de la geometría del estado de transición. (Longitudes de enlace en $\text{\AA}$ y ángulos en grados).	168
10.2. Frecuencias de vibración y constantes rotacionales del estado de transición. Cálculos realizados con la teoría del funcional de la densidad y la base 6-311+G(3df).	169
10.3. Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando la teoría del funcional de la densidad.	170
10.4. Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método G4MP2.	171
10.5. Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método G4.	171
10.6. Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método CBS-QB3.	172

10.7. Cálculos del factor preexponencial $\mathcal{A}$ y de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	174
10.8. Cálculos del factor preexponencial $\mathcal{A}$ y de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	174
10.9. Constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, en función de la temperatura. Valores medios correspondientes a los cálculos realizados utilizando los métodos DFT. En la columna Δk_{O_2} se muestra la desviación estándar del cálculo de k_{O_2} para cada temperatura.	175
10.10 Constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, en función de la temperatura. Cálculos realizados utilizando los métodos G4MP2 y G4.	175
10.11 Factores que intervienen en el cálculo de energía empleando el método G4. Se realizaron cálculos de punto fijo empleando diferentes formulaciones de la teoría del funcional de la densidad con la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).	177
10.12 Entalpías de reacción en kcal mol^{-1} a 0 K relativas a $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$	179
10.13 Contribuciones a la barrera de reacción ΔE_0 de los términos ΔE^* , ΔE_x y ΔE_c . Las energías se expresan en kcal mol^{-1}	193
10.14 Valores de ΔE_0 obtenidos considerando u omitiendo la energía de dispersión.	195
10.15 Factor preexponencial $\mathcal{A}$ y constante de velocidad de reacción k_{O_2} a 300 K, con y sin la corrección por dispersión. $\mathcal{F}$ y k_{O_2} están en unidades $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	198
A.1. Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales B3LYP, M06-2X, BMK, M05-2X y M06-HF. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.	219
A.2. Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales BH&HLYP, B97-1, B97-2, B98. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.	219
A.3. Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales X3LYP, PBE1PBE, mPW1PW91. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.	220
A.4. Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando el nivel de teoría G4MP2. Energía en unidades de Hartree. Los cálculos de las geometrías moleculares se realizaron con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.	220

A.5. Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando el nivel de teoría G4. Energía en unidades de Hartree. Los cálculos de las geometrías moleculares se realizaron con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.	220
B.1. $k_{\infty}^{pst} = A Q_{cent}^{*}$ en función de la temperatura. Con $A = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2}$	223
B.2. Dependencia de los parámetros cinéticos del modelo SSACM con la temperatura.	224
C.1. Factor de rigidez, f_{rig} , en función de la temperatura. Cálculos realizados empleando el modelo SSACM y diferentes formalismos del funcional de la densidad.	225
C.2. Constante de velocidad k_{∞} calculada empleando el formalismo SSACM y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.	226
C.3. Factor de rigidez, f_{rig} , en función de la temperatura. Cálculos realizados empleando el formalismo SACM/CT y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.	227
C.4. Constante de velocidad k_{∞} calculada empleando el formalismo SACM/CT y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.	228
D.1. Cálculo de k_0^{cf} en el régimen de colisiones fuertes en función de la temperatura. $k_0^{cf}/[M]$ en $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$, K_c en molécula cm^{-3} , y Z_{LJ} en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	229
F.1. Cálculos de los parámetros del potencial centrífugo, B_e , a_1 , a_2 , ν , C_{ν}	235
G.1. Parámetros de Kassel, S_k y B_k , y factor de ensanchamiento central, F_{cent}^{cf} , en función de la temperatura, T	237
H.1. Parámetros cinéticos de la reacción $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. k_{∞}^{pst} y k_{∞} en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, f_{rig} sin unidades y k_{dis} en s^{-1} . K_{eq} en molécula cm^{-3}	243
H.2. Parámetros cinéticos de la reacción $\text{CCl}_3 \longleftrightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}$. k_{∞}^{pst} y k_{∞} en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, f_{rig} sin unidades y k_{dis} en s^{-1} . K_{eq} en molécula cm^{-3}	244
I.1. Cálculos de k_{∞} a las temperaturas 300 K, 500 K, 1000 K y 1250 K utilizando la teoría G4(MP2). En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.	245
I.2. Cálculos de k_{∞} a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría G4(MP2). En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.	246
I.3. Cálculos de k_{∞} en función de la temperatura utilizando la teoría G4. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.	246

- I.4. Cálculos de k_{∞} a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría G4. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares. 247
- I.5. Cálculos de k_{∞} en función de la temperatura utilizando la teoría CBS-QB3. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares. 247
- I.6. Cálculos de k_{∞} a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría CBS-QB3. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares. 248

Capítulo 1

Introducción

Los hidrocarburos clorados son ampliamente utilizados en la industria. Metanos, etanos y etenos clorados son utilizados como solventes dada su capacidad de eliminar una gran variedad de grasas y aceites entre otros y por no ser corrosivos para el metal, ni inflamables, ni explosivos. Bifenilos policlorados son empleados como dieléctricos y refrigerantes en transformadores, capacitores y motores. La degradación de los hidrocarburos clorados da lugar a nuevos compuestos con igual o mayor toxicidad que la sustancia original. A su vez, por su escasa reactividad, muchos de ellos alcanzan las partes superiores de la atmósfera y contribuyen a la destrucción de la capa de ozono. Por lo tanto, existe una gran necesidad de eliminar cantidades importantes de estos compuestos. Los procesos comúnmente empleados en el tratamiento de sus desechos son los de incineración y pirólisis, los cuales conducen a la formación de diferentes compuestos clorados, que actúan como intermediarios de reacción [1]. En especial los radicales clorados son especies altamente reactivas y, por lo tanto, es muy importante entender los mecanismos de reacción de los mismos, así como determinar las constantes de velocidad de las reacciones involucradas.

Particularmente, uno de los hidrocarburos ampliamente utilizado en la industria es el cloroformo. El mismo es empleado en numerosos procesos industriales como la producción de teflón, como solvente y en la fabricación de colorantes y pesticidas. La descomposición del cloroformo por pirólisis y en experimentos de ondas de choque (*shock waves*) ha sido el motivo de diversos estudios en los cuales se ha caracterizado el proceso en variadas condiciones de presión y temperatura [2, 3, 4].

También, el interés en el cloroformo radica en su utilización como molécula precursora en el desarrollo de técnicas de gran eficiencia para la separación de isótopos de hidrógeno (H/D/T) [5, 6, 7, 8] por fotólisis. Estas técnicas resultan promisorias para el destriado del agua pesada (D₂O) utilizada como moderadora de los neutrones en los reactores nucleares del tipo CANDU que utilizan uranio natural como combustible. En este sentido, el desarrollo de láseres de CO₂ con gran capacidad de sintonización y alta potencia ha permitido un gran avance en la performance de estas técnicas. Dichos láseres poseen una amplia capacidad de sintonización en un entorno de 10 μm , siendo la línea 10P(48), ($\nu_4 = 916 \text{ cm}^{-1}$), resonante con el modo de flexión del enlace C-D del cloroformo deuterado (CDCl₃) que posee una frecuencia de vibración de $\nu_4 = 914 \text{ cm}^{-1}$. Por ende, dada la diferencia entre las frecuencias de las diferentes especies isotópicas, $\nu_4 = 1220 \text{ cm}^{-1}$ para CHCl₃ y $\nu_4 = 835 \text{ cm}^{-1}$ para CCl₃D, es posible lograr un alto grado de selectividad en la disociación de una dada

especie. A través de la irradiación de una mezcla isotópica con una frecuencia del láser resonante con la de una especie de interés se obtiene el enriquecimiento del isótopo que se desea separar.

En los experimentos de la descomposición de CHCl_3 por pirólisis, ondas de choque y fotólisis[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] se han determinado tres canales principales:



siendo el canal de menor entalpía de reacción el que corresponde a la eliminación de CCl_2 y HCl . Por lo tanto, la formación de productos dependerá fuertemente de la cinética de reacción del radical CCl_2 . Poco se conoce de las reacciones de dicho radical con CCl_2 , HCl y O_2 . La reacción de recombinación entre radicales CCl_2 produce C_2Cl_4 , el cual es observado como uno de los productos mayoritarios en la pirólisis de CHCl_3 . La reacción con HCl produce CHCl_3 , lo que afecta directamente la eficiencia del proceso de descomposición. Y, como usualmente en los procesos de separación de isótopos de hidrógeno por láser el O_2 aparece como contaminante, es importante conocer los posibles mecanismos de reacción de este compuesto con CCl_2 .

Si bien la reacción de recombinación de radicales CCl_2 entre sí ha sido estudiada en varios trabajos [2, 3, 4], la información reportada es bastante incompleta. En particular, no se encontraron reportes de la constante de velocidad de la reacción en función de la presión y la temperatura. Kumaran et al. [2] han estudiado mediante experimentos de ondas de choque la descomposición térmica de CHCl_3 diluido en Kr a altas temperaturas. En esta investigación determinaron la constante de velocidad de la reacción de recombinación de los radicales CCl_2 , $\text{CCl}_2\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 + \text{Kr} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Kr}$, en el régimen de baja presión y la dependencia con la temperatura de la reacción de formación del producto C_2Cl_2 , $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$. El análisis termoquímico que realizaron no les permitió explicar la dependencia con la temperatura hallada para la constante de velocidad de este último proceso. Posteriormente, Won et al. [3] estudiaron la descomposición térmica de CHCl_3 y determinaron la constante de velocidad de la reacción de recombinación entre los radicales CCl_2 diluidos en Ar, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 + \text{Ar} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Ar}$, a una presión de 1 atm. El modelo cinético que propusieron para explicar la formación de productos y el consumo de reactivos sobreestima la cantidad de C_2Cl_4 formado.

Con respecto a la cinética de la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$, no se hallaron reportes previos en la literatura de la constante de velocidad en función de la presión y la temperatura y, para la barrera de energía se encontraron discrepancias significativas. En particular, Zhu et al. [4] y Kumaran et al. [2] reportaron para este importante parámetro valores de 0,9 y 3,8 kcal mol⁻¹, respectivamente. Por otro lado, la reacción con O_2 ha sido escasamente estudiada, hallándose un único reporte de una cota superior de $k_{\text{O}_2} \leq 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad [9].

En la División Fotofísica Láser en Gases del DEILAP se ha estudiado ampliamente la

separación de los isótopos del hidrógeno, D y H, a partir de la descomposición de CDCl_3 en mezclas con CHCl_3 por medio de la técnica de Disociación Multifotónica Infrarroja (DMFIR) [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] con láseres de CO_2 TEA. En los trabajos realizados en mezclas con Ar, con HCl, y con O_2 se encontraron como productos mayoritarios, C_2Cl_4 , CHCl_3 y CCl_2O , respectivamente. La formación de estos productos se asocia a la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 y a las reacciones de asociación del mismo con HCl y O_2 , respectivamente.

Debido a la falta de información respecto de los parámetros cinéticos de dichas reacciones y con el fin de caracterizar la eficiencia de formación de los productos hallados en los experimentos de DMFIR y de establecer cómo las mencionadas reacciones pueden afectar el proceso de separación isotópica, se propusieron experimentos para la determinación de las constantes de velocidad de las mismas. También se propuso el cálculo de dichas constantes de velocidad en variadas condiciones de presión y temperatura para, de esta forma, realizar una comparación con los resultados experimentales en diversas condiciones de trabajo.

Estas consideraciones llevaron a que la presente Tesis se centre en el estudio experimental y teórico de la cinética de las reacciones del radical CCl_2 con las especies CCl_2 , HCl y O_2 . El objetivo fue realizar una determinación directa de las constantes de velocidad de dichas reacciones en diferentes condiciones de presión y temperatura, independientemente de los diferentes mecanismos que puedan estar involucrados. En particular, se propuso la determinación experimental de la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y el cálculo de la barrera de energía. La comparación de dichos resultados permitió explicar las discrepancias halladas en los reportes de este parámetro, de gran importancia para la descripción de la cinética de la reacción. Por otro lado, se pretendió completar la información hallada en la literatura respecto de la cinética de la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 , en especial, completar la información relativa a la dependencia de la constante de velocidad de la reacción con la presión y la temperatura. Por último, se realizó la determinación directa de la constante de velocidad de la reacción de asociación con O_2 , tanto experimental como teóricamente, de forma de adquirir herramientas que permitieran caracterizar la eficiencia de la formación de CCl_2O en la DMFIR de CDCl_3 en presencia de O_2 .

La cinética de dichas reacciones se estudió a través del seguimiento de la concentración de radicales CCl_2 por medio de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser (FIL). Para ello se optimizó el funcionamiento de una facilidad de flash-fotólisis con DMFIR y detección por FIL que había sido previamente implementada en el DEILAP [19], logrando una alta sensibilidad en la detección de dichos radicales. Esto permitió realizar una caracterización de la disociación de CDCl_3 , de la formación de radicales CCl_2 en diversas condiciones de irradiación y determinar las constantes de velocidad de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$.

Los experimentos fueron complementados con cálculos realizados a partir de métodos de química cuántica y de determinación de las constantes de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura a partir de modelos bien establecidos. Los valores de los cálculos fueron empleados en la modelización de los resultados de los experimentos. De esta forma se corroboró el rango de precisión y exactitud de las teorías utilizadas.

Se emplearon los métodos *ab initio* de alto nivel G4(MP2) [20], G4 [21] y CBS-QB3 [22] y diversas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para obtener información estructural, espectroscópica y termodinámica de los reactivos, productos y estados de transición de las reacciones. Se calcularon las barreras de energía y entalpías de reacción, empleando estos parámetros en la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones.

Se calcularon las constantes de velocidad de las respectivas reacciones en los regímenes de alta y baja presión. La constante de velocidad en el límite de alta presión para la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 fue determinada a partir de las formulaciones SSACM (Teoría de Canales Estadísticamente Adiabáticos) [23] y SACM/CT (Teoría de Canales Estadísticamente Adiabáticos combinada con cálculos de Trayectorias Clásicas) [24, 25]. Se utilizó la TST (Teoría del Estado de Transición) [26] para determinar las correspondientes a las reacciones de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$. La constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión se calculó empleando el formalismo de Troe [27, 28]. La dependencia de la presión y la temperatura se deduce a partir de la teoría RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel- Markus) y, en el presente trabajo se emplearon expresiones analíticas que interpolan los valores de la constante de velocidad de reacción entre los regímenes de baja y alta presión [29, 27, 30].

Si bien existían algunos resultados experimentales referentes a las reacciones estudiadas en esta Tesis, es importante destacar que los cálculos teóricos realizados en el marco de la misma son los primeros en describir la cinética del radical CCl_2 de forma completa en variadas condiciones de presión y temperatura.

La Tesis está organizada en tres grandes partes. En la Parte I se desarrollan los modelos teóricos utilizados en el trabajo. Se describen los métodos de química cuántica y las teorías utilizadas en el cálculo de las constantes de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura. También se realiza una descripción de los fundamentos de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser. En la Parte II se describe la metodología experimental utilizada: el sistema de DMFIR, el sistema de detección de fluorescencia, y el sistema de sincronización de los láseres de disociación y excitación. En la Parte III se muestran los resultados de los experimentos de DMFIR de CDCl_3 y de caracterización de la emisión de fluorescencia de los radicales CCl_2 . También se detallan las mediciones de las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas y los cálculos de las mismas en función de la presión y la temperatura. En la Parte IV se presentan las conclusiones generales de la Tesis. Se comparan los resultados de los cálculos de las constantes de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura con los medidos, se caracteriza la precisión de los métodos de cálculo y se define el intervalo de validez de las teorías empleadas. A su vez, se resalta la importancia de los modelos desarrollados para el control de las condiciones de futuros experimentos así como para la modelización de los mecanismos de reacción, permitiendo la descripción de la eficiencia del proceso de DMFIR de CDCl_3 en diversas condiciones de trabajo.

Parte I

Teoría

Capítulo 2

Teoría molecular

En el presente capítulo se describen someramente algunos de los métodos de la química cuántica más empleados en la determinación de estructuras moleculares y propiedades termodinámicas[31]. Comenzaremos con una descripción de la ecuación de Schrödinger y del Hamiltoniano molecular. Luego, se describirá la aproximación de Born-Oppenheimer que se emplea en el desarrollo de la teoría de Hartree-Fock. Los orbitales moleculares que se emplean están formados por una combinación lineal de orbitales atómicos. Luego, se introducirá la ecuación de Roothaan-Hall y los coeficientes correspondientes a partir de los cuales se realizará la expansión de los orbitales moleculares en orbitales atómicos. A continuación se presentará una descripción del método del funcional de la densidad. Finalmente se realizará una descripción de los métodos *ab initio* G4 y G4MP2.

2.1. La ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular

Comenzaremos definiendo a la función de onda de la molécula la cual depende de las coordenadas espaciales de los electrones, $\mathbf{r}_i$, y los núcleos $\mathbf{R}_i$. La función de onda está vinculada con la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera

$$\{T + V\}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde T es el operador de energía cinética y V el término de energía potencial. Luego, si el potencial es independiente del tiempo, la función de onda podrá escribirse separando las variables espaciales y temporales, $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$. La parte espacial de la función de onda cumplirá con la ecuación de autovalores y autovectores

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

siendo E la energía asociada a la autofunción $\psi(\mathbf{r})$. El operador de energía cinética estará determinado por la ecuación (2.3)

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{-\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.3)$$

La sumatoria se extiende sobre las distintas partículas de masa m_k . El operador de energía potencial está dado por

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.4)$$

siendo ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, r_{jk} la distancia entre las partículas j y k y, e_j y e_k , las respectivas cargas de las partículas. Finalmente, realizando la distinción entre las coordenadas nucleares y electrónicas, la energía potencial se expresa como,

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i \sum_I \frac{Ze^2}{\Delta r_{iI}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} + \sum_I \sum_{J < I} \frac{Z^2 e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \quad (2.5)$$

donde r_i son las coordenadas electrónicas, R_I las nucleares, y Z el número atómico de los núcleos. El primer término de la ecuación (2.5) describe la interacción electrón-núcleo, el segundo, la interacción de repulsión electrón-electrón y el tercero, la interacción de repulsión entre los núcleos.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

En la aproximación de Born-Oppenheimer se considera que los electrones se desplazan en un campo generado por los núcleos fijos. Dicha aproximación es razonable debido a que la masa de un núcleo es típicamente cientos de veces mayor a la de los electrones. Por lo tanto, los núcleos se desplazan a velocidades mucho menores que la de los electrones y, por ende, los electrones se reordenan instantáneamente frente a cambios en la posición de los núcleos. Por lo tanto, en la molécula, la distribución de carga dependerá de la posición de los núcleos y no de las velocidades de los mismos. Luego, la aproximación de Born-Oppenheimer permite resolver el problema electrónico y nuclear de forma desacoplada, siendo el Hamiltoniano electrónico

$$\mathbf{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \left(- \sum_i \sum_I \frac{Z}{\Delta r_{iI}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{\Delta r_{ij}} + \sum_I \sum_{J < I} \frac{Z^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \quad (2.6)$$

donde $\mathbf{H}^{elec}$ se ha expresado en unidades atómicas, es decir la longitudes en unidades del radio atómico de Bohr a_0 , y la energía en hartree:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (2.7)$$

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0}$$

Luego, la función de onda electrónica cumplirá con la ecuación de autofunciones y autovaleores,

$$\mathbf{H}^{elec} \psi^{elec}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E^{ef}(\mathbf{R}) \psi^{elec}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.8)$$

donde $E^{ef}(\mathbf{R})$ es la energía de la configuración electrónica que depende de las coordenadas nucleares. Adicionalmente, $E^{ef}(\mathbf{R})$ es el campo efectivo que afecta a los núcleos debido a la distribución de carga electrónica. En consecuencia, el Hamiltoniano de los núcleos se escribirá de la forma

$$\mathbf{H}^{nuclear} = -\frac{1}{2} \sum_I \left(\frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2} \right) + E^{ef}(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Y, la expresión detallada en la ecuación (2.9) se emplea en la resolución del problema nuclear, determinando los modos de vibración, rotación y traslación de los núcleos.

2.3. Teoría de Hartree-Fock

La función de onda que describe la distribución de los electrones en la molécula ψ^{elec} debe cumplir la condición de normalización,

$$\int |\psi^{elec}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r} = N \quad (2.10)$$

siendo N el número de electrones de la molécula. Al mismo tiempo, dado que los electrones son fermiones, la función de onda de los electrones deberá cumplir con la condición de antisimetría,

$$\psi^{elec}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi^{elec}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.11)$$

En la teoría de Hartree-Fock [32] la función de onda de los electrones se expresa mediante el denominado determinante de Slater

$$\psi^{elec} = \det \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_n(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_3) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) & \dots & \varphi_n(\mathbf{x}_3) \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_n(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

donde las φ_i son los orbitales moleculares que tienen en cuenta la parte espacial y de spin. Si α y β representan las funciones de spin $\uparrow$ y $\downarrow$, el determinante de Slater se escribirá de la forma

$$\psi^{elec} = \det \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta & \dots & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_1)\alpha & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_1)\beta \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta & \dots & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_2)\alpha & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_2)\beta \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_3)\beta & \dots & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_3)\alpha & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_3)\beta \\ . & . & \dots & . & . \\ . & . & \dots & . & . \\ . & . & \dots & . & . \\ \phi_1(\mathbf{r}_N)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_N)\beta & \dots & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_N)\alpha & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_N)\beta \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

donde las funciones ϕ_i representan la parte espacial de los orbitales moleculares. Los orbitales moleculares, ϕ_i , se expresan como combinación lineal de funciones de base, χ_μ , que se describen en la Sección 2.3.1. Luego, el problema de minimizar la energía de la molécula se reduce a hallar los coeficientes $c_{\mu i}$ que determinan los orbitales moleculares

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.14)$$

En el formalismo de Hartree-Fock los orbitales moleculares ϕ_i son autofunciones del operador de Fock

$$f(1) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (2.15)$$

estando el operador de Fock definido por la ecuación (2.16)

$$f(1) = h(1) + \sum_a 2J_a(1) - K_a(1) \quad (2.16)$$

donde

$$\begin{aligned} h(1) &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \\ J_a(1) &= \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_a(\mathbf{r}_2) \\ K_a(1) &= \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_a(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Luego, si χ_μ es la base en la cual expandimos los orbitales moleculares, los coeficientes $c_{\mu i}$ se obtendrán de la ecuación de autovectores y autovalores,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.18)$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de solapamiento y $\mathbf{F}$ la matriz de Fock, definidas respectivamente por las ecuaciones (2.19) y (2.20)

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (2.20)$$

Luego, la densidad de carga estará dada, en términos de los elementos de la base $\{\chi_\nu\}$, por la expresión (2.21)

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \\
 &= 2 \sum_j \left(\sum_m c_{mj}^* \chi_m^*(\mathbf{r}) \right) \left(\sum_l c_{lj} \chi_l(\mathbf{r}) \right) \\
 &= 2 \sum_{ml} \left(\sum_j c_{mj} c_{lj} \right) \chi_m^*(\mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_{ml} P_{lm} \chi_m^*(\mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

En esta ecuación se definen los elementos de la matriz de densidad de carga como,

$$P_{lm} = \sum_j 2 c_{mj}^* c_{lj} \tag{2.22}$$

Finalmente, los elementos de la matriz de Fock estarán dados por,

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \sum_m \sum_k P_{mk} [(\mu\nu|km) - \frac{1}{2}(\mu m|k\nu)] \tag{2.23}$$

Aquí $\mathbf{H}_{\mu\nu}^{core}$ es el elemento de la matriz de Fock que tiene en cuenta la energía cinética de los electrones y el potencial de interacción entre los electrones y los núcleos.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} &= \mathbf{T}_{\mu\nu} + \mathbf{V}_{\mu\nu}^{nuclear} \\
 \mathbf{T}_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \\
 \mathbf{V}_{\mu\nu}^{nuclear} &= - \sum_I \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \chi_\nu(\mathbf{r}_1)
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Definimos las integrales de 1 y 2 dos electrones como,

$$\begin{aligned}
 (i|h|j) &= h_{ij} = (\chi_i|h|\chi_j) = \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \\
 (ij|kl) &= (\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) \chi_k^{-1}(\mathbf{r}_2) \chi_l(\mathbf{r}_2)
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Como se indicó en la ecuación (2.15) los orbitales moleculares, ϕ_i , son autofunciones del operador de Fock, donde el término de interacción de Coulomb está dado por,

$$\sum_b \mathcal{F}_b = \sum_b \int d\mathbf{r}_2 |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \tag{2.26}$$

Por lo tanto, en el formalismo de Hartree-Fock el electrón en el orbital ϕ_i interactúa con el campo promedio generado por el resto de los electrones de la molécula. Finalmente, si Ψ_0 es la función de onda de Hartree Fock, que describe la densidad probabilidad de los electrones,

la energía de Hartree Fock estará dada por,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle \varphi_a | | \varphi_b \rangle \quad (2.27)$$

donde,

$$h_{aa} = \langle \varphi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}_A|} | \varphi_a \rangle \quad (2.28)$$

es la energía cinética del electrón en el orbital a , sumada a la energía potencial de interacción del electrón y los núcleos. Adicionalmente,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | | \varphi_a \rangle &= \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \\ \langle ab | ab \rangle &= J_{ab} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_a(1) \varphi_b(2) \\ \langle ab | ba \rangle &= K_{ab} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_a(2) \varphi_b(1) \end{aligned} \quad (2.29)$$

siendo J_{ab} el término de interacción de Coulomb y K_{ab} el término de interacción de intercambio. El término de interacción de intercambio será distinto de cero sólo si los orbitales a y b poseen el mismo spin, y surge a partir del principio de exclusión de Pauli.

2.3.1. Orbitales moleculares

Como se mencionó en la sección anterior los orbitales moleculares se escriben en términos de las funciones de base. Estos orbitales estarán dados en forma exacta cuando la expansión se realice tomando el conjunto completo de funciones de base. Sin embargo, normalmente la expansión es truncada, lo cual afecta la precisión de los mismos. El tipo de funciones de base también afecta a la precisión de los cálculos.

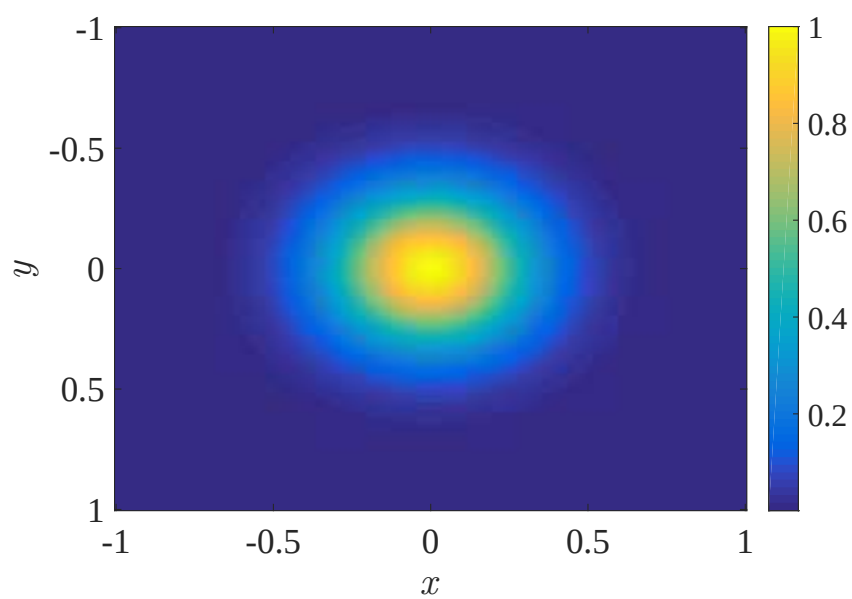
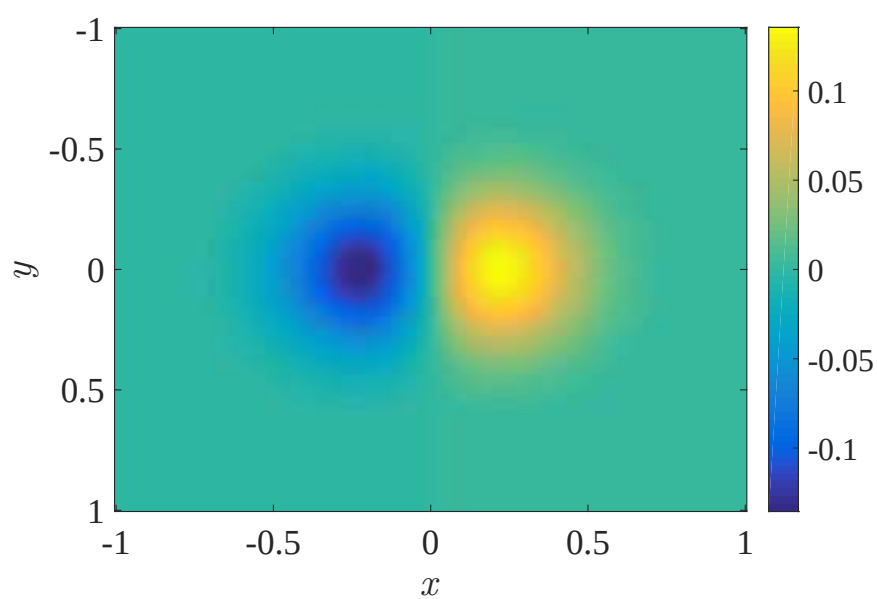
Las funciones de base usualmente empleadas en los programas de cálculo se escriben como combinación lineal de orbitales de Slater o Gaussianos, siendo los primeros de la forma

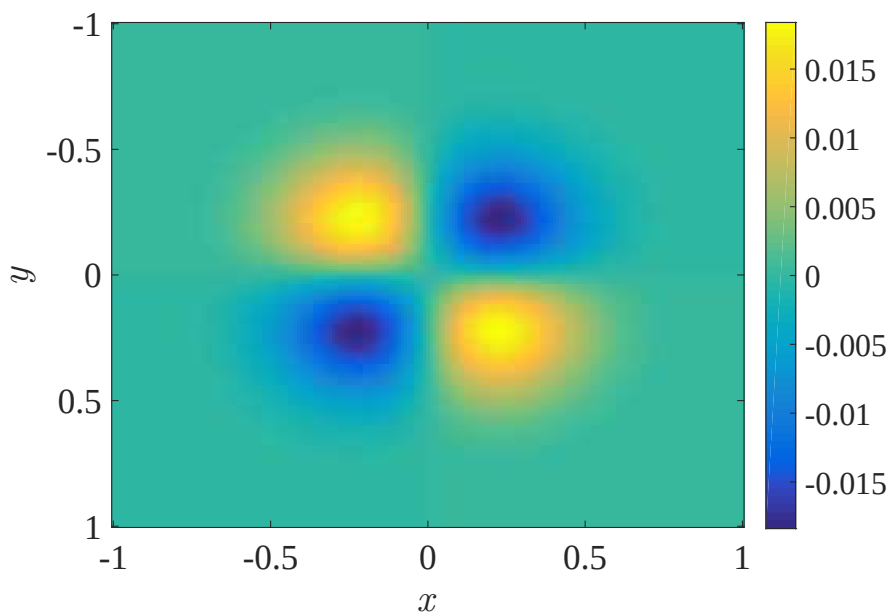
$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m} r^{n-1}(\theta, \phi) \exp(-\zeta r) \quad (2.30)$$

donde N es una constante de normalización, $Y_{l,m}$ la expresión correspondiente a los armónicos esféricos y r corresponde a la coordenada radial, ϕ al ángulo azimutal y θ al ángulo polar. Los orbitales Gaussianos se describen mediante las expresiones en coordenadas esféricas y cartesianas (2.31),

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) &= N Y_{l,m} r^{2n-2-l}(\theta, \phi) \exp(-\zeta r^2) \\ \chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) &= N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\zeta r^2) \end{aligned} \quad (2.31)$$

En las Figuras 2.1, 2.2 y 2.3 se ilustra la forma de los orbitales s , p y d , respectivamente. En todos los casos se ha representado un orbital del tipo Gaussiano.

FIGURA 2.1: Orbital atómico del tipo s .FIGURA 2.2: Orbital atómico del tipo p .

FIGURA 2.3: Orbital atómico del tipo d .

Tanto para los orbitales de Slater como para los orbitales Gaussianos la dependencia de r es exponencial. El argumento de la exponencial es lineal en r para los orbitales de Slater mientras que para los Gaussianos, es cuadrático. A pesar de requerirse un mayor número de orbitales Gaussianos para obtener el mismo nivel de precisión en los cálculos, que con los orbitales de Slater, la utilización de orbitales Gaussianos permite mayor eficiencia debido a la facilidad en la integración numérica de los mismos. Las funciones de base halladas en la literatura estarán dadas por combinaciones lineales de orbitales de Slater o Gaussianos. Las más empleadas son las desarrolladas por John Pople, Reinhart Ahlrichs y Thom H. Dunning Jr., denominadas de *Pople*, las de *Ahlrichs* y las de *Dunning* [31]. En las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se muestra la composición de los distintos tipos de funciones de base como combinación lineal de las funciones primitivas.

TABLA 2.1: Composición de las funciones de Pople.

<i>Nombre</i>	Hidrógeno		$1^{ra} fila$		$2^{da} fila$	
	Base	Primitivas	Base	Primitivas	Base	Primitivas
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f	13s9p

A las funciones de base descritas pueden agregarse funciones difusas y de polarización. Por ejemplo, en el caso de las funciones de Pople, la base 6-31+G(d) consiste en la base 6-31G a la cual se han agregado funciones difusas y orbitales de polarización del tipo d en los átomos pesados. Y la base 6-311++G(2df,2pd) consiste en la base 6-311G a la cual se

TABLA 2.2: Composición de las funciones de Ahlrichs.

Nombre	Hidrógeno		1 ^{ra} fila		2 ^{da} fila	
	Base	Primitivas	Base	Primitivas	Base	Primitivas
SVP	2s1p	4s	3s2p1d	7s4p	4s3p1d	10s7p
TZV	3s2p1d	5s	5s3p2d1f	11s6p	5s4p2d1f	14s9p
QZV	4s3p2d1f	7s	7s4p3d2f1g	15s8p	9s6p4d2f1g	20s14p

TABLA 2.3: Composición de las funciones de Dunning.

Nombre	Hidrógeno		1 ^{ra} fila		2 ^{da} fila	
	Base	Primitivas	Base	Primitivas	Base	Primitivas
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d	12s8p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p	7s6p5d3f2g1h	20s12p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	10s	7s6p5d4f3g2h1i	16s10p	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p

han agregado funciones difusas en los átomos pesados y en el hidrógeno, 2 funciones de polarización d y una f en los átomos pesados y, dos funciones de polarización del tipo p y una del tipo d en el hidrógeno.

2.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En la aproximación de Born-Oppenheimer la energía electrónica está dada por,

$$E = T + E_{ne} + J + K \quad (2.32)$$

siendo T la energía cinética de los electrones, E_{ne} la energía potencial de atracción entre electrones y núcleos, J la interacción de Coulomb entre electrones y K la energía de intercambio entre electrones.

En la aproximación de Hartree-Fock la energía de intercambio se incluye al calcular la función de onda de los electrones como un determinante de orbitales moleculares. La energía de interacción de Coulomb entre electrones es tomada en cuenta tomando la interacción de un electrón con el campo promedio generado por el resto de los electrones. Los métodos DFT [31], [33] corrigen la energía de correlación a partir de la inclusión de un término semi-empírico en la energía electrónica, tomando a la energía molecular como un funcional de la densidad de electrones. Luego,

$$E_{dft}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

donde cada término de la expresión (2.33) depende de la densidad de electrones ρ . E_{xc} contiene la energía de intercambio y el término de correlación entre electrones. Cada método DFT se caracteriza por tener un diferente funcional E_{xc} . Cada funcional está determinado por un número de parámetros que se optimizan comparando los resultados de los cálculos

con los valores experimentales de las propiedades moleculares ajustadas.

El término $E_{xc}[\rho]$ está definido por la expresión (2.34)

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) d^3\mathbf{r} \quad (2.34)$$

siendo f el funcional del cual depende. Puede verse en esta ecuación que el funcional f depende en su expresión más general de la densidad de electrones, ρ , del gradiente de ρ , del laplaciano de ρ y del parámetro τ (densidad de energía cinética de los electrones). En la Tabla 2.4 se muestran algunos de los funcionales usualmente empleados en la literatura [31], clasificándolos según las variables de las cuales dependen. Con la sigla GGA se indica la Aproximación de Gradiente Generalizado.

TABLA 2.4: Clasificación de los funcionales de correlación e intercambio.

<i>Nivel</i>	<i>Nombre</i>	<i>Variables</i>	<i>Ejemplos</i>
1	Densidad local	ρ	LDA, LSDA, X_α
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP, OPTX, OLYP, PW86, PW91, PBE, HCTH
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau$	BR, B95, VSXC, PKZB, TPSS, τ -HCTH
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau,$ <i>intercambio de HF</i>	H+H, ACM, B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0, TPSSh, τ -HCTH- <i>hybrid</i>

En términos generales la energía de correlación e intercambio se escribirá de forma desacoplada,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.35)$$

En la Tabla 2.5 se describen los términos de intercambio y correlación de distintos funcionales [34]. Se describe la dependencia de los términos de intercambio y de correlación con ρ y $\nabla\rho$, y se especifica si dependen o no de τ y el porcentaje de intercambio de Hartree-Fock (X) incluido en el funcional.

TABLA 2.5: Métodos DFT usualmente hallados en la literatura.

Método	E_x			E_c	
	$\rho, \nabla \rho$	X	τ	$\rho, \nabla \rho$	τ
BLYP	B88	0	x	LYP	No
B3LYP	B88	20	No	LYP	No
PBE	PBE	0	No	PBE	No
B98	B98	21,98	No	B98	No
VSXC	VSXC	0	Si	VSXC	Si
PBEh	PBE	25	No	PBE	No
HFLYP	None	100	No	LYP	No
TPSSh	TPSS	10	Si	TPSS	Si
BMK	BMK	42	Si	BMK	No
B97-3	B97-3	26,93	No	B97-3	No
M05	M05	28	Si	M05	Si
M05-2X	M05-2X	56	Si	M05-2X	Si
M06-L	M06-L	0	Si	M06-L	Si
M06-HF	M06-HF	100	Si	M06-HF	Si
M06	M06	27	Si	M06	Si
M06-2X	M06-2X	54	Si	M06-2X	Si

Luego, en la Tabla 2.6 se muestra la eficiencia de los funcionales incluidos en la Tabla 2.5 en el cálculo de barreras para distintos tipos de reacciones [34]. Se muestran los errores absolutos medios (EAM) determinados comparando los resultados obtenidos utilizando diferentes funcionales con los correspondientes a las bases de datos HATBH12(*Heavy atom transfer*) [35], NSBH16(*Nucleophilic substitution*) [35], UABH10(*Unimolecular and association*) [35] y HT38(*Hydrogen transfer*) [35], [36], [37]. Puede observarse que los funcionales M06-2X y BMK son los que presentan el mínimo error en la predicción de barreras de reacción, menor a 2 kcal mol⁻¹.

TABLA 2.6: Errores absolutos medios estimados para las barreras de energía de distintos tipos de reacciones con distintos funcionales de la densidad.

Método	HATBH12 (kcal mol ⁻¹)	NSBH16 (kcal mol ⁻¹)	UABH10 (kcal mol ⁻¹)	HT38 (kcal mol ⁻¹)	Promedio (kcal mol ⁻¹)
M06-2X	1,61	1,22	0,92	1,13	1,22
BMK	1,49	0,91	1,58	1,32	1,32
M05-2X	2,00	1,48	1,77	1,34	1,65
B97-3	2,41	0,80	1,42	2,27	1,72
M05	3,79	0,80	2,24	1,93	2,19
M06	3,38	1,78	1,69	2,00	2,21
M06-HF	4,39	1,61	1,45	2,06	2,38
B98	5,18	2,96	1,97	4,16	3,57
PBEh	6,62	2,05	2,16	4,22	3,76
M06-L	5,93	3,58	1,86	4,16	3,88
B3LYP	8,49	3,25	2,02	4,23	4,50
VSXC	7,44	5,30	2,40	4,87	5,00
TPSSH	11,51	5,78	3,23	5,97	6,62
HFLYP	11,96	5,33	3,54	7,22	7,01
HF	16,87	6,67	3,82	6,28	8,41
BLYP	14,66	8,40	3,51	7,52	8,52
PBE	14,93	6,97	3,35	9,32	8,64
Promedio(DFT)	6,61	3,26	2,19	3,98	4,01
Promedio(todas)	7,22	3,46	2,29	4,12	4,27

Una vez definidos los funcionales de correlación e intercambio, la densidad de electrones se obtiene de la resolución del problema variacional

$$L[\rho] = E_{dft}[\rho] - \sum_{ij}^{N_{orb}} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.36)$$

$$\delta L = 0$$

Análogamente al problema de Hartree-Fock, si se expande la base de orbitales moleculares en una base de orbitales atómicos

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (2.37)$$

el problema variacional definido en la ecuación (2.36) lleva a la resolución del sistema matricial definido en la ecuación (2.38)

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{KS} \mathbf{C} &= \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon \\ h_{\alpha\beta} &= \langle \chi_\alpha | \mathbf{h}_{KS} | \chi_\beta \rangle \\ S_{\alpha\beta} &= \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde,

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{KS} &= \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef} \\ V_{ef} &= V_{ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

El término de correlación e intercambio está dado en términos de la densidad de electrones como puede verse en la ecuación (2.40),

$$\langle \chi_\alpha | V_{xc} | \chi_\beta \rangle = \int \chi_\alpha(\mathbf{r}) V_{xc}[\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho] \chi_\beta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.40)$$

y, por lo tanto, el problema variacional se resuelve de forma autoconsistente. En la Tabla 2.7 se muestra la precisión de algunos de los funcionales más empleados en la literatura en los cálculos de la energía de atomización, del potencial de ionización, de la afinidad electrónica y la afinidad protónica de las especies en la base de datos G3. En la columna *RMS* se muestra el desviación estándar y por *DAM* se denotan los desvíos absolutos medios (en todos los cálculos se empleó la base TZP).

TABLA 2.7: Rendimiento de distintos funcionales al comparar con los resultados experimentales de la base de datos G3.

<i>Funcional</i>	<i>RMS</i> (kcal mol ⁻¹)	<i>DAM</i> (kcal mol ⁻¹)
HF	156	51
LSDA	105	29
PW91	19	6
PBE	21	5
PKBZ	18	2
BLYP	10	2
PBE0	12	2
OLYP	10	1
B3LYP	10	1
VSXC	9	1
HTCT	8	2
τ -HCTH	7	
τ -HCTH-hybrid	6	
TPSS		1
TPSSh		1

2.5. Métodos compuestos

Se ha propuesto una gran variedad de modelos compuestos con el objetivo de desarrollar métodos precisos para la determinación de propiedades termoquímicas [38]. La precisión de algunos de estos modelos se muestran en la Tabla 2.8. Estos modelos combinan resultados obtenidos con diferentes métodos, generalmente optimizando la geometría a un cierto nivel, corrigiendo las frecuencias correspondientes a los modos de vibración con un factor empírico y, finalmente, realizando cálculos de energía total con un método de alto nivel con una

base de orbitales atómicos reducida, y determinando los valores de corrección para la energía a partir de cálculos semi-empíricos, logrando cálculos de muy alto nivel computacional, como puede verse en la Tabla 2.8. En la siguiente sección se describirán los modelos $G4$ [21], $G4(MP2)$ [20] y CBS-QB3 [22] siendo éstos los de mayor precisión entre los métodos compuestos.

TABLA 2.8: Desviación estándar y error absoluto medio para diferentes modelos compuestos.

Modelo químico	Error absoluto medio [kcal mol ⁻¹]	Desviación estándar [kcal mol ⁻¹]
CBS-Q	1,0	0,8
G2	1,2	0,9
G2(MP2)	1,5	1,2
G1	1,6	1,4
CBS-4	2,0	1,5
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d)	2,7	2,6
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p)	3,1	3,0
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	3,2	3,0
B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d)	3,2	3,0
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p)	3,9	4,2
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)	4,0	4,2
B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d)	7,9	9,5
B3LYP/6-31G(d) // HF/6-31G(d)	8,0	9,4
MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	8,9	7,8
MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p)	8,9	7,8
MP2/6-31+G(d,p) // MP2/6-31+G(d,p)	11,4	8,1
MP2/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d)	11,8	8,2
HF/6-311+G(2d,p) // HF/6-31G(d)	46,1	40
HF/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	46,6	40,5
HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d)	46,6	40,7
HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31+G(d,p)	46,7	40,6
HF/6-31G(d) // HF/6-31G(d)	51,0	41,2
HF/3-21G(d) // HF/3-21G(d)	58,4	50,1
HF/STO-3G // HF/STO-3G	93,3	66,3

2.5.1. G4

En el modelo $G4$ se obtienen cálculos de energía con alta precisión. Dicho modelo consiste en un conjunto de cálculos *ab initio*, los cuales son combinados para obtener un cálculo de energía de alto nivel. Los cálculos desarrollados en la teoría $G4$ se detallan a continuación:

1. La geometría molecular es optimizada empleando el modelo B3LYP/6-31G(2df,p).

2. Se obtienen las frecuencias de los modos de vibración, y las mismas son corregidas empleando el valor 0,9854 como factor de escala. Las frecuencias obtenidas son empleadas en el cálculo de la energía de punto zero, ZPE.
3. Se calcula la energía de Hartree-Fock en el límite de base completa mediante la siguiente fórmula de extrapolación

$$E_{HF/aug-cc-pVnZ} = E_{HF/lmite} + B \exp(-\alpha n) \quad (2.41)$$

Se ha encontrado que para $n = 4$ y $\alpha = 1,63$ se obtienen valores cercanos al límite de convergencia.

4. Se realiza una serie de cálculos de la energía de correlación electrónica empleando la geometría optimizada en el punto 1:
 - (a) Cálculo de energía al nivel MP4/6-31g(d)
 - (b) Corrección por funciones difusas

$$\Delta E^+ = E[MP4/6 - 31 + g(d)] - E[MP4/6 - 31g(d)]$$

- (c) Corrección por funciones polarización

$$\Delta E(2df, p) = E[MP4/6 - 31g(2df, p)] - E[MP4/6 - 31g(d)]$$

- (d) Corrección de correlación empleando el método CCSD(T):

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

- (e) Corrección por número de elementos de la base:

$$\begin{aligned} \Delta E(G3LargeXP) = & E[MP2(full)/G3LargeXP] \\ & - E[MP2/6 - 31g(2df, p)] \\ & - E[MP2/6 - 31 + g(d)] \\ & + E[MP2/6 - 31g(d)] \end{aligned}$$

5. La energía total se calcula de la forma:

$$\begin{aligned}
 E_0(G4) = & E[MP4/6 - 31g(d)] + \Delta E(+) \\
 & + \Delta E(2df, p) + \Delta E(CC) \\
 & + \Delta E(G3LargeXP) + \Delta E(HF) \\
 & + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE)
 \end{aligned}$$

donde $\Delta E(HF) = E(HF/limit) - E(HF/G3LargeXP)$, $\Delta E(SO)$ es el factor de corrección por acoplamiento spin-órbita y $E(ZPE)$ es la energía de punto cero. $E(HLC)$ se determina de forma empírica y se escribe de la forma $-An_\beta$ para moléculas de capa cerrada, $-A'n_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para especies de capa abierta y $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ para átomos (incluyendo iones) y E para especies no ionizadas conteniendo un único par de electrones de valencia. n_α y n_β representan el número de electrones de valencia con spin $\alpha(\uparrow)$ y $\beta(\downarrow)$, respectivamente. Los parámetros A , A' , B , C y D se determinan al minimizar el error absoluto promedio respecto de valores de energía determinados empíricamente. Los valores obtenidos para los parámetros son $A = 6,947 \text{ mhartree}$, $B = 2,441 \text{ mhartree}$, $C = 7,116 \text{ mhartree}$, $D = 1,414 \text{ mhartree}$, $A' = 7,128 \text{ mhartree}$ y $E = 2,745 \text{ mhartree}$. En la Tabla 2.9 se comparan los niveles de incerteza obtenidos con los modelos G4 y G3.

TABLA 2.9: Desviación estándar y error absoluto medio para los niveles de teoría G3 y G4.

Energía	Error absoluto medio [kcal mol ⁻¹]		Desviación estándar [kcal mol ⁻¹]	
	G3	G4	G3	G4
Entalpía de formación(270)	1,19	0,8	1,78	1,10
No hidrogenado(79)	2,10	1,13	2,85	1,49
Hidrocarburos(38)	0,69	0,48	0,93	0,70
Hidrocarburos sustituidos(100)	0,82	0,68	1,12	0,94
Hidruros inorgánicos(19)	0,95	0,92	1,19	1,12
Radicales(34)	0,83	0,66	0,97	0,79
Energía de ionización(105)	1,09	0,91	1,61	1,45
Afinidad electrónica(63)	0,97	0,83	1,35	1,03
Afinidad protónica(10)	1,14	0,84	1,29	1,04
Complejos hidrogenados(6)	0,60	1,12	0,77	1,53
Total(454)	1,13	0,83	1,67	1,19

2.5.2. G4MP2

En la teoría G4(MP2) las geometrías moleculares son optimizadas al nivel B3LYP/6-31G(2df,p). Dicha geometría es empleada en la determinación de las frecuencias de los modos de vibración. Las frecuencias de vibración son corregidas con el factor de escala 0,9854.

La energía total se obtiene de la ecuación (2.42)

$$E_0(G4MP2) = E[CCSD(FC, T)/6-31G(d)] + \Delta E_{MP2} + \Delta E_{HF} + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (2.42)$$

donde el término FC hace referencia a que la correlación electrónica es calculada a partir de los electrones de valencia. $E(ZPE)$ es la energía de punto cero, que se calcula empleando las frecuencias escaladas y calculadas al nivel B3LYP/6-31G(2df,p). ΔE_{HF} , $\Delta E(SO)$ y $E(HLC)$ se calculan como en la teoría G4. Los parámetros del término $E(HLC)$ se obtienen de manera equivalente a la de la teoría G4, y resultan $A = 9,472$ mhartree, $A' = 9,769$ mhartree, $B = 3,102$ mhartree, $C = 9,741$ mhartree, $D = 2,115$ mhartree, $E = 2,379$ mhartree. El término ΔE_{MP2} se calcula de la forma,

$$\Delta E_{MP2} = E(MP2(FC)/G3MP2LargeXP) - E(MP2(FC)/6-31G(d)) \quad (2.43)$$

En la Tabla 2.10 se comparan las incertezas en los cálculos de energía para los niveles de teoría G3, G4 y G4(MP2).

TABLA 2.10: Desviación estándar en los cálculos de energías a partir de los niveles de teoría G3, G4 y G4MP2.

	G4	G4(MP2)	G3
	Error absoluto medio [kcal mol ⁻¹]		
Entalpía de formación(270)	0,8	0,99	1,19
No hidrogenado(79)	1,13	1,44	2,10
Hidrocarburos(38)	0,48	0,63	0,69
Hidrocarburos sustituidos(100)	0,68	0,83	0,82
Hidruros inorgánicos(19)	0,92	0,94	0,95
Radicales(34)	0,66	0,86	0,83
Energía de ionización(105)	0,91	1,07	1,09
Átomos(26)	0,65	1,84	1,32
Moléculas(79)	0,99	1,84	1,32
Afinidad electrónica(63)	0,83	1,23	0,97
Átomos(14)	0,91	1,84	1,32
Moléculas(49)	0,81	1,06	0,87
Afinidad protónica(10)	0,84	0,67	1,14
Complejos hidrogenados(6)	1,12	1,28	0,6
Total(454)	0,83	1,04	1,13
	Error absoluto medio [kcal mol ⁻¹]		
Total(454)	1,19	1,49	1,67

Los niveles de teoría G4 y G4(MP2) poseen un error absoluto medio de 0,83 kcal mol⁻¹ y 1,04 kcal mol⁻¹, respectivamente, mientras que la desviación estándar resulta ser 1,19 kcal mol⁻¹ y 1,49 kcal mol⁻¹, respectivamente. El nivel de teoría G4 resulta más preciso que el G4(MP2), debido a que los cálculos de energía en la teoría G4 se realizan a un nivel de cuarto orden en la teoría de perturbaciones, mientras que en la G4(MP2), sólo se llega al segundo

orden perturbativo. El tiempo de cálculo en la teoría G4(MP2) se reduce en un factor entre 6 y 8 respecto al de la teoría G4, obteniéndose niveles de precisión similares.

2.5.3. CBS-QB3

En el modelo químico CBS-QB3 se propone una modificación del CBS-Q, empleando el formalismo B3LYP de la teoría del funcional de la densidad, para calcular las geometrías y frecuencias de los modos de vibración moleculares. En el modelo CBS-QB3 la energía electrónica estará dada por la ecuación (2.44),

$$\begin{aligned} E_0(\text{CBS-QB3}) = & E[\text{UMP2}/6\text{-}311\text{g}(3\text{d}2\text{f},2\text{df},2\text{p})] + \Delta E(\text{CBS}) \\ & + \Delta E(\text{MP4}) + \Delta E(\text{CCSD}) \\ & + \Delta E(\text{spin}) + E(\text{emp}) + E(\text{ZPE}) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Los cálculos de la ecuación 2.44 se realizan empleando la geometría optimizada al nivel B3LYP/6-311G(2d,d,p). Para la energía de punto cero se utilizan las frecuencias escaladas con el factor 0,99. Los términos de corrección de la ecuación 2.44 se calculan de la forma,

$$\Delta E(\text{MP4}) = E[\text{MP4}(\text{SDQ})/6\text{-}31\text{+G}(d(f),p)] - E[\text{MP2}/6\text{-}31\text{+G}(d(f),p)]$$

$$\Delta E(\text{CCSD}) = E[\text{CCSD}(\text{T})/6\text{-}31\text{G}^\dagger] - E[\text{MP4}(\text{SDQ})/6\text{-}31\text{G}^\dagger]$$

El término $\Delta E(\text{spin})$ es el término de corrección por contaminación de spin y $\Delta E(\text{emp})$ un término de corrección empírico. Los mismos se detallan en la referencia [22]. En la Tabla 2.11 se muestra la precisión del método en el cálculo de la energía de disociación, D_0 , el potencial de ionización, PI, la afinidad electrónica, AE, y la afinidad protónica, AP, y se compara con la precisión de los métodos CBS-Q y G3.

TABLA 2.11: Errores de cálculo (Exp-Teoría, kcal mol⁻¹) de los métodos CBS-Q, CBS-QB3 y G3. DAM: Error absoluto medio. rms: Desviación estándar. Max: Error máximo.

Método	Valor medio	DAM	rms	Max
<i>D</i> ₀				
CBS-Q	-0,13	0,80	1,00	2,30
CBS-QB3	0,00	0,58	0,73	1,90
G3	0,04	0,96	1,26	4,00
PI				
CBS-Q	0,10	1,03	1,29	-3,90
CBS-QB3	-0,02	1,00	1,16	-2,30
G3	0,03	0,96	1,31	-4,00
AE				
CBS-Q	0,54	1,24	1,51	-3,20
CBS-QB3	0,74	1,26	1,50	-2,80
G3	0,84	1,16	1,56	4,20
AP				
CBS-Q	1,20	1,23	1,46	2,20
CBS-QB3	0,96	1,01	1,15	1,60
G3	0,99	1,30	1,41	1,80
Total				
CBS-Q	0,15	0,98	1,23	-3,90
CBS-QB3	0,20	0,87	1,08	-2,80
G3	0,25	1,02	1,34	4,20

En la Tabla 2.11 puede observarse que el modelo CBS-QB3 mejora la exactitud de los cálculos en comparación con la de los modelos CBS-Q y G3. Por otra parte Montgomery et al. [22] también reportan que el método es eficiente para el cálculo de estados de transición, incluyendo los cálculos de energía de punto cero a la largo de la coordenada de reacción (IRC).

Capítulo 3

Teoría de reacciones unimoleculares

En este capítulo se describen con cierto detalle los modelos de reacciones químicas que se utilizan frecuentemente para el análisis e interpretación de la cinética de los procesos de descomposición unimolecular y para el proceso inverso de recombinación de radicales. Previamente se presentan algunas herramientas provistas por la termodinámica estadística que son necesarias para desarrollar los modelos cinéticos mencionados.

3.1. Función de partición molecular

La distribución de Boltzmann que describe la fracción de moléculas, p_i , en el estado i está determinada por la ecuación (3.1)

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{q} \quad (3.1)$$

donde ε_i es la energía del estado i y q la función de partición molecular:

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad (3.2)$$

La sumatoria en la ecuación (3.2) puede expresarse en términos del grado de degeneración de cada estado i , como se describe en la ecuación (3.3)

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad (3.3)$$

Puesto que la energía del estado i está determinada por las componentes traslacional, ε_t , rotacional, ε_r , vibracional, ε_v , y electrónica, ε_e ,

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e \quad (3.4)$$

La función de partición molecular también puede expresarse como el producto de las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, q_t , q_r , q_v , y q_e , respectivamente, como se muestra en la expresión (3.5)

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_i) = \sum_{ti=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{ti}) \sum_{ri=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{ri}) \sum_{vi=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{vi}) \sum_{ei=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{ei}) \quad (3.5)$$

$$= q_t q_r q_v q_e$$

La función de partición traslacional para una partícula de masa m está dada por la ecuación (3.6)

$$q_t = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Lambda = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} \quad (3.6)$$

Para determinar la expresión correspondiente a la función de partición rotacional deben analizamos los casos de un rotor lineal y uno no lineal. En el caso del rotor lineal, la energía del mismo está dada por $BhcJ(J+1)$, donde J es el momento angular total y B la constante rotacional, y por lo tanto, la función de partición rotacional podrá calcularse como

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta BhcJ(J+1)) \quad (3.7)$$

Definiendo la temperatura rotacional como $\Theta_r = \frac{hcB}{k}$, para $T \gg \Theta_r$ la función de partición para el rotor lineal podrá aproximarse por

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{kT}{hcB} \quad (3.8)$$

En el caso de un rotor lineal simétrico una rotación en 180° resulta en un estado indistinguible de la molécula. Por lo tanto, el número de estados térmicamente accesibles es la mitad del número de estados accesibles para un rotor lineal no simétrico. Luego, la función de partición rotacional del rotor lineal simétrico estará dada por,

$$q_r = \frac{T}{2\Theta_r} = \frac{kT}{2hcB} \quad (3.9)$$

En el caso de un rotor no lineal simétrico la energía rotacional se describe como

$$E_{J,K,M_J} = hcBJ(J+1) + hc(A-B)K^2 \quad (3.10)$$

y la función de partición rotacional estará dada por

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J \sum_{M_J=-J}^{M_J=J} \exp(-\beta E_{J,K,M_J}) \quad (3.11)$$

En el caso de un rotor simétrico, reemplazando en la ecuación (3.11), la expresión para la

energía rotacional descrita por la ecuación (3.10) y, sabiendo que la energía rotacional es independiente de M_J , se obtiene

$$q_r = \sum_{K=-\infty}^{\infty} \sum_{J=|K|}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta E_{J,K,M_J}) \quad (3.12)$$

$$q_r = \sum_{K=-\infty}^{\infty} \sum_{J=|K|}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta hc(BJ(J+1) + (A-B)K^2)) \quad (3.13)$$

$$q_r = \sum_{K=-\infty}^{\infty} \exp(-\beta hc(A-B)K^2) \sum_{J=|K|}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta hcBJ(J+1)) \quad (3.14)$$

Para temperaturas tales que $T \gg \Theta_r = \frac{hcB}{k}$ la función de partición rotacional de un rotor no lineal simétrico podrá ser aproximada por,

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{AB^2} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

donde σ es el número de simetría de la molécula, determinado por el número de orientaciones indistinguibles de la misma. Finalmente, en el caso genérico de un rotor no simétrico, la función de partición rotacional va estar dada por

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

La función de partición vibracional estará determinada por la energía de cada uno de los modos de vibración de la molécula. Si suponemos que no hay anarmonicidad y que, por lo tanto, los modos de oscilación se encuentran desacoplados, la función de partición total estará determinada por, $q_v = q_v(1)q_v(2)\dots\dots$, donde $q_v(K)$ es la función de partición del K -ésimo modo de vibración. Si la excitación vibracional no es muy elevada, podrá adoptarse la aproximación de oscilador armónico para cada modo y, por lo tanto, la energía vibracional de cada modo estará dada por

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu} \quad (3.17)$$

donde $\tilde{\nu}$ es la frecuencia en unidades de cm^{-1} . Si tomamos las energías de vibración desde la energía de punto cero, las mismas estarán dadas por, $\varepsilon_v = nhc\tilde{\nu}$ y, la función de partición del modo de oscilación estará determinada por

$$q_v = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_v) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nhc\tilde{\nu}) \quad (3.18)$$

Al realizar la sumatoria en la ecuación (3.18) la función de partición vibracional correspondiente al modo con frecuencia $\tilde{\nu}$ estará dada por

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta hc\tilde{\nu})} \quad (3.19)$$

y la función de partición vibracional resulta,

$$q_v = \prod_{m=0}^N q_v(m) = \prod_{m=0}^N \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c \nu_m)} \quad (3.20)$$

La función de partición electrónica se describe, en el caso más general, como

$$q_e = \sum_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (3.21)$$

La energía de los estados electrónicos excitados es por lo general mucho mayor que la energía del estado fundamental. Por lo tanto, en la mayoría de los casos la función de partición electrónica podrá aproximarse por el grado de degeneración del estado electrónico fundamental, $q_e = g_e$.

3.2. Constantes de equilibrio

Las reacciones químicas prosiguen hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico entre reactivos y productos. La constante de equilibrio, K , se describe en términos de las presiones parciales, concentraciones o funciones de partición correspondientes a cada especie. Como se observa en la ecuación (3.22) la constante de equilibrio podrá expresarse también en términos de la energía libre de Gibbs

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}\right) \quad (3.22)$$

donde el supraíndice θ hace referencia a condiciones estándar de presión y temperatura ($p^\theta = 1\text{ bar}$, $T = 298\text{ K}$). En una reacción de la forma descrita en la ecuación (3.23)



la variación de la energía libre de Gibbs durante el curso de la misma estará dada por la ecuación (3.24)

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j \quad (3.24)$$

donde los ν_j y μ_j son los factores estequiométricos y los potenciales químicos de cada especie, respectivamente. El potencial químico es función de la presión y la temperatura,

$$\mu_j = \mu_j^\theta + RT \ln(a_j) \quad a_j = \frac{p_j}{p^\theta} \quad (3.25)$$

y, por lo tanto, para la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción se obtiene,

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j (\mu_j^\theta + RT \ln(a_j)) \quad (3.26)$$

$$= \sum_j \nu_j \mu_j^\theta + RT \sum_j \nu_j \ln(a_j) \quad (3.27)$$

$$= \sum_j \nu_j \mu_j^\theta + RT \ln\left(\prod_j a_j^{\nu_j}\right) \quad (3.28)$$

$$= \Delta_r G^\theta + RT \ln(Q) \quad (3.29)$$

donde

$$\Delta_r G^\theta = \sum_j \nu_j \mu_j^\theta \quad (3.30)$$

$$Q = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\theta}\right)^{\nu_j} \quad (3.31)$$

La condición de equilibrio corresponde a $\Delta_r G = 0$. Luego, la constante de equilibrio se expresa en términos de las presiones parciales en el equilibrio como

$$K = \left[\prod_j \left(\frac{p_j}{p^\theta}\right)^{\nu_j} \right]_{\text{equilibrio}} \quad (3.32)$$

La variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar de presión y temperatura puede expresarse en términos de las respectivas funciones de partición

$$\Delta_r G^\theta = \sum_j \nu_j G_m^\theta(j) \quad (3.33)$$

$$= \sum_j \nu_j G_m^\theta(j, 0) - RT \sum_j \nu_j \ln\left(\frac{q_{j,m}^\theta}{N_A}\right) \quad (3.34)$$

donde $G_m^\theta(j, 0)$ es la energía libre de Gibbs a una presión $p^\theta = 1 \text{ bar}$ y $q_{j,m}^\theta$, las funciones de partición estándar molares. Dado que sólo la componente traslacional de la función de partición depende de la presión, las $q_{j,m}^\theta$ se obtienen reemplazando V por $V_m^\theta = \frac{RT}{p^\theta}$, en la función de partición traslacional, ecuación (3.6). Sabiendo que, $G_m^\theta(j, 0)$ equivale a la energía interna en las mismas condiciones, $U_m^\theta(j, 0)$, el primer término en la ecuación (3.34) equivale a la variación de energía interna de la reacción, $\Delta_r E_0$. Luego, la ecuación (3.33) podrá expresarse de la forma,

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r E_0 - RT \ln\left(\prod_j \left(\frac{q_{j,m}^\theta}{N_A}\right)^{\nu_j}\right) \quad (3.35)$$

$$= -RT \left\{ -\frac{\Delta_r E_0}{RT} + \ln\left[\prod_j \left(\frac{q_{j,m}^\theta}{N_A}\right)^{\nu_j}\right] \right\} = -RT \ln(K) \quad (3.36)$$

De esta manera, la constante de equilibrio en términos de las funciones de partición molares estará dada por

$$K = \left[\prod_j \left(\frac{q_{j,m}^\theta}{N_A} \right)^{\nu_j} \right] \exp \left(- \frac{\Delta_r E_0}{RT} \right) \quad (3.37)$$

3.3. Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

Las reacciones elementales se describen por su molecularidad, la cual especifica el número de reactivos que están involucrados en el proceso. Si un reactivo se descompone espontáneamente para generar productos en un solo paso, $A \rightarrow C + B$, la reacción se denomina unimolecular. En 1922 Lindemann propuso un mecanismo general de las reacciones unimoleculares que forma la base de las teorías de reacciones unimoleculares actuales [39]. De acuerdo con este modelo se supone que las moléculas llegan a excitarse por colisiones bimoleculares. Luego, estas especies pueden descomponerse generando los productos de la reacción o estabilizándose mediante colisiones posteriores. Este mecanismo fue posteriormente mejorado por Hinshelwood [40]. En una visión más moderna, como la que se describe en la Sección 3.7, se supone que una reacción unimolecular de la forma, $A + M \rightarrow C + B + M$, transcurre en dos etapas a través de un complejo activado A^* , y que para cada etapa se consideran las reacciones directa e inversa con sus respectivas constantes de velocidad de reacción



Las velocidades de descomposición de los compuestos A y A^* estarán dadas por

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[A^*][M] - k_1[A][M] \quad (3.42)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_4[C][B] - k_3[A^*] - k_2[A^*][M] + k_1[M][A] \quad (3.43)$$

donde los corchetes $[]$ denotan la concentración de cada especie y M es un tercer cuerpo. En la hipótesis de estado estacionario

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad [A^*] = \frac{k_1[M][A] + k_4[C][B]}{k_3 + k_2[M]} \quad (3.44)$$

y, la velocidad de reacción unimolecular del compuesto A resulta

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_4 k_2}{k_3 + k_2[M]} [B][C][M] - \frac{k_3 k_1}{k_3 + k_2[M]} [A][M] \quad (3.45)$$

Por lo tanto, las constantes de recombinación y disociación estarán dadas por

$$k_{rec} = \frac{k_4 k_2 [M]}{k_3 + k_2 [M]} \quad (3.46)$$

$$k_{dis} = \frac{k_3 k_1 [M]}{k_3 + k_2 [M]} \quad (3.47)$$

Finalmente, la constante de velocidad de reacción de disociación en los límites de baja y alta presión estará dada por,

$$k_0 = k_1 [M] \quad (3.48)$$

$$k_\infty = \frac{k_3 k_1}{k_2} \quad (3.49)$$

y, se define el factor de Lindemann-Hinshelwood, $F_{LH}(x)$, como

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{x}{1+x} = F_{LH}(x) \quad (3.50)$$

donde $x = k_1[M]/k_\infty$ [41]. Y la constante de equilibrio K estará determinada por,

$$K = \frac{k_{rec}}{k_{dis}} = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \quad (3.51)$$

La ecuación (3.50) describe la dependencia de la constante de velocidad de reacción, k , con la presión. A presiones bajas tendrá una dependencia aproximadamente lineal determinada por k_0 , alcanzando un valor de saturación dado por k_∞ .

3.4. Teoría RRKM

El mecanismo que describe la disociación unimolecular en la formulación RRKM (Rice-Ramsperger, Kassel y Marcus) es el que se detalla a continuación [41],



siendo A el reactivo, A^* , la molécula en su estado excitado y A^+ , el complejo activado desde el cual ocurre la formación de productos. δk_1 es la velocidad de formación de la molécula en su estado excitado, k_2 es la constante de velocidad de desactivación, y, $k_a(E^*)$ es la constante de velocidad de disociación de la molécula desde un estado excitado caracterizado por una energía E^* . La constante de velocidad de reacción unimolecular estará dada por la ecuación (3.55), donde el parámetro $\delta k_1/k_2$ está determinado por la constante de equilibrio de las

reacciones (3,84) y (3,85).

$$k_{uni} = \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a(E^*)\delta k_1/k_2}{1 + k_a(E^*)/k_2[M]} dE^* \quad (3.55)$$

La constante de equilibrio estará determinada por el cociente de las funciones de partición de la molécula en sus estados excitado y fundamental, Q_{A^*} y Q_A , respectivamente. La función de partición de la molécula en su estado excitado es

$$Q_{A^*} = N^*(E^*)\delta E^* \exp(-E^*/k_B T) \quad (3.56)$$

donde se supuso que la especie A^* posee una energía en el intervalo $E^* - (E^* + \delta E^*)$. Luego,

$$\frac{\delta k_1}{k_2} = \frac{N^*(E^*)\exp(-E^*/k_B T)}{Q_A} \delta E^* \quad (3.57)$$

donde $N^*(E^*)$ es la densidad de estados de energía vibro-rotacional de la molécula excitada. La constante de velocidad de disociación de la molécula con energía E^* , $k_a(E^*)$, estará dada por la ecuación (3.58),

$$k_a(E^*) = L^{\pm} \frac{\sum P(E_{vr}^+)}{hN^*(E^*)} \quad (3.58)$$

siendo $P(E_{vr}^+)$, la cantidad de estados vibro-rotacionales del complejo activado con energía $E \leq E_{vr}^+$. El parámetro $L^{\pm}$ es el número de canales de disociación. Reemplazando las ecuaciones (3.57) y (3.58) en (3.55) se obtiene

$$k_{uni} = \frac{L^{\pm}}{hQ_A} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\sum P(E_{vr}^+) \exp(-E^*/k_B T) dE^*}{1 + k_a(E^*)/k_2[M]} \quad (3.59)$$

y, para los límites de alta y baja presión se obtiene, respectivamente,

$$k_{\infty} = \frac{L^{\pm}}{hQ_A} k_B T \exp(-E_0/k_B T) \sum_{E_{vr}^+=0}^{\infty} P(E_{vr}^+) \exp(-E_{vr}^+/k_B T) \quad (3.60)$$

$$k_0 = [M] \frac{k_2}{Q_A} \int_{E^*=E_0}^{\infty} N^*(E^*) \exp(-E^*/k_B T) dE^* \quad (3.61)$$

La constante de velocidad en el límite de alta presión estará dada por la expresión (3.62)

$$k_{\infty} = L^{\pm} \frac{k_B T}{h} \frac{Q_A^+}{Q_A} \exp(-E_0/k_B T) \quad (3.62)$$

donde Q_A^+ es la función de partición del complejo activado, determinada por la expresión (3.63)

$$Q_A^+ = \sum_{E_{vr}^+=0}^{\infty} P(E_{vr}^+) \exp(-E_{vr}^+/k_B T) \quad (3.63)$$

3.5. Teoría del estado de transición

En la teoría del estado de transición los reactivos terminan en los productos pasando por un estado intermedio correspondiente al complejo activado o estado de transición. La variación de la energía potencial electrónica asociada con la formación del estado de transición determina la energía de activación de la reacción.

Si A y B son los reactivos, $C^\ddagger$, el estado de transición o complejo activado y P , los productos, la constante de equilibrio de la reacción $A + B \rightarrow C^\ddagger \rightarrow P$ estará dada por

$$K^\ddagger = \frac{p_C^\ddagger p^\theta}{p_A p_B} \quad (3.64)$$

Si k y $k^\ddagger$ son las constantes de velocidad de asociación entre A y B , y de descomposición del estado de transición $C^\ddagger$ en productos P , respectivamente, la velocidad de descomposición del estado de transición estará determinada por

$$v = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (3.65)$$

En el equilibrio se cumplirá,

$$v = k[A][B] \quad k = \frac{RT}{p^\theta} k^\ddagger K^\ddagger \quad (3.66)$$

Para $k^\ddagger$ se supone un valor equivalente al de la frecuencia de oscilación del modo asociado a la coordenada de reacción del estado de transición, y la constante de equilibrio, $K^\ddagger$ se describe en términos de las respectivas funciones de partición como

$$K^\ddagger = N_A \frac{q_{C^\ddagger, m}^\theta}{q_{A, m}^\theta q_{B, m}^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (3.67)$$

donde $q_{C^\ddagger, m}^\theta$ son las funciones de partición molares y $\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B)$. Luego, la función de partición vibracional del estado de transición estará dada por

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (3.68)$$

donde ν es la frecuencia del modo de oscilación asociado a la coordenada de reacción, y $\bar{q}_{C^\ddagger}$ es la función de partición teniendo en cuenta el resto de los modos de oscilación. El valor de ν será mucho menor al de las frecuencias ordinarias ya que corresponde a la descomposición del complejo activado. Como, $h\nu \ll k_B T$, puede realizarse la aproximación

$$\frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \approx \frac{h\nu}{k_B T} \quad (3.69)$$

y la función de partición vibracional del estado de transición podrá escribirse como

$$q_{v,C^\ddagger,m} \approx \frac{h\nu}{k_B T} \bar{q}_{v,C^\ddagger,m} \quad (3.70)$$

La constante de equilibrio estará determinada por

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h\nu} \bar{K}^\ddagger \quad \bar{K}^\ddagger = N_A \frac{\bar{q}_{C^\ddagger,m}^\theta}{q_{A,m}^\theta q_{B,m}^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (3.71)$$

Finalmente, la constante de velocidad de la reacción de recombinación, k , se escribirá como

$$k = k^\ddagger \frac{RT}{p^\theta} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \bar{K}_c^\ddagger \quad (3.72)$$

Definiendo

$$\bar{K}_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\theta} \bar{K}^\ddagger \quad (3.73)$$

se obtiene una expresión para la constante de velocidad de recombinación en función de la temperatura

$$k = \frac{(RT)^2}{h} \frac{1}{p^\theta} \frac{\bar{q}_{C^\ddagger,m}^\theta}{q_{A,m}^\theta q_{B,m}^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (3.74)$$

estando el factor preexponencial de la misma definido por

$$A = \frac{(RT)^2}{h} \frac{1}{p^\theta} \frac{\bar{q}_{C^\ddagger,m}^\theta}{q_{A,m}^\theta q_{B,m}^\theta} \quad (3.75)$$

Dicho parámetro será independiente del valor de la barrera de energía de la reacción y dependerá sólo de parámetros moleculares: la masa de los átomos que la componen, los valores de frecuencia de oscilación de los modos normales y las constantes rotacionales. Las funciones de partición para los reactivos pueden calcularse empleando datos espectroscópicos. La dificultad para aplicar la expresión (3.73) surge en el cálculo de la función de partición del complejo activado. Las propiedades del mismo suelen determinarse mediante métodos mecano-cuánticos.

3.6. Teoría de canales estadísticamente adiabáticos (SACM): Modelo simplificado para un trompo simétrico

En la presente Sección reproducimos los cálculos correspondientes a la teoría de Canales Estadísticamente Adiabáticos desarrollados por Troe en la referencia [23]. A partir de las teorías estadísticas de las reacciones unimoleculares, la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión se describe por la expresión,

$$k_\infty = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp(-E_0/k_B T) \quad (3.76)$$

siendo E_0 la energía de disociación del canal de más baja energía, Q , la función de partición molecular y Q^* , la función de partición del complejo activado. En la teoría de canales estadísticamente adiabáticos, la función de partición Q^* se escribe en términos de la energía de disociación de cada canal, E_{0i}

$$Q^* = \sum_i \exp(-(E_{0i} - E_0)/k_B T) \quad (3.77)$$

La ecuación (3.77) puede expresarse también en términos del número de canales correspondiente a los distintos umbrales de disociación en el intervalo de energía $E - E + \delta E$, $W(E, J)$, como se muestra en la ecuación (3.78)

$$Q^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} W(E, J) \exp(-(E - E_0)/k_B T) \frac{dE}{k_B T} \quad (3.78)$$

En la teoría de canales estadísticamente adiabáticos, la energía potencial, $V_a(q)$, correspondiente al canal de disociación a , se escribirá en términos de la coordenada de reacción q como se detalla en la ecuación (3.79)

$$V_a(q) = V(q) + E_a(q) \quad (3.79)$$

siendo $V(q)$ el potencial de Morse, definido a partir de la energía de disociación D y el parámetro β como

$$V(q) = D\{1 - \exp(-\beta(q - q_e))\}^2 \quad (3.80)$$

$$D = \Delta H_0^o + E_{zr} - E_{zp}, \quad (3.81)$$

y, ΔH_0^o , la entalpía de reacción a 0K, E_{zr} , la energía de punto cero de los reactivos, y E_{zp} , la energía de punto cero de los productos. $E_a(q)$ es la energía asociada a cada canal de disociación y se describe en términos de una interpolación de las energías correspondientes a los estados cuánticos del reactivo $|n\rangle$, E_{an} , y de los productos $|p\rangle$, E_{ap} ,

$$E_a(q) = E_a(q_e, n) \exp[-\alpha(q - q_e)] + E_a(\infty, p) \{1 - \exp(-\alpha(q - q_e))\} + E_{cent}(q) \quad (3.82)$$

siendo α el parámetro de interpolación y $E_{cent}(q)$ la energía centrífuga calculada de la forma,

$$E_{cent} = B_{cent}(q)P(P+1) \quad (3.83)$$

con

$$P = J \exp(-\alpha(q - q_e)) + l \{1 - \exp(-\alpha(q - q_e))\} \quad (3.84)$$

donde J es el momento angular del reactivo y l el momento angular de los fragmentos. La constante rotacional B_{cent} es el promedio de las constantes rotacionales de menor valor de los fragmentos, $B(q)$ y $C(q)$. Los números cuánticos $(v_{1n}, v_{2n}, \dots, v_{rn})$ se corresponden con los osciladores conservados entre reactivos y productos. Dichos parámetros son conservados individualmente en la separación de los fragmentos. Los números cuánticos $(v_{1n}^*, \dots, v_{1n}^*)$

se corresponden con los modos de vibración del reactivo que se transforman en rotaciones libres de los fragmentos. Luego, el umbral de disociación para cada canal estará dado respectivamente por

$$E_{0i} = \sum_{j=1}^r \varepsilon_{ji} + \sum_{m=1}^b \varepsilon_{mi}^* + E_0(J) \quad (3.85)$$

siendo $E_0(J)$ la barrera centrífuga, ε_{ji} , la energía correspondiente a cada modo de vibración conservado y ε_{mi}^* , la energía correspondiente a cada modo de vibración del reactivo que se transforma en una rotación libre de los fragmentos. El esquema de correlación entre los estados del reactivo y de los productos es el que se detalla a continuación

$$\begin{array}{ccccccc}
 |n\rangle & \longleftarrow & |a\rangle & \longrightarrow & |p\rangle \\
 J & \longleftarrow & J & \longrightarrow & J \\
 M & \longleftarrow & M & \longrightarrow & M \\
 v_{1n} & \longleftarrow & v_1 & \longrightarrow & v_{1p} \\
 v_{2n} & \longleftarrow & v_2 & \longrightarrow & v_{2p} \\
 \dots & & \dots & & \dots \\
 \dots & & \dots & & \dots \\
 v_{rn} & \longleftarrow & v_r & \longrightarrow & v_{rp} \\
 (v_{1n}^*, \dots, v_{1n}^*) & \longleftarrow & w & \longrightarrow & (j_1, m_1, j_2, m_2, l, m_l)
 \end{array}$$

Si el momento angular total es cero ($J = 0$), el potencial para cada canal de reacción estará dado por la ecuación (3.86)

$$\begin{aligned}
 V_a(q) = & D\{1 - \exp[-\beta(q - q_e)]\}^2 + (n + 1/2)\varepsilon_e \exp[-\alpha(q - q_e)] + \\
 & + n(n + 1)B_\infty\{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} + B_{cent}(q)P(P + 1) \quad (3.86)
 \end{aligned}$$

donde,

$$P = l\{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} \quad (3.87)$$

y $B_{cent}(q)$ podrá escribirse,

$$B_{cent}(q) = B_e/(1 + a_1z + a_2z^2) \quad (3.88)$$

siendo $z = \beta(q - q_e)$. Luego, si se definen los parámetros adimensionales $\mathcal{V}_a = V_a/D$, $\epsilon = \varepsilon/D$, $\mathcal{B}_\infty = B_\infty/D$ y $\mathcal{B}_e = B_e/D$, la ecuación (3.86) se describe como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}_a = & \{1 - \exp(-z)\}^2 + (n + 1/2)\epsilon \exp(-\alpha/\beta z) + \\
 & + n(n + 1)\mathcal{B}_\infty\{1 - \exp(-\alpha/\beta z)\} + \mathcal{B}_e/(1 + a_1z + a_2z^2)P(P + 1) \quad (3.89)
 \end{aligned}$$

La ecuación (3.89) permite determinar la cantidad de canales de reacción con $E \leq \mathcal{E}$. En la Figura 3.1 puede observarse, a su vez, que los resultados obtenidos para la cantidad de canales de reacción, $W(E)$, puede ajustarse por una expresión de la forma,

$$W(E) = \left[\frac{E - D}{\varepsilon} \right]^x \quad (3.90)$$

En las Figuras (3.2) y (3.3) se muestra la dependencia de ε y x del parámetro α/β . Puede observarse que para $\alpha/\beta=0$ el conteo de estados se corresponde con el del oscilador armónico, mientras que para $\alpha/\beta \rightarrow 1$ el conteo de estados se aproxima al correspondiente del rotor libre. Luego, el parámetro $E_0(J)$ se obtiene a partir de los respectivos máximos del potencial

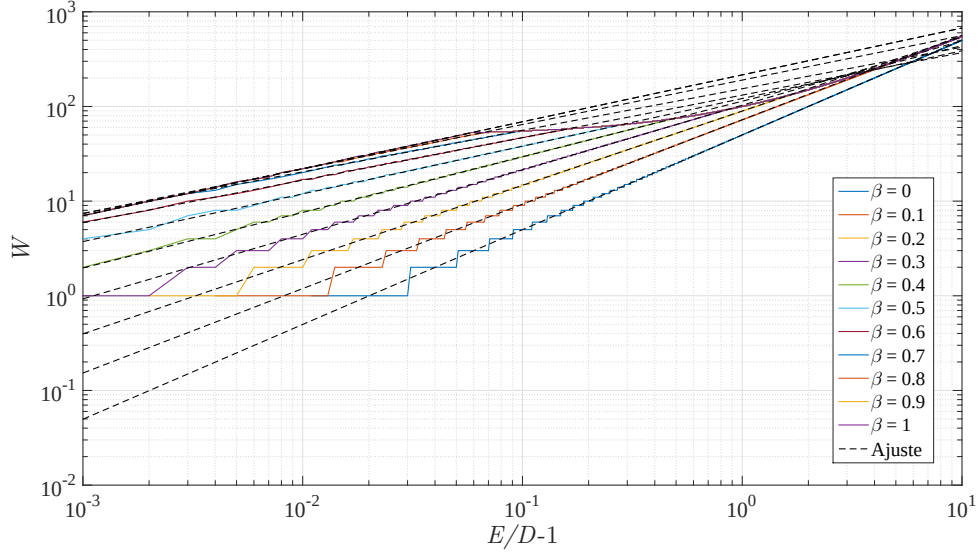


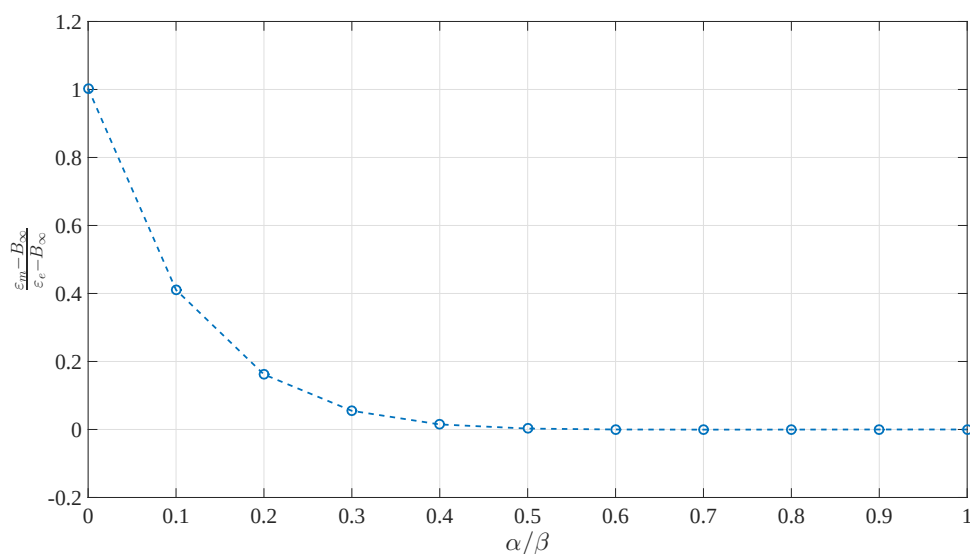
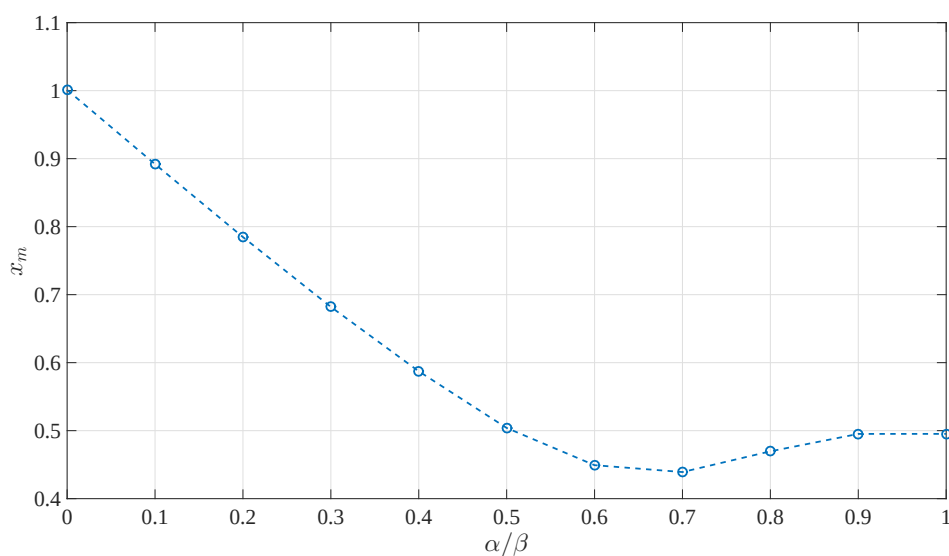
FIGURA 3.1: Cantidad de canales de reacción en función de la energía, E ($\epsilon=0,02$, $B_\infty = 2 \times 10^{-5}$, $B_e = 1 \times 10^{-5}$, $a_1=0,3$, $a_2=0,1$).

dado por,

$$\mathcal{V}_a = [1 - \exp(-z)]^2 + \Delta E_z/D \exp(-\alpha/\beta z) + E_{zp}/D + \frac{B_e}{D} J(J+1) [1/(1 + a_1 z + a_2 z^2)] \quad (3.91)$$

A partir de la ecuación (3.91) se obtiene

$$E_0(J) - E_0(0) \approx C_\nu [J(J+1)]^\nu \quad (3.92)$$

FIGURA 3.2: Dependencia del parámetro ε de α/β FIGURA 3.3: Dependencia del parámetro x de α/β

Finalmente, habiendo determinado los umbrales de disociación correspondientes a los osciladores conservados y no conservados, ε_{ij} y ε_{mi} , y las correspondientes barreras centrífugas, la función de partición del complejo activado se calcula a partir de la ecuación (3.77), obteniéndose

$$Q^* = \frac{1}{\sigma^*} F_{AM}^* Q_{cent}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^* \quad (3.93)$$

siendo σ^* el número de simetría del complejo activado, F_{AM}^* , el factor de corrección de acoplamiento de momento angular, Q_{cent}^* , la función de partición centrífuga, Q_j , la función de partición de los modos de vibración conservados y Q_m^* , la función de partición de los modos de vibración que se transforman en rotaciones libres de los fragmentos, descritas

en las ecuaciones (3.95) y (3.96), respectivamente,

$$Q_{cent}^* = \Gamma \left(1 + \frac{1}{\nu} \right) \left(\frac{kT}{C_\nu} \right)^{1/\nu} \quad (3.94)$$

$$Q_j^* = \frac{1}{1 - \exp(-\varepsilon_j/k_B T)} \quad (3.95)$$

y

$$Q_m^* = \Gamma(1 + x_m) \left[\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)} \right] \quad (3.96)$$

Luego, la ecuación (3.97) interpola el valor del parámetro F_{AM}^* entre el valor correspondiente al oscilador armónico, $F_{AM_e}^*$, y el correspondiente al rotor libre, $F_{AM_\infty}^*$.

$$F_{AM}^* = F_{AM_\infty}^* + (F_e^* - F_{AM_\infty}^*) \exp(-\kappa \alpha / \beta) \quad (3.97)$$

donde $\kappa \approx 4,00 - 1,29 \ln(\varepsilon/D)$. Los valores de los parámetros $F_{AM_\infty}^*$ y $F_{AM_e}^*$ para los distintos tipos de fragmentos se detallan en la 3.1. Finalmente, las constantes de velocidad de

TABLA 3.1: Factores de corrección por acoplamiento de momento angular.

Productos	$F_{AM_\infty}^*$
No lineal+no lineal	$2^6/\pi^2$
No lineal+lineal	$2^5/\pi^2$
No lineal+átomo	$2^3/\pi$
Lineal+lineal	$2^4/\pi^2$
Lineal+átomo	$2^2/\pi$
Reactivo	$F_{AM_e}^*$
Lineal	1
No lineal	≈ 2

disociación y de recombinación en el límite de alta presión se calculan a partir de las expresiones (3.98) y (3.99),

$$k_\infty = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_r Q_j^* \prod_b Q_m^*}{Q_{vibrot}(A)} \exp(-\Delta E_{0z}/k_B T) \exp(-\Delta H_0^o/k_B T) \quad (3.98)$$

$$k_{rec,\infty} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(B) Q_{el}(C)} \times \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_r Q_j^* \prod_b Q_m^*}{Q_{vibrot}(B) Q_{vibrot}(C)} \exp(-\Delta E_{0z}/k_B T) \quad (3.99)$$

siendo $\Delta E_{0z} = E_0 - D - E_{zp}$. Dado que los osciladores conservados se aproximan a los modos de vibración de los fragmentos, la ecuación (3.99) podrá escribirse de la forma aproximada

$$k_{rec,\infty} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(B)Q_{el}(C)} \times \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_b Q_m^*}{Q_{rot}(B)Q_{rot}(C)} \exp(-\Delta E_{0z}/k_B T) \quad (3.100)$$

Finalmente, la constante de velocidad de recombinación podrá factorizarse de la forma,

$$k_{rec,\infty} = f_{rec,\infty}^{rig} k_{rec,\infty}^{libre} \quad (3.101)$$

siendo $f_{rec,\infty}^{rig}$ el factor de rigidez y $k_{rec,\infty}^{PST}$, la constante de velocidad de recombinación correspondiente a la teoría del espacio de las fases (PST). Dichos parámetros se definen como

$$f_{rec,\infty}^{rig} = \frac{F_{AM}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_r Q_j^* \prod_b Q_m^*}{Q_{vibrot}(B)Q_{vibrot}(C)} \exp(-\Delta E_{0z}/k_B T) \quad (3.102)$$

$$k_{rec,\infty}^{libre} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(B)Q_{el}(C)} Q_{cent}^* \quad (3.103)$$

La constante de velocidad $k_{rec,\infty}^{PST}$ es la constante de velocidad de recombinación para el caso de un potencial de interacción isotrópico, es decir, independiente de la orientación angular de los fragmentos que reaccionan.

3.7. SACM/CT: Modelo de dos rotores lineales.

Maergoiz et al. [24]-[25] desarrollaron un modelo para calcular la cinética de formación de aductos lineales y no lineales a partir de la combinación de dos rotores lineales. Para ello utilizaron resultados de cálculos de trayectorias clásicas y la teoría de canales estadísticamente adiabáticos. Posteriormente encontraron expresiones analíticas para la constante de velocidad de reacción en función del factor de rigidez, f_{rec}^{rig} , y de la constante de velocidad de reacción en el límite del espacio de las fases, k_{rec}^{PST} . A su vez, obtuvieron los factores de rigidez en términos de la anisotropía del potencial de interacción de los fragmentos. Suponiendo la formación de un aducto lineal a partir de dos rotores lineales, el potencial de interacción del tipo dipolo-dipolo se expresa

$$V(1,2) = -2D \exp(-\beta(r - r_e)) + D \exp(-2\beta(r - r_e)) + A_1 \exp(-2\alpha(r - r_e)) [2 + (\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n}))]/4 \quad (3.104)$$

donde D , β y r_e son los parámetros del potencial de Morse. La anisotropía del potencial estará descrita por los parámetros α y A_1 . r es la distancia entre los centros de masa de los fragmentos que se recombinan. $\mathbf{n}$ denota al versor en la dirección de la línea que conecta los centros de masa de las especies 1 y 2. $\mathbf{d}_1$ y $\mathbf{d}_2$ son versores en la dirección del eje de simetría de los respectivos rotores que se recombinan. El Hamiltoniano estará dado por

$$H = \frac{J_1^2}{2I_1} + \frac{J_2^2}{2I_2} + \frac{P^2}{2\mu} + V(1, 2) \quad (3.105)$$

siendo J_1 y J_2 los momentos angulares de los dos rotores, e I_1 e I_2 , los respectivos momentos de inercia, P , el momento lineal del movimiento relativo de las dos especies y, μ , la masa reducida de los dos rotores. En la condición de pequeñas oscilaciones, el aducto tendrá dos modos de oscilación con doble degeneración asociados a los modos de flexión del mismo. Las frecuencias de oscilación estarán dadas por

$$\varepsilon_{as} = \varepsilon_{as}(r_e) \exp(-\alpha(r - r_e)) \quad (3.106)$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(r_e) \exp(-\alpha(r - r_e)) \quad (3.107)$$

siendo ε_{as} la frecuencia de oscilación del modo asimétrico y ε_s , la correspondiente al modo simétrico. Dichas frecuencias estarán relacionadas con el parámetro A_1 del factor de anisotropía por

$$\begin{aligned} \varepsilon_{as} &= h\sqrt{A_1/4I} \\ \varepsilon_s &= h\sqrt{3A_1/4I} \end{aligned} \quad (3.108)$$

Luego, el parámetro de anisotropía podrá escribirse como

$$A_1 \approx 2[\varepsilon(r_e)]^2/B\sqrt{3} \quad (3.109)$$

siendo $\varepsilon(r_e) = \sqrt{\varepsilon_{as}(r_e)\varepsilon_s(r_e)}$. Las expresiones (3.108) y (3.109) vinculan al factor de amplitud de la parte anisotrópica del potencial con las frecuencias de los modos de flexión del aducto.

Maergoiz et al. definieron el parámetro, $Y = k_{rec}(8\pi k_B T/\mu)^{1/2}\beta^2/f$, y encontraron que éste se describe bien en términos del parámetro $X = \ln[k_B T/D \exp(\beta r_e)]$, ecuación (3.110). En la Tabla (3.2) se muestran los parámetros de ajuste, α_i , para distintos valores del parámetro de anisotropía, A_1/D .

$$Y = \alpha_1 + \alpha_2 X + \alpha_3 X^2 \quad (3.110)$$

La constante de velocidad de recombinación se escribe en términos del factor de rigidez y

TABLA 3.2: Parámetros de ajuste α_i empleados en la obtención de las constantes de velocidad de recombinación por medio de la ecuación (3.110). ($\alpha/\beta=0,5$)

A_1/D	α_1	α_2	α_3
0	-15,7706	-8,636	0,9975
1	-55,0049	-16,335	0,5474
2	-47,1588	-12,4674	0,7496
4	-28,7975	-5,5947	0,7684
8	-7,8000	-1,2195	0,2689

de la constante de velocidad de recombinación en el límite del espacio de las fases

$$k_{rec} = f_{rig} k_{rec}^{pst} \quad (3.111)$$

En la Figura (3.4) se muestra la dependencia de f_{rig} de $k_B T/D$ para distintos valores de los parámetros βr_e y A_1/D . Puede observarse que son independientes de la temperatura en un amplio intervalo de temperaturas. A altas temperaturas, puede observarse que los factores de rigidez disminuyen al aumentar la temperatura.

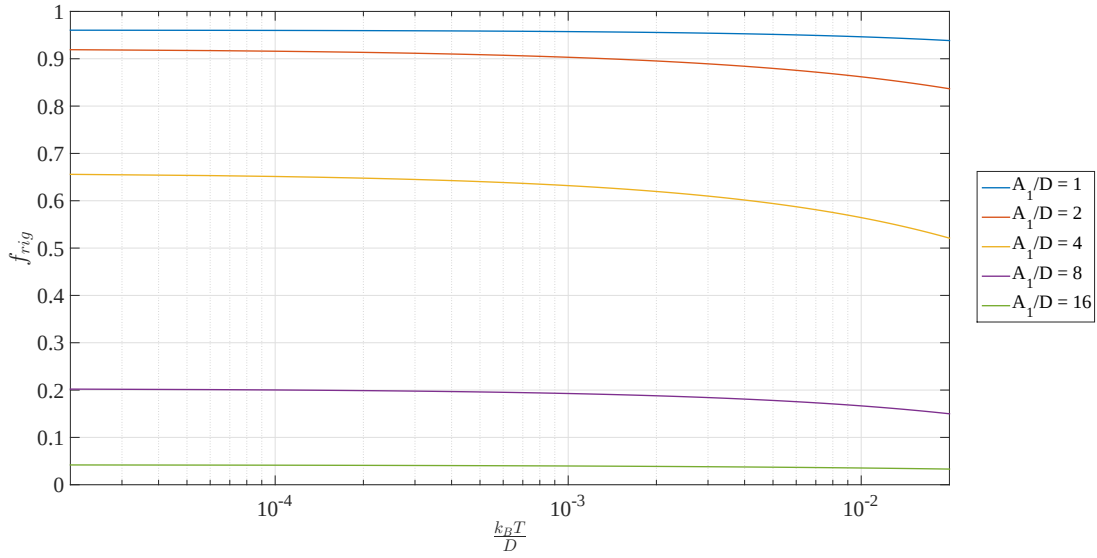


FIGURA 3.4: Dependencia de f_{rig} de $(k_B T/D)$. ($\alpha/\beta=0,5$ y $\beta r_e=4$)

Los valores de f_{rig} pueden ajustarse con la expresión

$$f_{rig} = \delta_1 + \delta_2 \exp(X^*/\delta_3) \quad (3.112)$$

siendo $X^* = \ln(k_B T/D)$. En la Tabla (3.3), se muestran los parámetros de ajuste δ_i en función βr_e y A_1/D . Para valores de $X = \ln(k_B T/(D \exp(\beta r_e)))$ menores a -5, encontraron que el factor de rigidez se representa bien por la expresión (3.113)

$$f_{rig}/f_{rig}(T \rightarrow 0) = 1 - (A_1/D)_{ef} \sqrt{\beta r_e} \exp(X/2,044) \quad (3.113)$$

siendo $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ el valor del factor de rigidez en el límite de bajas temperaturas y, $(A_1/D)_{ef} = (A_1/D) F (k_B T/D)^{2\alpha/\beta-1}$ con $F = 1 + 0,4(2\alpha/\beta - 1) + (2\alpha/\beta - 1)^2$. Para el factor de rigidez a bajas temperaturas obtuvieron

$$f_{rig}(T \rightarrow 0) = (1 + 1,5 Z_1 + Z_1^4)^{-1/4} \quad (3.114)$$

donde

$$Z_1 = (A_1/D)_{ef}^2 / 12,5 \quad (3.115)$$

TABLA 3.3: Parámetros de ajuste δ_i para la obtención de los factores de rigidez, $f_{rig}(\alpha/\beta=0,5)$

βr_e	A_1/D	δ_1	δ_2	δ_3
1	1	0,9601	-4,4806	1,3117
	2	0,8984	-3,7163	1,4846
	4	0,6272	-1,8230	2,0155
	8	0,1913	-0,5208	2,1919
2	1	0,9553	-1,8595	1,2063
	2	0,9017	-1,9029	1,4726
	4	0,6365	-1,5317	1,8598
	8	0,1912	-0,5418	1,8120
4	1	0,9606	-0,2748	1,5544
	2	0,9217	-0,6206	1,9687
	4	0,6590	-1,1601	1,8375
	8	0,2033	-0,4427	1,8494
	16	0,0424	-0,0449	2,4871

En la Figura (3.5) puede observarse como $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ disminuye al aumentar el factor de anisotropía, A_1/D . Luego, el aumento en la anisotropía del potencial introduce rigidez en la reacción, produciendo una disminución del valor del factor de rigidez y, por ende, de la constante de velocidad de recombinación.

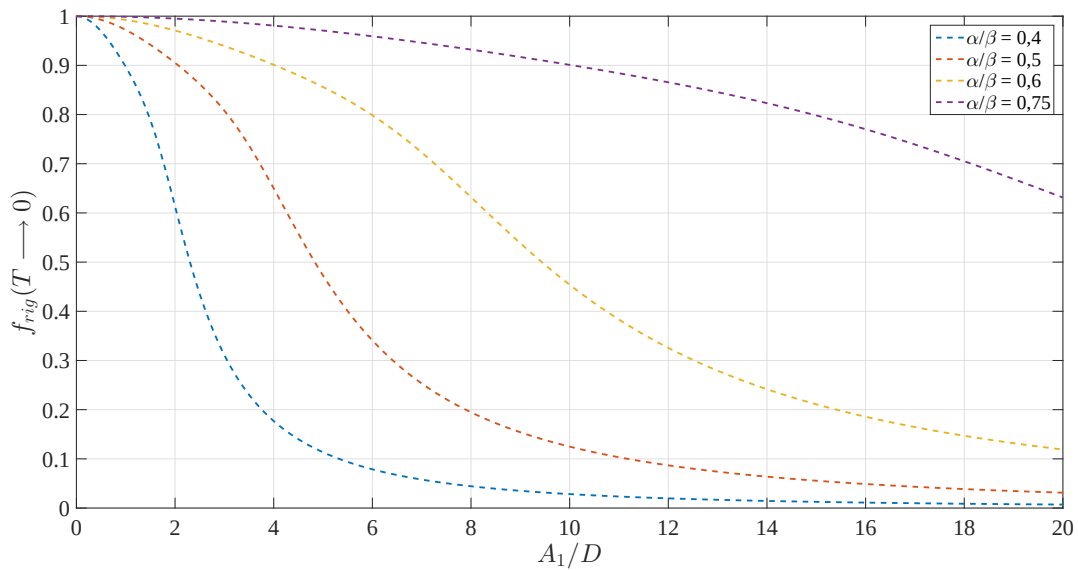


FIGURA 3.5: Dependencia de f_{rig} en el límite de bajas temperaturas del factor de anisotropía A_1/D .

En la Figura (3.6) se muestra, para distintos valores de los parámetros α/β y A_1/D , la dependencia de $X = \ln(k_B T / (D \exp(\beta r_e)))$ de $f_{rig}(T \rightarrow 0)$. Puede observarse que al aumentar el parámetro de anisotropía, el factor de rigidez a bajas temperaturas disminuye. Luego, para valores de α/β menores a 0,5, $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ aumenta al aumentar X , mientras que para valores del parámetro α/β mayores a 0,5, $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ disminuya al aumentar

X. En las Figuras (3.7) y (3.8) se muestra la dependencia de $Y = k_{rec}(8\pi k_B T/\mu)^{-1/2} \beta^2 / f$ de $X = \ln(k_B T/(D \exp(\beta r_e)))$ para distintos valores de los parámetros α/β y A_1/D .

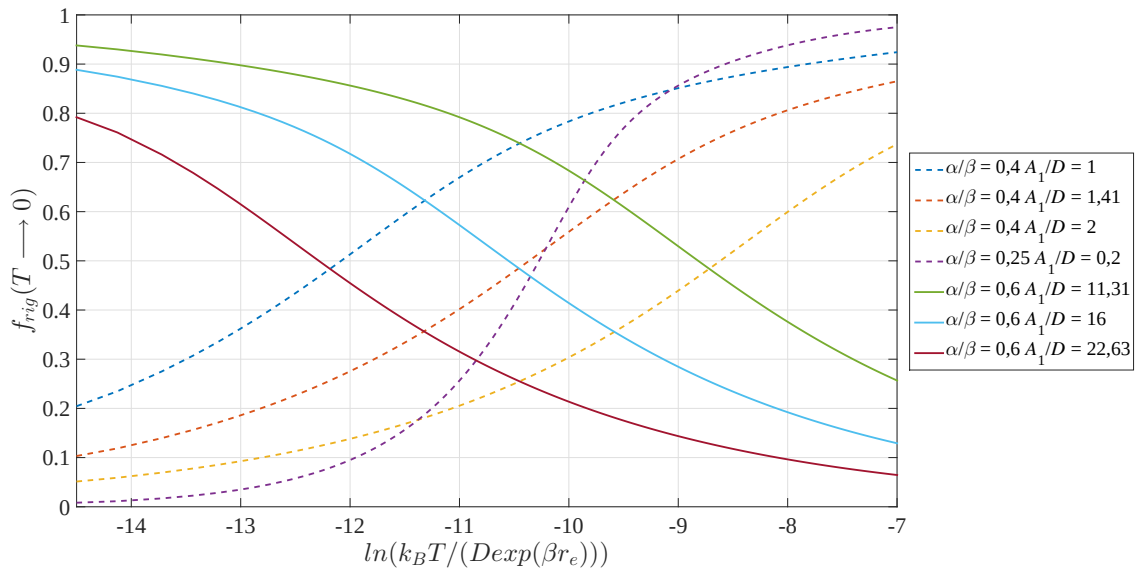


FIGURA 3.6: $f_{rig}(T \rightarrow 0)$ en función de $X = \ln(k_B T/(D \exp(\beta r_e)))$.

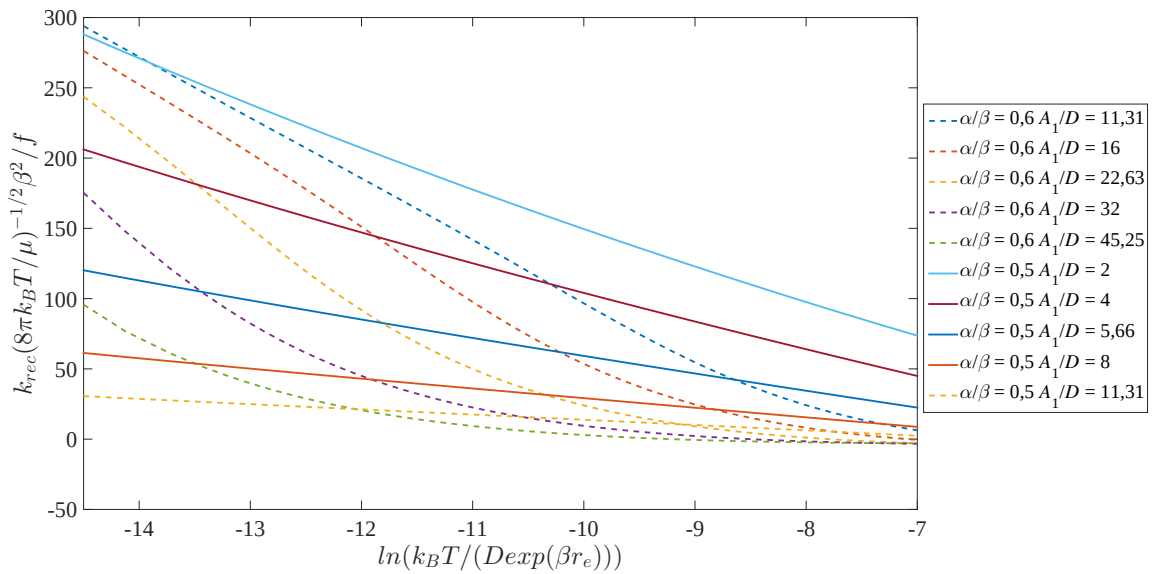


FIGURA 3.7: Y en función de X para $\alpha/\beta = 0,5$ y $\alpha/\beta = 0,6$ y distintos valores del parámetro A_1/D .

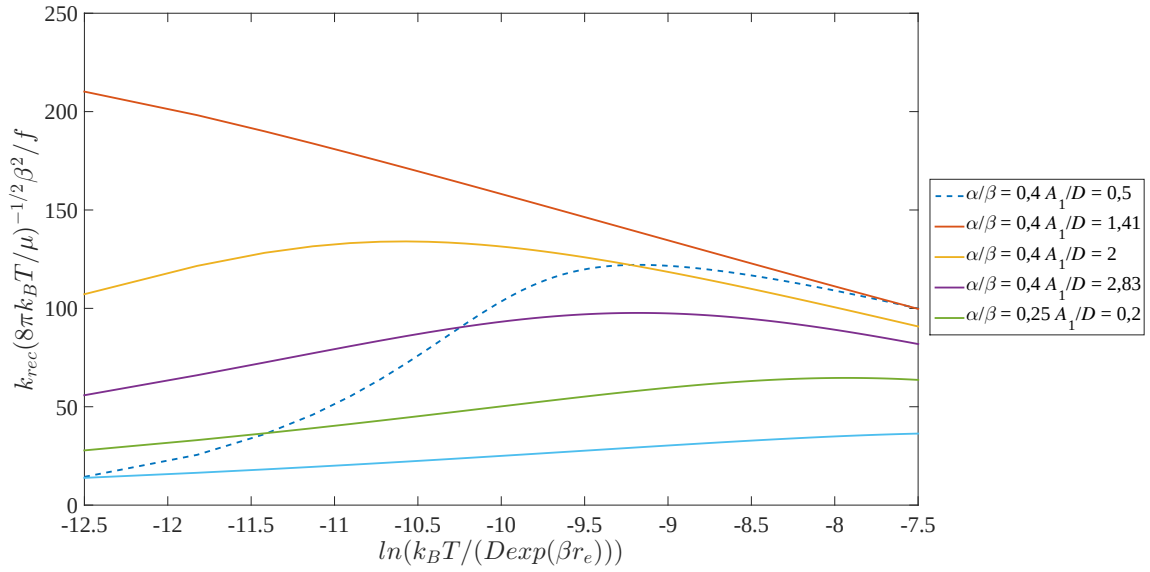


FIGURA 3.8: Y en función de X para $\alpha/\beta = 0,25$ y $\alpha/\beta = 0,4$ y distintos valores del parámetro A_1/D .

Puede observarse que para $\alpha/\beta \geq 0,5$ el parámetro Y disminuye al aumentar X , mientras que para $\alpha/\beta < 0,5$, para valores del parámetro de anisotropía A_1/D suficientemente grandes, el parámetro Y aumentará al aumentar X .

3.8. Transferencia de energía en colisiones de reacciones unimoleculares

Como fue descripto al inicio del presente Capítulo, la constante de velocidad de reacción de disociación o recombinación se obtiene por interpolación entre los valores correspondientes a los regímenes de alta y baja presión [42] y [24]-[25]. En particular, la constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión dependerá de la eficiencia de las colisiones. En [28] Troe estudió las reacciones unimoleculares en fase gaseosa en base a un sistema de ecuaciones maestras que describe la distribución de energía de las moléculas,

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = \int_0^\infty [-P(E', E)[M]n(E, J, t) + P(E, E')[M]n(E', t) - k(E')n(E')]dE' \quad (3.116)$$

donde $[M]$ es la concentración del gas utilizado como estabilizador, n la concentración de la especie excitada, $P(E', E)$ la probabilidad de transición entre estados con diferente energía y $k(E)$ la velocidad de disociación de la especie con energía E .

Propuso una distribución exponencial para la probabilidad de transferencia de energía entre estados vibro-rotacionales. La constante de velocidad de reacción en el régimen de

baja presión fue determinada en términos del parámetro de eficiencia de las colisiones, β_c .

$$k_0 = Z[M]\beta_c \int_{E_0}^{\infty} f(E)dE \quad (3.117)$$

Como se describió en las Secciones 2.4 y 2.5 la eficiencia de las colisiones β_c , depende de la energía media intercambiada por colisión, $|\Delta E|$. Dicho parámetro puede obtenerse si se conoce la probabilidad de transición entre estados con distinta energía. En [28] Troe utiliza un modelo exponencial para la probabilidad de transición entre estados con energía E y E'

$$\begin{aligned} P(E', E) &= \frac{1}{\alpha + \gamma} \exp(-(E - E')/\alpha) & E' \leq E \\ &= \frac{1}{\alpha + \gamma} \exp(-(E' - E)/\gamma) & E' \geq E \end{aligned} \quad (3.118)$$

siendo α y γ las energías medias transferidas por colisión para los casos de colisiones que disminuyen y aumentan la energía de la molécula, respectivamente. Los parámetros α y γ están relacionados a partir del principio de balance de energía:

$$\frac{\rho(E_a)P(E_a, E)}{\rho(E_b)P(E, E_b)} = \exp(-(E_b - E_a)/k_B T) \quad (3.119)$$

con $E_a \leq E \leq E_b$. Por lo tanto, a partir de la ecuación (3.119) se obtiene la relación,

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{F_E k_B T} \quad (3.120)$$

Luego, la energía media transferida por colisión está determinada por la ecuación (3.121),

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} P(E', E)(E - E')dE' \\ &= \frac{1}{\alpha + \gamma}(\gamma^2 - \alpha^2) \end{aligned} \quad (3.121)$$

Y, por lo tanto, sustituyendo la ecuación (3.120) en (3.121) se obtiene

$$\langle \Delta E \rangle = -\frac{\alpha^2}{\alpha + k_B T} \quad (3.122)$$

Como puede observarse, la energía media intercambiada por colisión depende del parámetro α y de la temperatura. La misma posee un valor negativo independientemente de la temperatura, lo cual indica que las colisiones mayoritariamente disminuyen la energía de las moléculas. Y, al aumentar la temperatura, la energía media intercambiada por colisión disminuye en valor absoluto, lo cual indica que, en las colisiones, se compensan el número de moléculas que aumentan y disminuyen su energía, respectivamente.

Al resolver la ecuación maestra propuesta en [28], Troe halló la expresión para el parámetro de eficiencia de las colisiones en función del valor medio de la energía transferida por colisión,

$$\frac{\beta_c}{1 - \sqrt{\beta_c}} \approx \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E k_B T} \quad (3.123)$$

Y por lo tanto, para el parámetro β_c en función de la energía media intercambiada en colisiones desactivantes, se obtiene la expresión

$$\beta_c = \left(\frac{\alpha}{\alpha + F_E k_B T} \right)^2 \quad (3.124)$$

La ecuación 3.124 se empleó en la Sección 3.4 para el cálculo de la constante de velocidad de reacción en términos del factor de ensanchamiento central, ecuación 3.148.

3.9. Constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión, k_0

La constante de velocidad para una reacción unimolecular en el límite de baja presión está dada por [42]

$$k_0 = \beta_c k_0^{cf} \quad (3.125)$$

donde k_0^{cf} es la constante de velocidad de reacción en el límite de colisiones fuertes y β_c es el coeficiente de eficiencia de las colisiones (ecuaciones (3.148)-(3.150)). Según el modelo de Troe descrito en [42], k_0^{cf} , está dada por la expresión,

$$k_0^{cf} = [M] Z_{LJ} \frac{\rho_{vib}(E_0) k_B T}{Q_{vib}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) F_{ana} F_E F_{rot} F_{rotint} \quad (3.126)$$

donde Z_{LJ} es la frecuencia de colisiones de Lennard-Jones, E_0 , la energía correspondiente a la barrera de disociación, $\rho_{vib}(E_0)$, la densidad de estados vibracionales, Q_{vib} , la función de partición de los modos de vibración del reactivo, F_{ana} , es el factor de corrección por anarmonicidad, F_E , es el factor de corrección que tiene en cuenta la dependencia de la densidad de estados vibracionales con la energía, F_{rot} , es el factor de corrección asociado a las rotaciones externas y F_{rotint} , es el factor de corrección correspondiente a las rotaciones internas. La frecuencia de colisiones de Lennard-Jones está dada por

$$Z_{LJ} = N_A \sigma_{a-m}^2 \sqrt{\frac{8\pi R T}{\mu_{a-m}}} \Omega_{a-m}^{(2,2)} \quad (3.127)$$

siendo σ_{a-m} el diámetro de Lennard-Jones, μ_{a-m} , la masa reducida y $\Omega_{a-m}^{(2,2)}$, la integral de colisiones. En el intervalo $0, 3 \leq k_B T / \varepsilon_{a-m} \leq 500$ la integral de colisiones puede expresarse en forma aproximada como

$$\Omega_{a-m}^{(2,2)} = [0,636 + 0,567 \log(k_B T / \varepsilon_{a-m})]^{-1} \quad (3.128)$$

siendo el parámetro ε_{a-m} la profundidad del potencial de Lennard-Jones.

La densidad de estados vibracionales está dada por la expresión de Whitten Rabinovitch

[43]

$$\rho_{vib} = \frac{[E + \alpha E_z]^{s-1}}{(s-1)!} \prod_{i=1}^s h\nu_i \quad (3.129)$$

con

$$\alpha = 1 - \beta w \quad (3.130)$$

donde para una molécula no lineal,

$$\beta = \frac{(s-1)(s+3/2)}{s} \frac{\sum_{i=1}^s \nu_i^2}{(\sum_{i=1}^s \nu_i)^2} \quad (3.131)$$

y

$$\log(w) = -1,0506(E/E_z)^{0,25} \quad E/E_z \geq 1 \quad (3.132)$$

$$\frac{1}{w} = s(E/E_z) + 2,73\sqrt{E/E_z} + 3,51 \quad 0,1 \leq E/E_z \leq 1 \quad (3.133)$$

El factor de corrección por anarmonicidad se describe como,

$$F_{ana} = [(s-1)/(s-3/2)]^m \quad (3.134)$$

siendo s el número de osciladores y m el número de osciladores de Morse que desaparecen luego del proceso reactivo. El factor de corrección debido a la densidad de estados vibracionales estará dado por

$$F_E = \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left(\frac{k_B T}{E_0 + \alpha E_z} \right)^i \quad (3.135)$$

y, el factor de corrección, F_{rot} , dependerá de si la reacción posee o no barrera para el proceso inverso de recombinación. En el caso de que la reacción ocurra sin barrera, F_{rot} se describirá, para el caso de una molécula lineal, como

$$F_{rot} = \frac{E_0 + \alpha E_z}{sk_B T} \frac{2,51(E_0/k_B T)^{1/3}}{(E_0/k_B T)^{1/3} - 1 + (E_0 + \alpha E_z)/sk_B T} \quad (3.136)$$

y mediante la ecuación (3.137) para una molécula no lineal,

$$F_{rot} = \frac{(s-1)!}{(s+1/2)!} \left(\frac{E_0 + \alpha E_z}{k_B T} \right)^{3/2} \frac{2,51(E_0/k_B T)^{1/3}}{(E_0/k_B T)^{1/3} - 1 + (E_0 + \alpha E_z)/(s+1/2)k_B T} \quad (3.137)$$

Si en cambio existe una barrera para la reacción de recombinación, las expresiones (3.138) y (3.139) describen al factor de corrección rotacional en los casos de una molécula lineal y no lineal, respectivamente,

$$F_{rot} = \frac{E_0 + \alpha E_z}{k_B T} \frac{I^+/I}{I^+/I - 1 + (E_0 + \alpha E_z)/sk_B T} \quad (3.138)$$

$$F_{rot} = \frac{(s-1)!}{(s+1/2)!} \left(\frac{E_0 + \alpha E_z}{k_B T} \right)^{3/2} \frac{I^+/I}{I^+/I - 1 + (E_0 + \alpha E_z)/(s+1/2)k_B T} \quad (3.139)$$

donde I^+ e I son las medias geométricas de los momentos de inercia del estado de transición y del reactivo

$$I^+ = (I_a^+ I_b^+ I_c^+)^{1/3} \quad (3.140)$$

$$I = (I_a I_b I_c)^{1/3} \quad (3.141)$$

3.10. Factor de ensanchamiento, $F(x)$

A partir de las teorías cinéticas de reacciones químicas la constante de velocidad de reacción unimolecular puede expresarse como (3.142) [29], [27], [30],

$$\frac{k}{k_\infty} = F_{LH}(x)F(x) \quad (3.142)$$

donde $F(x)$ es el denominado factor de ensanchamiento. Para el modelo de Lindemann-Hinshelwood, $F(x) = 1$. Cálculos realizados a partir de la teoría RRKM permitieron encontrar expresiones empíricas para el factor de ensanchamiento, las cuales se describen por medio de las ecuaciones (3.143-3.146), [44].

$$F(x) = F_{cent}^{1/[1+(\log(x)/N)^2]} \quad (3.143)$$

con $N = 0,75 - 1,27 \log(F_{cent})$,

$$F(x) = F_{cent}^{1/[1+(\log(1,4x)/(N+\Delta N))]} \quad (3.144)$$

con $\Delta N = 0,3 \log(F_{cent})$ para $\log(1,4) > 0$ y $\Delta N = -0,7 \log(F_{cent})$ para $\log(1,4) < 0$,

$$F(x) = 1 - (1 - F_{cent}) \exp(-(\log(1,5x)/N)^2/N^*) \quad (3.145)$$

con $N^* = 2 \log(1,5x) > 0$ y $N^* = 2(1 - 0,15 \log(1,5x))$ para $\log(1,5x) < 0$,

$$F(x) = \frac{1+x}{(1+x^n)^{1/n}} \quad (3.146)$$

con $n = \frac{\ln(2)}{\ln(2/F_{cent})} [1 - 0,15(1 - x^q)]$, $q = \frac{F_{cent}-1}{\ln(F_{cent}/10)}$, donde $x = k_0[M]/k_\infty$. F_{cent} es el factor de ensanchamiento central y está definido como, $F_{cent} = F(x = 1)$. En el caso de colisiones débiles, se define un parámetro que describe la eficiencia de las colisiones, β_c , que depende de la energía intercambiada por colisión. En la condición de colisiones débiles el factor de ensanchamiento central se define como

$$F_{cent} = F_{cent}^{cf} \beta_c^{0,14} \quad (3.147)$$

donde F_{cent}^{cf} es el factor de ensanchamiento central para el caso de colisiones fuertes. Como se expresa en la ecuación(3.148) el parámetro de eficiencia de las colisiones depende del

valor medio de la energía intercambiada por colisión $|\Delta E|$,

$$\frac{\beta_c}{1 - \beta_c^{1/2}} = \frac{|\Delta E|}{F_E k_B T} \quad (3.148)$$

Luego, conocida la energía intercambiada por colisión, el parámetro de eficiencia de las colisiones estará descripto por

$$\beta_c^{1/2} = -\alpha/2 + (\alpha(1 + \alpha/4))^{1/2} \quad (3.149)$$

$$\alpha = \frac{|\Delta E|}{F_E k_B T} \quad (3.150)$$

con F_E dado por

$$F_E = \frac{\int_{E_0}^{\infty} f(E) dE}{f(E_0) k_B T} \quad (3.151)$$

siendo, $f(E) = \rho(E) \exp(-\frac{E}{k_B T})$ la población de estados excitados en función de la energía, y E_0 , la energía de disociación de la reacción. El factor de ensanchamiento central para colisiones fuertes se determina de forma aproximada a partir de la ecuación (3.152)

$$F_{cent}^{cf} = 10^{-\frac{(1,06 \log(sk))^{2,2}}{1+c_1 s_k^{c_2}}} \quad (3.152)$$

donde c_1 y c_2 están definidos como

$$c_1 = 0,1 \exp(2,5/b_k - 0,22b_k - 6x10^{-10}b_k^6) \quad (3.153)$$

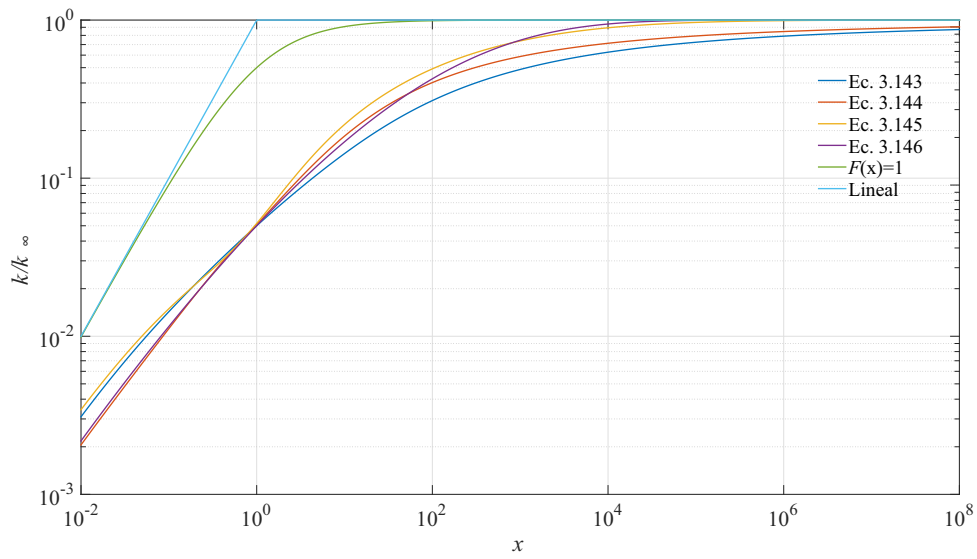
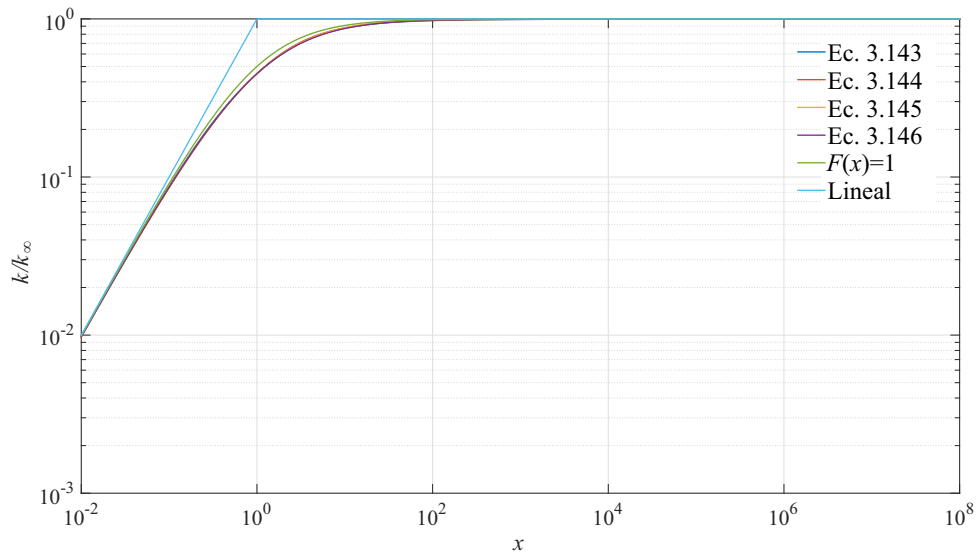
$$c_2 = 1,9 + 4,6x10^{-5}b_k^{2,8} \quad (3.154)$$

y s_k y b_k son los parámetros modificados de Kassel definidos como

$$s_k = 1 + \frac{U_{vib}^{\#}}{k_B T} \quad (3.155)$$

$$b_k = \left(\frac{s_k - 1}{s - 1}\right)^{1,6} \left(\frac{E_0 + \alpha(E_0)E_z}{k_B T}\right) \quad (3.156)$$

siendo E_z , la energía vibracional de punto cero. En la Figura (3.9) se muestra la dependencia de k/k_{∞} del parámetro $k_0[M]/k_{\infty}$ para los modelos descritos por las ecuaciones (3.143-3.146). Se consideró $F_{cent} = 0,1$ y se observa una diferencia significativa en los resultados de los diferentes modelos. En la Figura (3.10) se muestran los resultados obtenidos para $F_{cent} = 0,9$ y puede observarse que, para los diferentes modelos se obtienen resultados comparables.

FIGURA 3.9: Dependencia de k/k_{∞} de k_0/k_{∞} .FIGURA 3.10: Dependencia de k/k_{∞} de k_0/k_{∞} , $F_{cent} = 0,9$.

En las Figuras (3.11) y (3.12) se muestra el factor de ensanchamiento, $F(x)$, en función del parámetro k_0/k_{∞} para los modelos de las ecuaciones (3.143-3.146), y valores del factor de ensanchamiento central, F_{cent} de 0,1 y 0,9, respectivamente. Se observa una dependencia del parámetro F_{cent} análoga a la obtenida para k/k_{∞} .

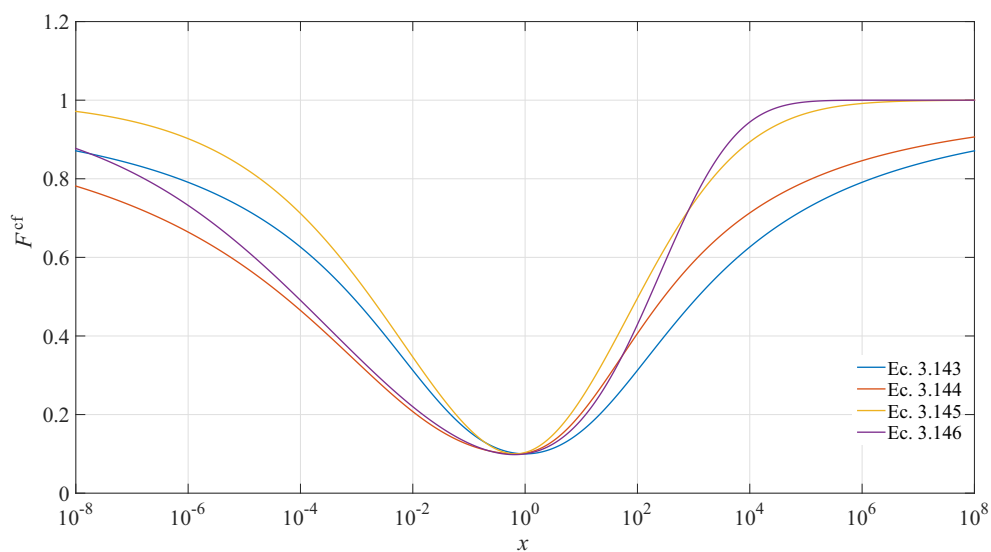


FIGURA 3.11: Dependencia de F^{cf} de k_0/k_∞ , $F_{cent} = 0, 1$.

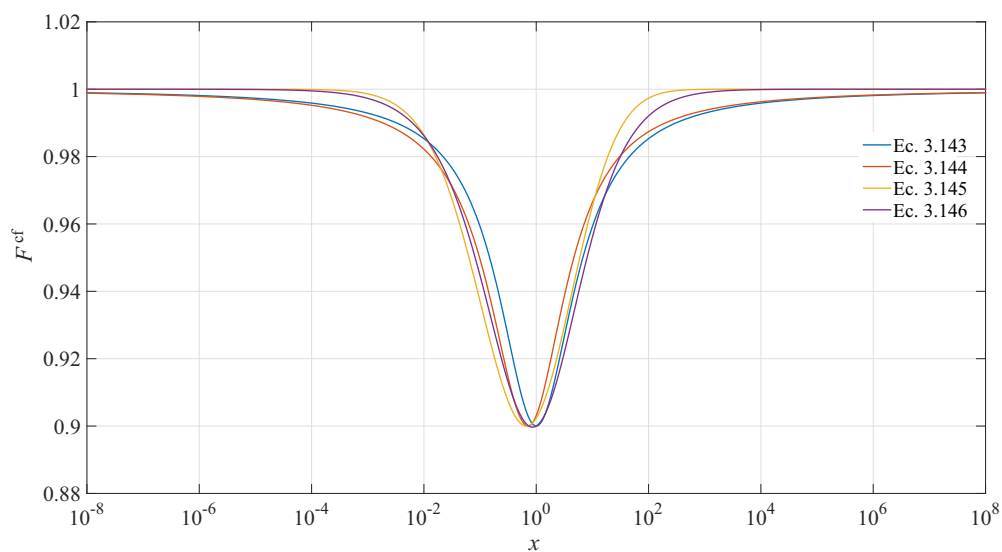


FIGURA 3.12: Dependencia de F^{cf} de k_0/k_∞ , $F_{cent} = 0, 9$.

En el caso $F_{cent} = 0, 1$ los valores de $F^{cf}(x)$ se encuentran comprendidos entre 0 y 1, tomando valores próximos a cero para $x \approx 1$. En cambio, para $F_{cent} = 0, 9$, los valores de $F^{cf}(x)$ toman valores cercanos a 1 en el intervalo completo de x .

Capítulo 4

Fluorescencia de moléculas

En el presente Capítulo se exponen diversas aplicaciones de la técnica de *FIL*. Se realiza un estudio de las ecuaciones de velocidad que describen el proceso de excitación molecular y de emisión de fluorescencia. Se obtiene de esta manera una expresión para la intensidad de fluorescencia en función de la concentración de la especie molecular en estudio. Al mismo tiempo, se describe la dependencia de la intensidad de fluorescencia del tiempo de vida de la especie excitada y del tiempo característico de relajación por colisiones.

4.1. Aplicaciones de la técnica de Fluorescencia inducida por láser

En la técnica de *FIL* las moléculas o átomos son excitados electrónicamente desde su estado fundamental y al decaer desde el estado excitado lo hacen por medio de la emisión de un fotón. La intensidad de dicha emisión es proporcional a la concentración de la especie en el estado excitado, la que, a su vez, es proporcional a la concentración inicialmente presente en el estado fundamental.

La espectroscopía por medio de la técnica de *FIL* muestra ser de gran sensibilidad para la detección de moléculas y átomos, la medición de concentraciones de especies moleculares, la determinación de poblaciones de niveles de energía y para el estudio de la transferencia de energía en colisiones entre moléculas y átomos. [45, 46]. El estudio de la emisión de fluorescencia desde un determinado nivel vibro-rotacional selectivamente poblado hacia un estado de menor energía permite la determinación de la estructura de bandas vibro-rotacionales del nivel inferior.

Ha surgido un creciente interés en el estudio y aplicación de la técnica de *FIL*, principalmente a partir del desarrollo de la tecnología de láseres de colorante sintonizables. Estos emiten radiación en un amplio rango de longitudes de onda, lo que ha permitido la aplicación de la técnica de *FIL* a estudios de espectroscopía y cinética química [47, 9, 48, 49, 50], específicamente para la determinación de constantes de velocidad de reacción. En los estudios de cinética química por *FIL*, se realiza un seguimiento temporal de la concentración de una determinada especie. Para ello, la especie en estudio es excitada electrónicamente y la emisión de fluorescencia generada en el decaimiento radiativo es proporcional a su concentración. Realizando un seguimiento temporal de dicha intensidad se determina el tiempo de vida de la especie molecular en estudio. Otra de sus aplicaciones es en la determinación

de los tiempos de vida de estados electrónicos excitados y, dichos estudios, permiten determinar el tiempo de vida asociado a la emisión de fluorescencia o el tiempo característico de relajación por colisiones (constante de quenching).

Previamente a la introducción del láser de colorante, la fuente principal de excitación consistía en el uso de lámparas. La utilización de láseres como fuente de excitación permite una mayor intensidad y un mejor control sobre el ancho de línea de los pulsos. La gran capacidad de sintonización de los láseres de colorante hace de la técnica de *FLC* una herramienta de gran interés en estudios de química analítica y el desarrollo de técnicas de espectroscopía por fluorescencia, [51, 52, 53]. Por otra parte, el desarrollo de láseres de colorante con anchos de pulso en el orden de los picosegundos ha permitido el estudio por medio de la técnica de *FLC* de procesos de transferencia de energía ultrarrápidos [54].

4.2. Diagrama de niveles y ecuaciones cinéticas

En la Figura (4.1) se muestra un diagrama de energía para una molécula fotoluminiscente. Por S_0 se denota al nivel electrónico fundamental. S_1 es el primer estado electrónico excitado. La excitación desde el estado S_0 se producirá a alguno de los niveles vibracionales del estado S_1 y la relajación vibracional dentro del estado S_1 ocurrirá de forma mucho más rápida que el decaimiento de dicho estado al estado S_0 .

En la Figura (4.2) se muestra un esquema de niveles típico. Como puede verse, la transición del estado electrónico fundamental al primer estado excitado, $S_1 \leftarrow S_0$, se producirá al excitar a la molécula con la correspondiente radiación de longitud de onda, λ_{exc} . El decaimiento desde S_1 al estado S_0 podrá producirse por medio de colisiones, sin emisión radiativa, o a través de la emisión de fluorescencia.

El decaimiento radiativo se produce desde S_1 hacia alguno de los estados vibracionales del estado S_0 , siendo la longitud de onda de excitación, λ_{exc} , menor a la longitud de onda de la emisión de fluorescencia, λ_{flu} . Por lo tanto, como puede verse en la Figura (4.3), la energía del espectro de absorción será mayor a la del espectro de emisión.

Por lo tanto, la técnica de *FLC* permite una medición indirecta de la población del estado S_0 de átomos o moléculas. Siendo N_0 la población del estado electrónico fundamental, S_0 , y N_1 , la del primer nivel electrónico excitado, S_1 , la población del primer nivel excitado estará descrita por

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 W_{01} - N_1 (W_{10} + q_{01} + \alpha_{10}) \quad (4.1)$$

donde W_{01} y W_{10} son los coeficientes de absorción y emisión estimulada, respectivamente, q_{10} el de desactivación por colisiones y α_{10} , el de emisión espontánea. Suponiendo que la emisión de fluorescencia es isótropa, la intensidad estará determinada por el número de fotones incidentes en el detector por unidad de tiempo, n_f , estando dicha magnitud determinada por

$$n_f = \frac{N_1 \alpha_{10} v_e \varepsilon_{col} \Omega_c}{4\pi} \quad (4.2)$$

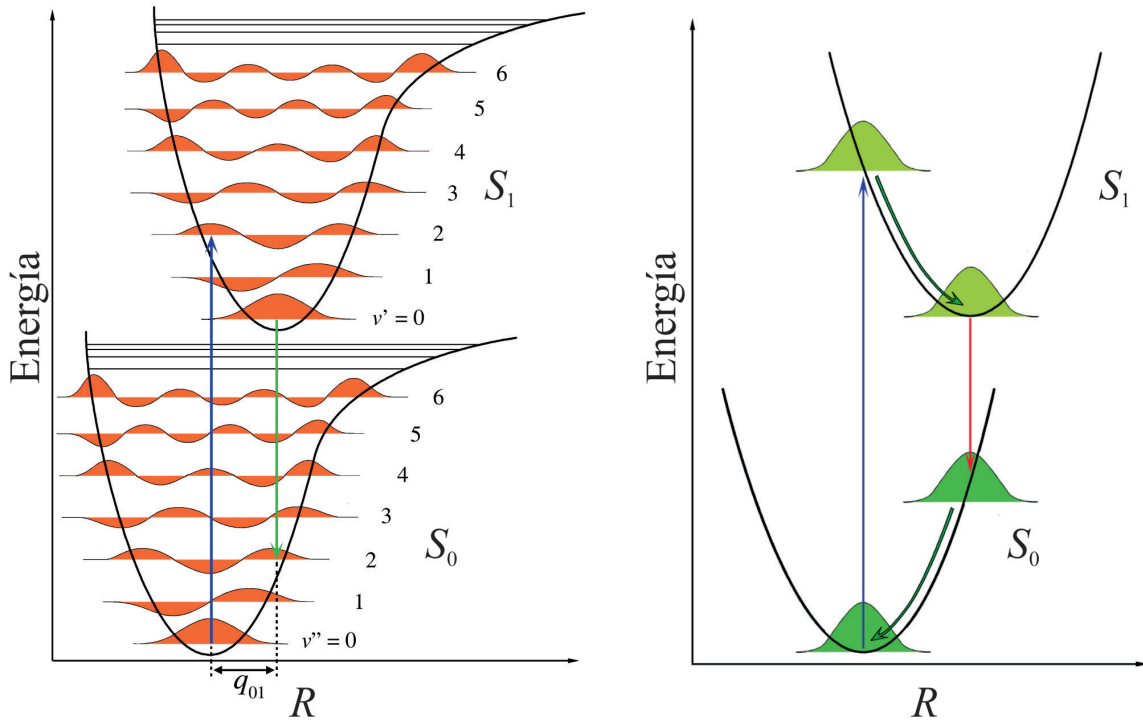


FIGURA 4.1: Diagrama de energías para la excitación electrónica de una molécula desde su estado electrónico fundamental, al primer excitado.

donde v_e es el volumen de excitación, ε_{col} es la eficiencia de colección del sistema óptico, conformado por lentes y filtros y Ω_c es el ángulo sólido de colección. Si la excitación es pulsada, los procesos de decaimiento de la población N_1 estarán dados por la desactivación por colisiones y la emisión espontánea, siendo $W_{10} = 0$ y $N_0 W_{01} = \omega_{01} \exp(-\gamma_{exc} t)$, donde γ_{exc} es la inversa del tiempo característico de la excitación. Y la ecuación (4.1) podrá escribirse

$$\frac{dN_1}{dt} = \omega_{01} \exp(-\gamma_{exc} t) - N_1(q_{10} + \alpha_{10}) \quad (4.3)$$

de donde, la dependencia temporal de N_1 resulta

$$N_1 = \frac{\omega_{01}}{\gamma_{exc} - (q_{10} + \alpha_{10})} [\exp(-(q_{10} + \alpha_{10})t) - \exp(-\gamma_{exc} t)] \quad (4.4)$$

En la Figura (4.4) se muestra la evolución temporal de $\tilde{N}_1$, definido como

$$\tilde{N}_1 = N_1 \frac{\gamma_{exc} - (q_{10} + \alpha_{10})}{\omega_{10}} \quad (4.5)$$

Puede verse que la población $\tilde{N}_1$ crecerá con un tiempo característico dado por $1/\gamma_{exc}$ y, decaerá exponencialmente con un tiempo característico determinado por $1/(q_{10} + \alpha_{10})$. En la Figura (4.4) se ha empleado $\frac{\gamma_{exc}}{q_{10} + \alpha_{10}} = 10$.

La intensidad de fluorescencia detectada dependerá de la respuesta temporal del sistema de detección, y estará determinada por la convolución entre n_f y la respuesta del sistema de detección. Por lo tanto, si la respuesta está dada por

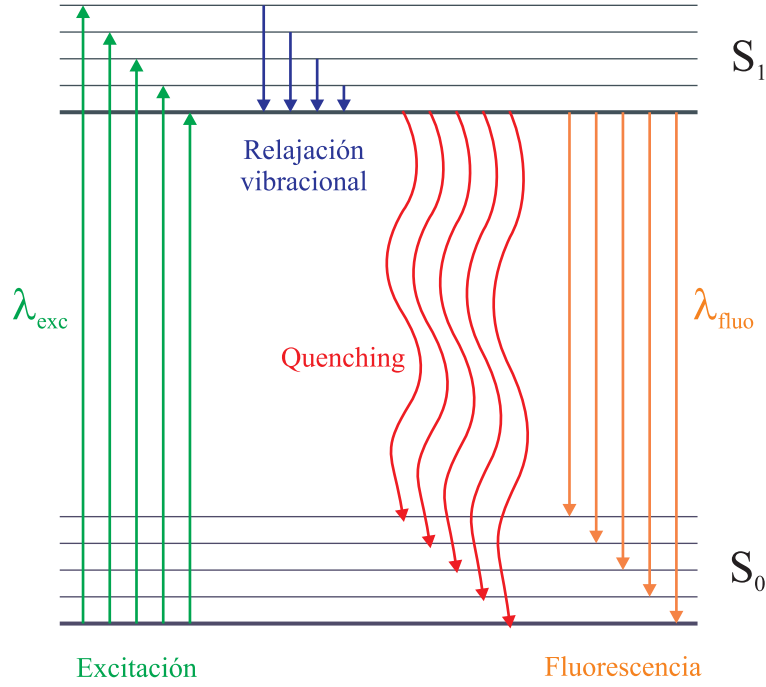


FIGURA 4.2: Diagrama de niveles en la excitación y emisión de fluorescencia. S_0 es el estado electrónico fundamental y S_1 el primer nivel electrónico excitado. λ_{exc} y λ_{fluo} son las longitudes de onda de excitación y emisión de fluorescencia. Otros procesos de relajación que se ilustran son los de relajación de los modos de vibración del estado S_1 y decaimiento del estado S_1 hacia S_0 por colisiones.

$$H(t) = \delta \exp(-\delta t) \quad (4.6)$$

donde δ es la inversa del tiempo de respuesta del sistema de detección, la señal de fluorescencia estará determinada por

$$I_{fluo} = \frac{\alpha_{10} v_e \varepsilon_{col} \Omega_c}{4\pi} \int_0^T N_1(t) H(T-t) dt \quad (4.7)$$

Finalmente, la intensidad de fluorescencia detectada resultará

$$I_{fluo} = \frac{\alpha_{10} v_e \varepsilon_{col} \Omega_c}{4\pi} \frac{\omega_{01}}{\gamma_{exc} - (\alpha_{10} + q_{10})} \left\{ \frac{\exp[-(\alpha_{10} + q_{10})t]}{\delta - (\alpha_{10} + q_{10})} - \frac{\exp[-\gamma_{exc}t]}{\delta - \gamma_{exc}} + \frac{[\gamma_{exc} - (\alpha_{10} + q_{10})] \exp(-\delta t)}{[(\alpha_{10} + q_{10}) - \delta][\gamma_{exc} - \delta]} \right\} \quad (4.8)$$

Si los tiempos característicos de la excitación son mucho menores que los del decaimiento del estado excitado por fluorescencia o colisiones y, a su vez, éstos son mucho menores que los tiempos de respuesta del sistema de detección, la intensidad de fluorescencia detectada podrá ser aproximada por

$$I_{fil} \approx \frac{\alpha_{10} v_{exc} \varepsilon_{col} \Omega_c}{4\pi} \frac{\omega_{01}}{\gamma_{exc}(\alpha_{10} + q_{10})} \exp(-\delta t) \quad (4.9)$$

Esta intensidad decaerá de forma exponencial con un tiempo característico determinado

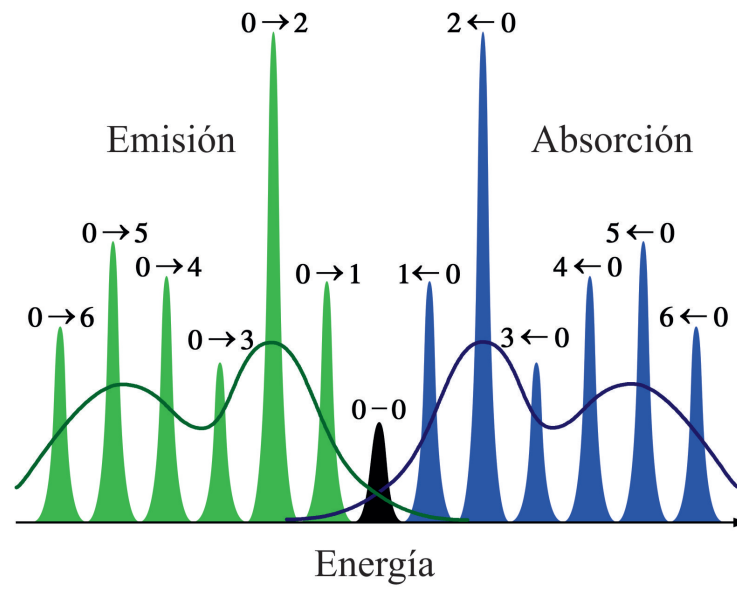


FIGURA 4.3: Espectro de emisión y de absorción de fluorescencia.

por la respuesta temporal del sistema de detección y, el máximo de la misma estará modulado por el factor

$$\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{10} + q_{10}} \quad (4.10)$$

Por lo tanto, la intensidad de fluorescencia decaerá al aumentar el coeficiente de desactivación por colisiones. En la Figura (4.5) puede verse una intensidad de fluorescencia típica obtenida al realizar la correlación entre la respuesta temporal del sistema de detección y la evolución temporal de n_f . Puede observarse cómo el decaimiento temporal de la intensidad de fluorescencia está determinado por la respuesta temporal del sistema de detección.

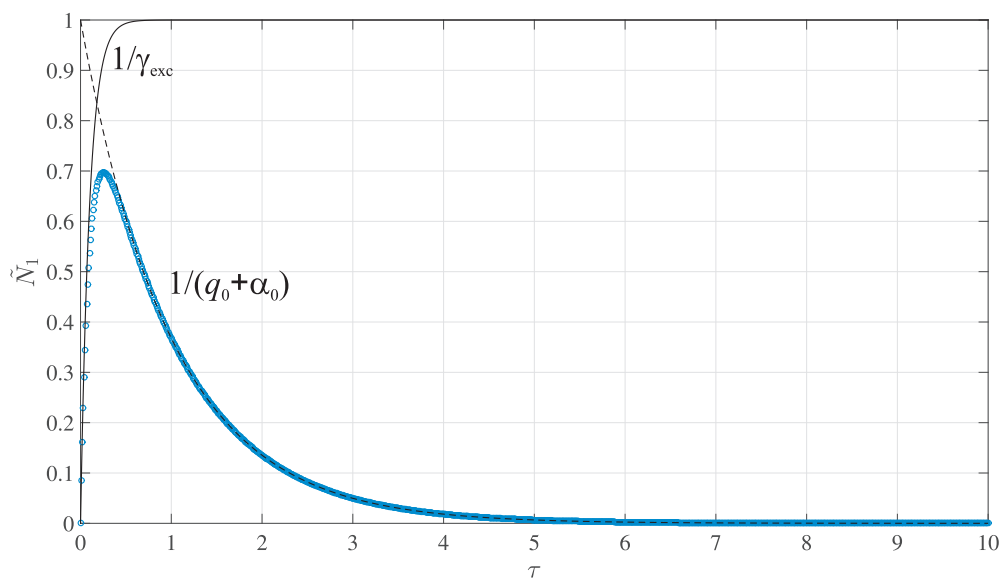


FIGURA 4.4: Población $\tilde{N}_1$ en función del tiempo. $\tau = (q_{10} + \alpha_{10})t$.

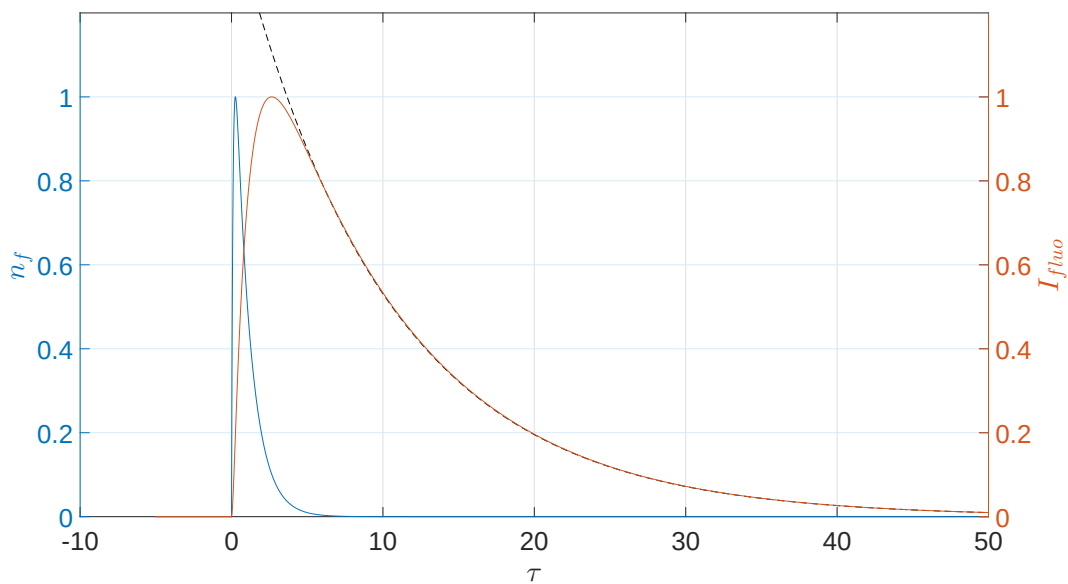


FIGURA 4.5: Número de fotones incidentes en el detector en función del tiempo, y evolución temporal de la intensidad de fluorescencia. En trazo discontinuo se muestra la respuesta temporal del sistema de detección.
 $(\delta/(q_{10} + \alpha_{10}) = 10^{-1})$

Parte II

Experimental

Capítulo 5

Metodología experimental

En la Sección 5.1 del presente capítulo se realiza una descripción de la aplicación de la técnica de Disociación Multifotónica Infrarroja con detección por Fluorescencia Inducida por Láser. Se describe la preparación de las muestras, el sincronismo de los láseres de disociación y excitación y las características de operación de los mismos. En la Sección 5.2 se especifican las características del láser de CO₂ TEA empleado y en la Sección 5.3 se hace una reseña de los fundamentales de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. En la Sección 5.4 se detallan los parámetros de enfoque de la radiación del láser infrarrojo empleado en la irradiación de las muestras. En la Sección 5.5 se explica el sistema de detección de fluorescencia y se muestra el espectro de excitación de fluorescencia medido a partir del cual se identificaron los radicales CCl₂. En la Sección 5.6 se caracteriza la sincronización de los láseres de disociación y excitación y en la Sección 5.7 se realiza una descripción de la espectroscopía infrarroja del cloroformo, describiendo los modos de vibración junto a los espectros de absorción IR del CHCl₃ y CDCl₃.

5.1. Dispositivo experimental

Se prepararon muestras de CDCl₃ puro y en mezclas con Ar, con HCl y con O₂. Las muestras fueron preparadas directamente en una celda de vidrio Pyrex de 10 cm de longitud y 3 cm de diámetro. La DMFIR de CDCl₃ se realizó irradiando las respectivas muestras con un láser de CO₂ TEA desarrollado en el laboratorio, cuyas características se describen en la Sección 5.2. Dicho láser se sintonizó en la línea 10P(48), 916 cm⁻¹, resonante con el modo de vibración ν_4 de la molécula de CDCl₃, 914 cm⁻¹ [55]. La radiación fue enfocada en el centro de la celda de reacción por medio de una lente de ZnSe con una distancia focal de 9,5 cm. Para realizar los experimentos de fluorescencia inducida por láser se emplearon las dos configuraciones experimentales que se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2. Como puede verse en la Figura 5.1 los radicales CCl₂ generados en la DMFIR de CDCl₃ fueron excitados electrónicamente por medio de la segunda armónica, 532 nm, de un láser de Nd:YAG Surelite I. El láser de Nd:YAG se operó a una frecuencia de repetición de 10 Hz, emitiendo pulsos con un ancho temporal a mitad de altura de 5 ns y una energía de salida de 35 mJ. En la segunda disposición experimental, mostrada en la Figura 5.2, los radicales CCl₂ fueron excitados electrónicamente por medio de un láser de colorante, bombeado por la tercera armónica, 355 nm, del láser de Nd:YAG Surelite I. Se empleó Cumarina 541 como colorante y se sintonizó

en 541 nm. Este láser emitía pulsos con un ancho temporal a mitad de altura de 3,5 ns y una energía de 400 μ J. Por medio del láser de colorante se relevó el espectro de excitación de los radicales CCl_2 , permitiendo la identificación de los mismos. Utilizando el láser de Nd:YAG para la excitación se logró una mejora significativa de la relación señal ruido, permitiendo extender el intervalo de presiones y de tiempos de reacción en las mediciones.

Como se muestra en la Figura 5.3 los láseres de disociación y excitación ingresaron a la celda de reacción en forma colineal y con sentidos de propagación opuestos, y la señal de fluorescencia se detectó de forma perpendicular a la dirección de incidencia de los mismos. La fluorescencia emitida por los radicales CCl_2 fue detectada empleando un tubo fotomultiplicador 1P28. A su entrada se colocó un filtro interferencial y un iris con el objeto de controlar la intensidad de la radiación de fondo. La fluorescencia fue colectada por medio de un sistema de dos lentes de distancias focales de 10 cm y 24 cm, respectivamente. El diámetro del iris se fijó de forma de colectar la emisión de fluorescencia proveniente de una región de fluencia constante y con un perfil de haz de disociación uniforme. Por un lado, la fluencia utilizada permitía asegurar que todas las moléculas de CDCl_3 en el volumen de observación fueran disociadas. Por otro lado, la geometría de detección empleada permitió asegurar que la señal de fluorescencia obtenida no resultaba de un promedio espacial sobre el perfil del haz en la dirección de irradiación.

Los láseres de Nd:YAG y de CO_2 TEA fueron sincronizados por medio de una unidad generadora de retardos, Stanford Research Systems DG 535. La salida de uno de los canales de dicha unidad se empleó como señal de disparo del láser de CO_2 , conectándose previamente a la entrada de un divisor de frecuencia $\times 10$, de forma de obtener una frecuencia de repetición de 1 Hz. La salida de otro de los canales se empleó como señal de disparo del láser de Nd:YAG. Esta señal fue retardada respecto de la del láser de CO_2 TEA. Dicho tiempo de retardo fue variado para obtener la caracterización temporal de la concentración de radicales CCl_2 . Dos medidores de energía piroeléctricos Gen-Tec, ED200 y QED25, permitieron registrar las energías de los láseres de disociación y excitación a la entrada de la celda, respectivamente. La señal de fluorescencia y las energías de los láseres fueron registradas por un osciloscopio Tektronix DPO 7054.

Los tiempos de retardo entre los láseres de disociación y excitación fueron variados de forma geométrica de manera de poder caracterizar posibles mecanismos cinéticos con diferentes escalas temporales. Asimismo, con el fin de eliminar efectos de historia, dichos tiempos de retardo fueron variados de forma aleatoria. Se desarrolló un programa específico para el control del experimento por medio de una PC.

Las muestras fueron preparadas en un sistema de alto vacío que consiste de una bomba turbomolecular (Leybold, Turbovac), bombeada por una bomba mecánica (Leybold, Trivac). Las presiones parciales de los reactivos y productos fueron controladas con un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer, System 2000 cuyo funcionamiento se describe en la Sección 5.3. En todos los experimentos la presión de CDCl_3 (Merck Química Argentina, 99.98 %) se fijó en 1 Torr, las presiones de Ar (Alphagas, 99.9995 %) y HCl (Air Liquide Argentina, N50) se variaron entre 5 Torr y 40 Torr y las presiones de O_2 se variaron entre 20 Torr y 150 Torr. Con el objetivo de considerar la presión de radicales CCl_2 constante entre pulsos, la disociación

global de CDCl_3 se mantuvo por debajo del 10 % en todos los experimentos.

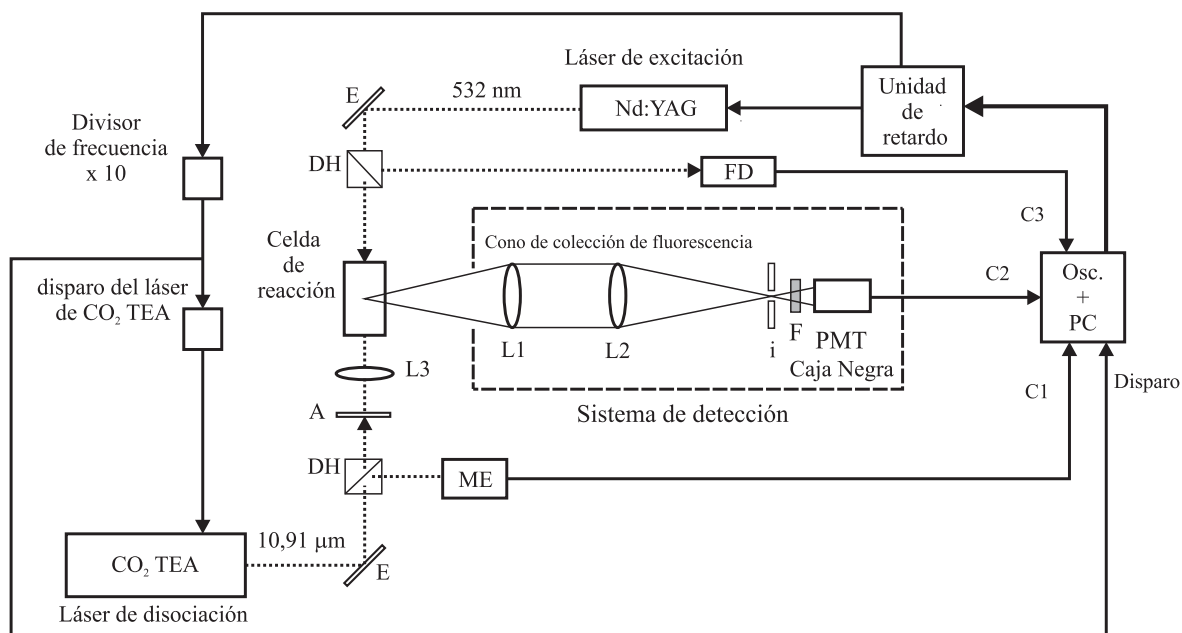


FIGURA 5.1: Dispositivo experimental empleando un láser de Nd:YAG como láser de excitación.

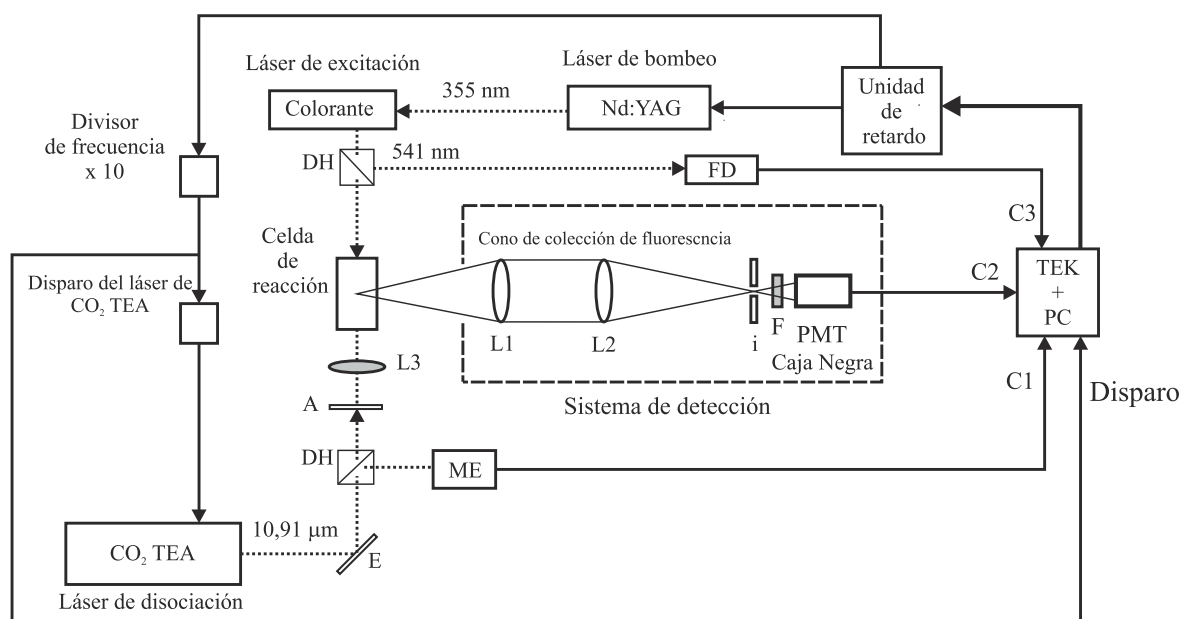


FIGURA 5.2: Dispositivo experimental empleando un láser de colorante como láser de excitación..

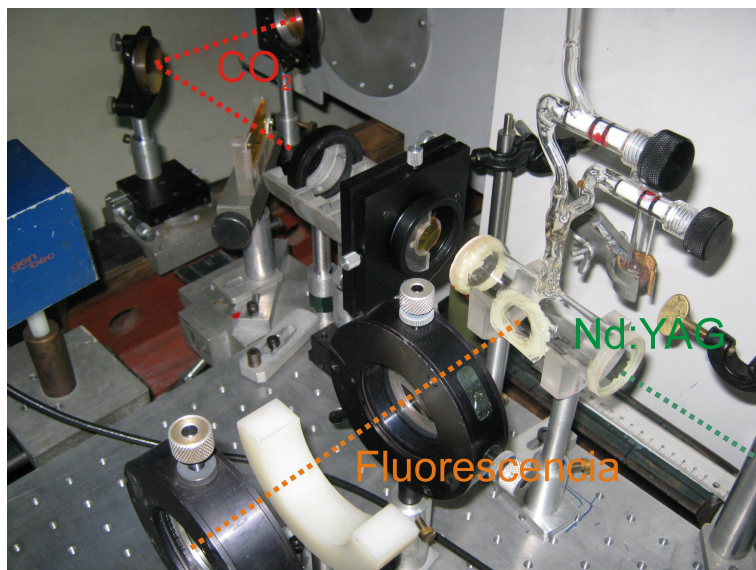


FIGURA 5.3: Los láseres de disociación y excitación inciden de forma colineal, y la detección de fluorescencia se realiza de forma perpendicular a los mismos.

5.2. Láser de CO_2

5.2.1. Estabilidad en energía

Como se comentó en la Sección 5.1, se utilizó un láser de CO_2 TEA desarrollado en el laboratorio para la generación de radicales CCl_2 a partir de la DMFIR de CDCl_3 . El mismo fue sintonizado en la línea 10P(48), $916,7 \text{ cm}^{-1}$. Se dispuso un iris dentro de la cavidad resonante para limitar el diámetro de salida de la radiación IR. El láser se operó a una frecuencia de 1 Hz, emitiendo pulsos con un ancho temporal de 160 ns (FWHM) y una energía de 1,5 J. En la Figura 5.4 se muestra la variación pulso a pulso de la energía del láser de CO_2 TEA.

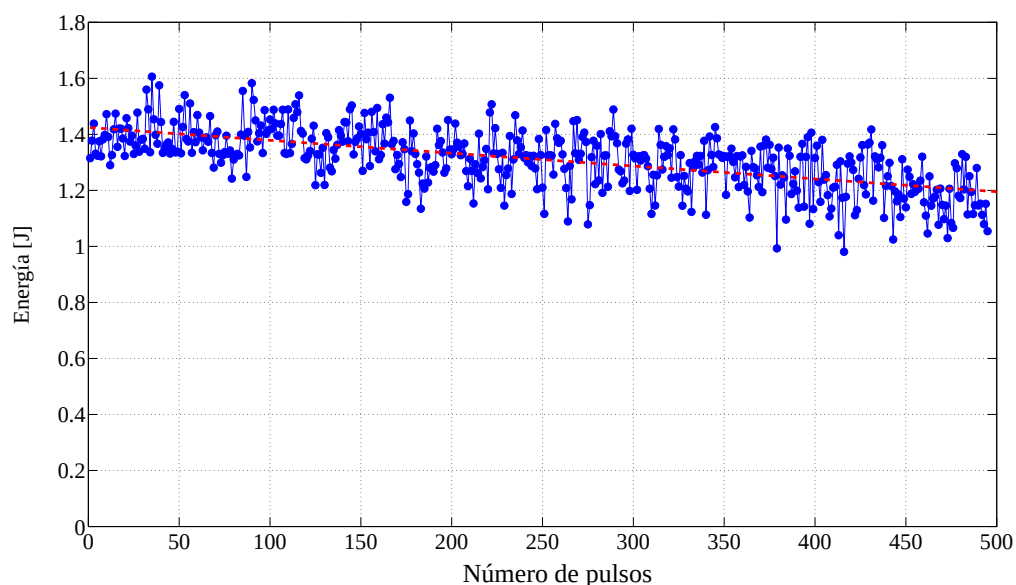


FIGURA 5.4: Energía del láser de CO_2 TEA en función del número de pulsos.

El trazo discontinuo rojo ilustra el ajuste por una función lineal. En la Figura 5.5 se muestran las desviaciones respecto de dicho ajuste. Del ajuste de las mismas por una distribución Gaussiana se obtiene una incerteza en la energía pulso a pulso de aproximadamente 100 mJ.

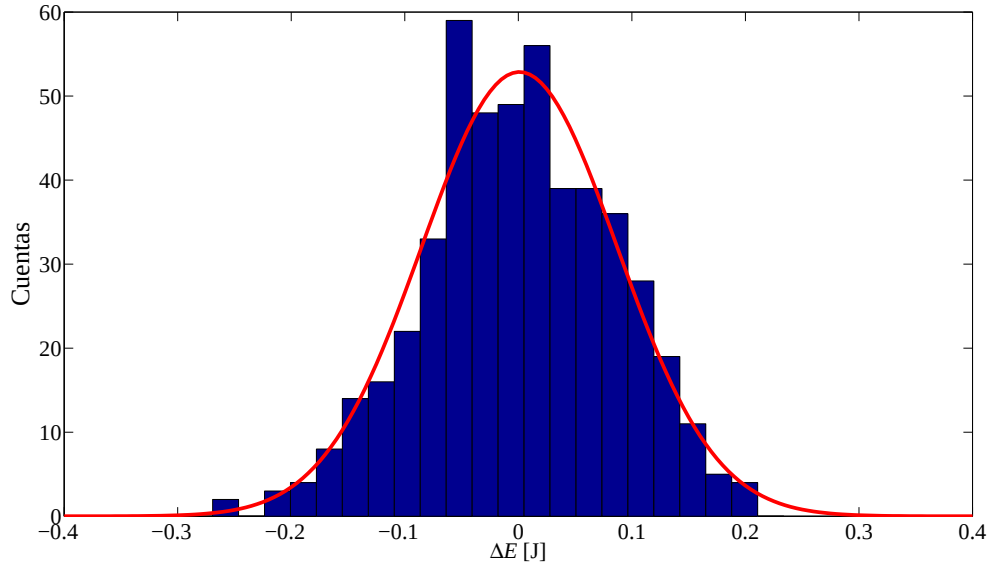


FIGURA 5.5: Estadística de las fluctuaciones de la energía del láser de CO₂ TEA.

En la Figura 5.6 se muestra el perfil temporal de los pulsos. Se caracterizó el jitter del láser de CO₂ respecto de la señal externa de disparo. En la Figura 5.7 se muestra un histograma de los tiempos de conformación de los pulsos relativos a la señal de disparo. El jitter se determinó como la desviación estándar de dicha distribución, la cual resulta igual a 30 ns.

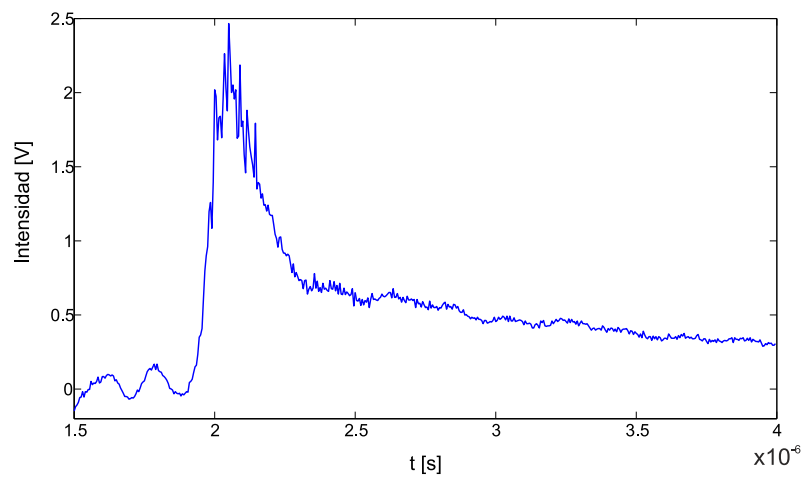


FIGURA 5.6: Perfil temporal del pulso del láser de CO₂ TEA

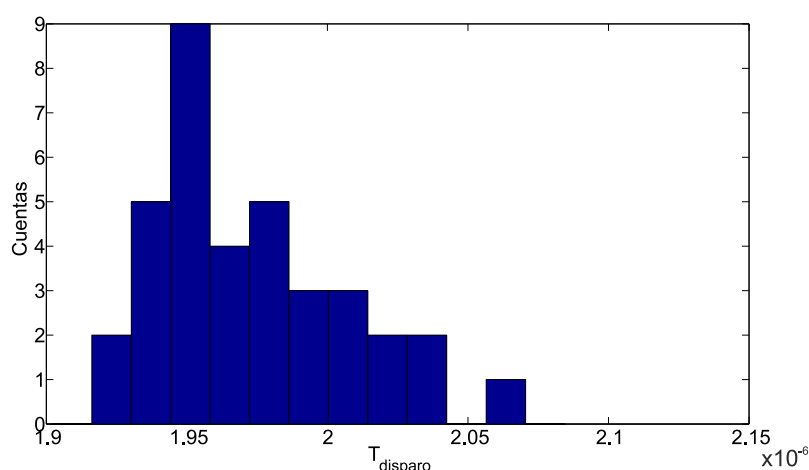


FIGURA 5.7: Tiempo de conformación del pulso del láser de CO_2 a partir de la señal de disparo del mismo.

5.3. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las presiones parciales de los diferentes gases en la celda de reacción fueron determinadas empleando un espectrómetro IR de transformada de Fourier Perkin Elmer, System 2000. La mayoría de los instrumentos de detección infrarroja de transformada de Fourier disponibles emplean un interferómetro de Michelson cuyo esquema típico se muestra en la Figura 5.8.

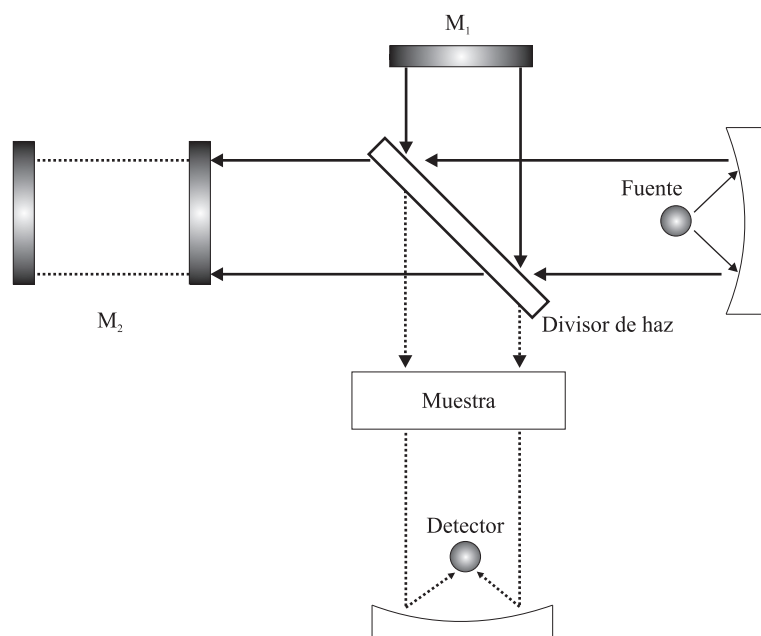


FIGURA 5.8: Interferómetro de Michelson utilizado en el diseño de un espectrómetro IR por transformada de Fourier.

La radiación proveniente de la fuente incide sobre el divisor de haz, donde un 50 % se refleja y, el otro 50 %, se transmite. La componente reflejada incide sobre el espejo M_1 y la

transmitida sobre el M_2 que es móvil. Proporciones de las reflexiones en M_1 y M_2 llegan al detector, pasando previamente por la muestra y el divisor de haz nuevamente. Luego se produce la interferencia de la radiación proveniente de ambas ramas, dando lugar a una señal oscilatoria cuya frecuencia depende de la velocidad con la que se desplaza el espejo M_2 , v_{M2} . Considerando que la fuente del espectrómetro es monocromática con longitud de onda λ , cuando el espejo móvil recorre una distancia $\lambda/2$, la señal detectada completará un período. La frecuencia de la señal detectada estará dada por la ecuación (5.1),

$$f = 2v_{M2} \frac{\nu}{c} \quad (5.1)$$

donde c es la velocidad de la luz y ν la frecuencia de emisión de la fuente. Por lo tanto, para la señal detectada se obtiene

$$P(\Delta) = B(\nu) \cos(2\pi f t) \quad (5.2)$$

donde Δ es dos veces el desplazamiento realizado por el espejo móvil en el tiempo t . La expresión anterior puede escribirse en términos de Δ y del número de onda,

$$P(\Delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} \Delta) \quad (5.3)$$

$B(\bar{\nu})$ es un factor de amplitud determinado por la respuesta espectral de la fuente ($I(\bar{\nu})$) y del sistema de detección ($\epsilon(\bar{\nu})$), y, por la transmitancia de la muestra ($T(\bar{\nu})$), como indica la ecuación (5.4)

$$B(\bar{\nu}) = I(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu}) T(\bar{\nu}) \quad (5.4)$$

Para el caso de una fuente policromática la señal detectada va a estar determinada por

$$P(\Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} \Delta) d\bar{\nu} \quad (5.5)$$

y la intensidad espectral se obtendrá como la transformada de Fourier de la expresión (5.5).

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta) \cos(2\pi \bar{\nu} \Delta) d\Delta \quad (5.6)$$

La resolución del espectrómetro estará determinada por el desplazamiento finito del espejo M_2 , lo cual determina que la transformada de Fourier sea evaluada en un intervalo espacial finito, y, por la digitalización de $P(\Delta)$. La transmitancia de la muestra se determinará como

$$T(\nu) = \frac{B(\bar{\nu})}{B_0(\bar{\nu})} \quad (5.7)$$

donde $B(\bar{\nu})$ y $B_0(\bar{\nu})$ son las intensidades medidas con y sin la muestra, respectivamente. Finalmente, la absorbancia se calcula como

$$A(\bar{\nu}) = -\log(T(\bar{\nu})) \quad (5.8)$$

5.4. Esquema de irradiación y de detección

En la Figura 5.9 se muestra el esquema de irradiación y de detección de fluorescencia. El eje z representa la dirección de propagación de los haces de disociación y de excitación, y el eje x la dirección de detección de la fluorescencia. La región de observación de la fluorescencia se representa como un cilindro oscuro ubicado en el centro de la celda de reacción. La geometría del campo de observación de la fluorescencia se controló por medio de la apertura del iris i dispuesto a la entrada del fotomultiplicador.

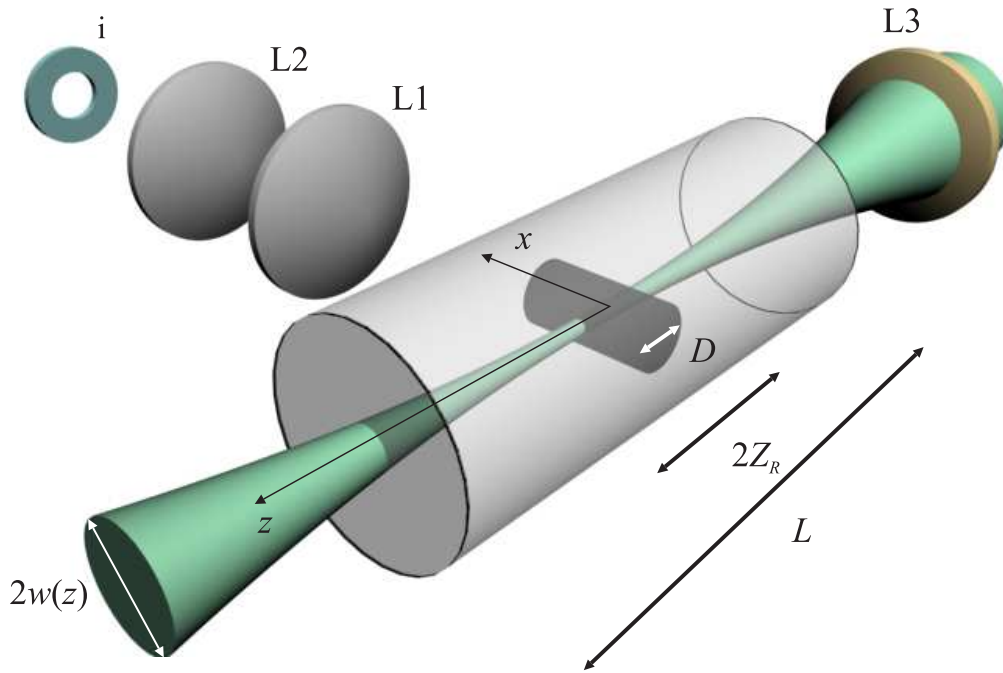


FIGURA 5.9: Geometría de irradiación IR y de detección de fluorescencia.

Se consideró que el perfil del haz poseía una distribución de fluencia de la forma top-hat circular [56], descrita por la ecuación (5.9),

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_0 \left(\frac{w(z)}{w_0} \right)^2 & r \leq w(z) \\ 0 & r > w(z) \end{cases} \quad (5.9)$$

donde Φ_0 y w_0 son la fluencia y el radio del haz en el foco, respectivamente. $w(z)$ describe el radio del haz IR en la dirección de propagación y está determinado por el enfoque de la lente L_3 .

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{Z_R} \right)^2} \quad (5.10)$$

donde Z_R es la distancia de Rayleigh, definida como aquella distancia respecto del foco para la cual la fluencia se reduce en la mitad.

A fin de caracterizar la fluencia del láser de CO₂ TEA, se determinó el diámetro del haz en el foco de la lente L₃. Para determinar dicho diámetro se relevó el perfil integrado de energía del haz obstruyendo el camino del mismo por medio de una cuchilla de acero sujeta a una unidad de traslación con paso micrométrico. En la Figura 5.10 se muestra el perfil del haz obtenido. El diámetro del haz en el foco resultó $(0,74 \pm 0,05)$ mm.

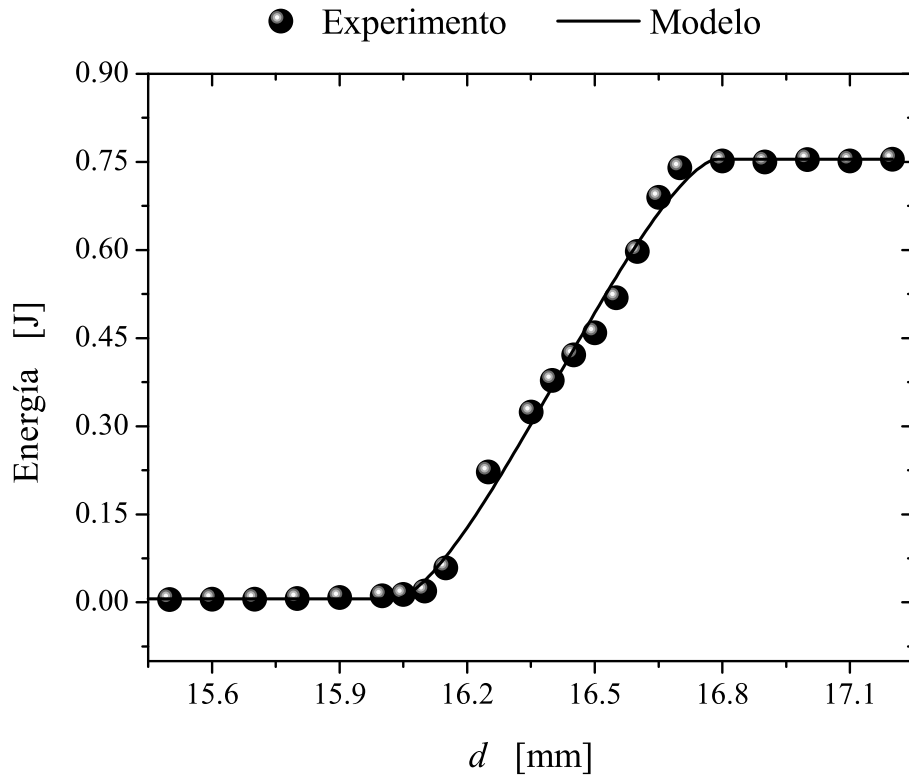
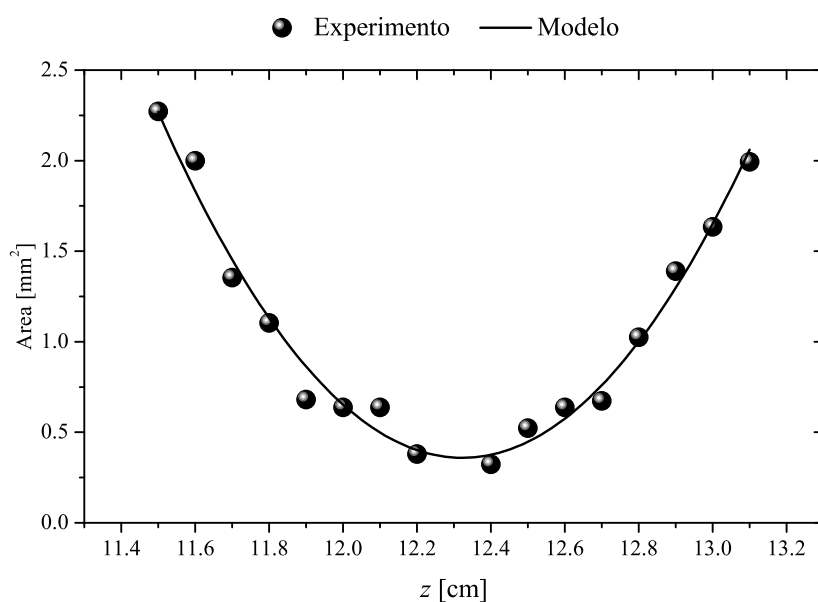


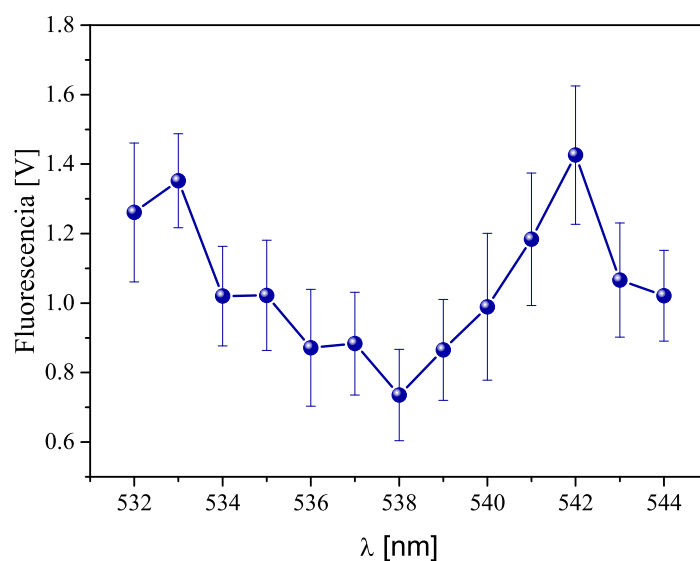
FIGURA 5.10: Perfil integrado de energía del haz del láser de CO₂ TEA en el foco de la lente L₃

La longitud de Rayleigh, Z_R fue determinada realizando impresiones del perfil del haz sobre papel térmico a distintas distancias de la lente L₃. Luego, mediante un procesamiento de imágenes se determinó el área de ablación en función de z . En la Figura 5.11 se muestran los resultados obtenidos. Ajustando las mediciones realizadas empleando la expresión (5.10) para el radio del haz se determinó el parámetro Z_R , obteniéndose un valor de $(3,6 \pm 0,4)$ mm.

FIGURA 5.11: Área del haz del láser de CO₂ TEA.

5.5. Fluorescencia del radical CCl₂ y sistema de detección

Se relevó el espectro de excitación de las muestras para un tiempo de retardo entre los pulsos de los láseres de disociación y de excitación de 50 μ s. Para ello se empleó como láser de excitación el láser de colorante en la configuración experimental descrita en la Figura 5.12. En la Figura 5.12 se muestra el espectro medido al variar la longitud de onda del láser de colorante entre 532 nm y 545 nm. El espectro obtenido coincide con el reportado por diferentes autores en trabajos previos [51, 57, 58, 59]. Los máximos hallados son asociados a las transiciones $A^1B_1(0, 4, 0) \leftarrow X^1A_1(0, 0, 0)$ ($\lambda \simeq 542$ nm) y $A^1B_1(0, 5, 0) \leftarrow X^1A_1(0, 0, 0)$ ($\lambda \simeq 533$ nm). El radical CCl₂ posee una geometría angular con tres modos de vibración: un modo de estiramiento simétrico de los enlaces C-Cl con una frecuencia de 730 cm^{-1} , un modo de flexión del enlace Cl-C-Cl con una frecuencia de 335 cm^{-1} y un modo de estiramiento asimétrico de los enlaces C-Cl con una frecuencia de 780 cm^{-1} . El primer estado electrónico excitado singlete del radical CCl₂ es el A^1B_1 , y en dicho estado el modo de oscilación simétrico posee una frecuencia de 634 cm^{-1} , mientras que el modo de flexión posee una frecuencia de 302,6 cm^{-1} .

FIGURA 5.12: Espectro de excitación del radical CCl_2 .

Para la detección de la emisión de fluorescencia de los radicales CCl_2 se empleó un fotomultiplicador modelo 1P28 y un filtro interferencial. La respuesta espectral de ambos se muestra en la Figura 5.13. El filtro posee una longitud de onda de corte de 568,7 nm y una transmitancia promedio del 93 % para longitudes de onda entre 574,3 nm y 1.266,3 nm.

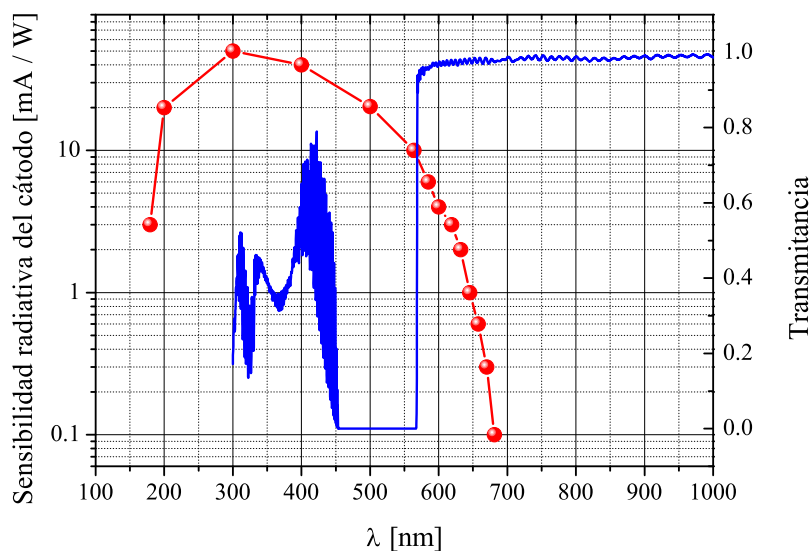


FIGURA 5.13: Respuesta espectral del sistema de detección.

5.6. Sincronización de los pulsos de los láseres de CO₂ TEA y de Nd:YAG

A fin de estudiar la cinética de los radicales CCl₂ en la celda de reacción, el láser de excitación fue retardado respecto del láser de disociación y la intensidad de fluorescencia fue registrada para cada tiempo de retardo. En la Figura 5.14 se muestra un esquema típico de sincronización de los pulsos de los láseres y de la adquisición de la señal de fluorescencia. Inicialmente el pulso del láser de CO₂ disocia a las moléculas de CDCl₃ en el volumen de irradiación y se generan las especies CCl₂ y DCl. Los radicales son excitados electrónicamente por un pulso del láser de colorante emitido con un tiempo de retardo de 6 μ s respecto del de disociación y, se registra la señal de fluorescencia correspondiente a dicho tiempo. Como se expresó en la Sección 5.1, los tiempos de retardo fueron variados de forma geométrica de manera de poder caracterizar posibles mecanismos cinéticos con diferentes escalas temporales. Para eliminar efectos de historia los tiempos de retardo fueron variados de forma aleatoria entre 1 μ s y 10 ms. En la Figura 5.15 se muestra en mapa de colores el desarrollo de un experimento.

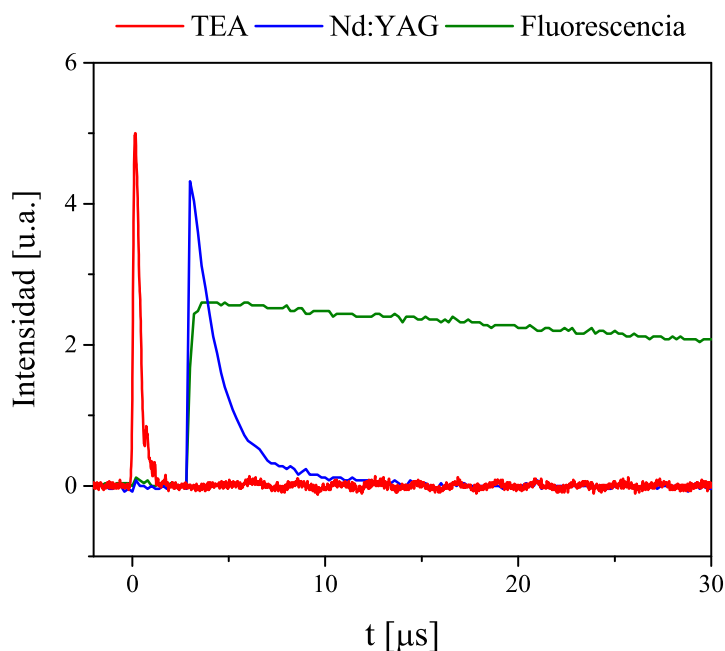


FIGURA 5.14: Sincronización entre los pulsos de disociación y excitación y la detección de la señal fluorescencia.

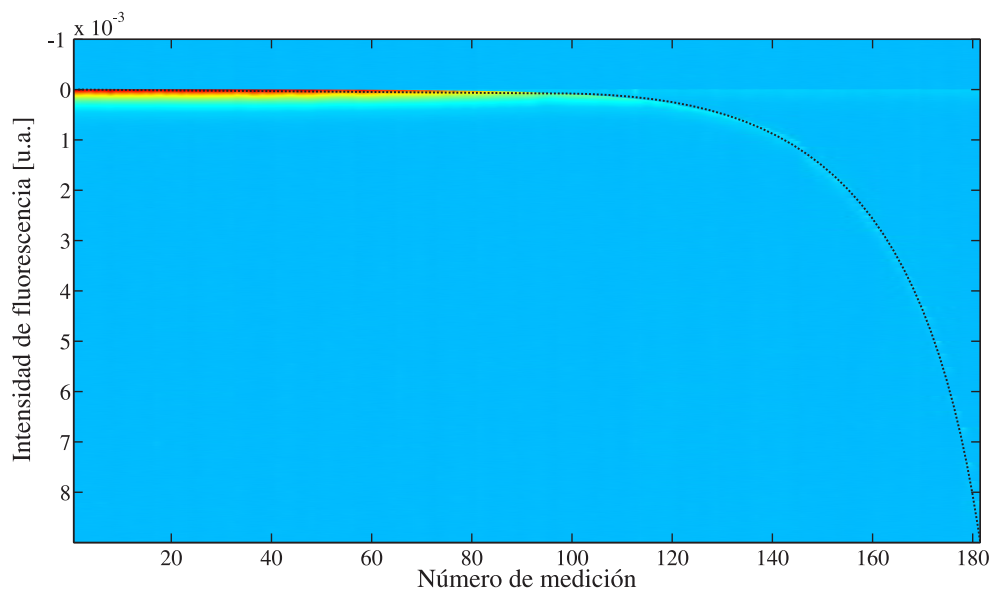


FIGURA 5.15: Intensidad de fluorescencia medida para distintos tiempos de retardo. La línea punteada indica el tiempo de aparición del láser de excitación.

En la Figura 5.16 se muestra un pulso de fluorescencia típico. Este puede ajustarse bien por una función exponencial decreciente, con un tiempo de decaimiento determinado por la respuesta temporal del sistema de detección. Como estimador de la intensidad de fluorescencia se tomó el máximo de las respectivas señales. La velocidad de reacción de los radicales CCl_2 fue determinada a partir de una caracterización de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre pulsos.

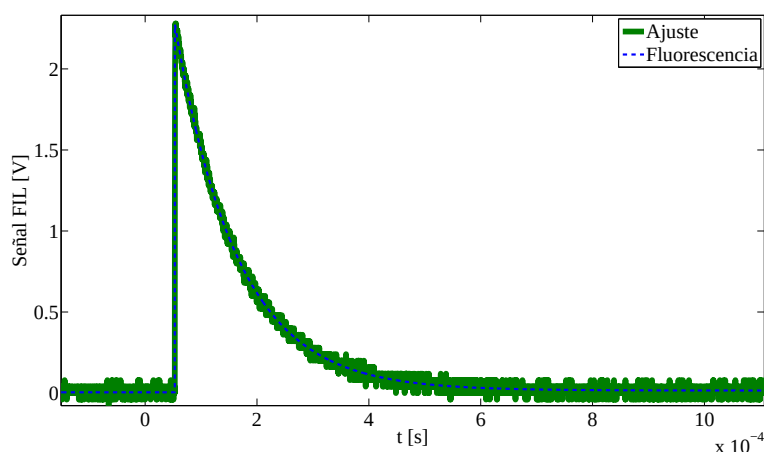


FIGURA 5.16: Pulso de fluorescencia registrado por medio del fotomultiplicador.

5.7. Espectroscopía vibracional de cloroformo

La molécula de cloroformo, CHCl_3 , tiene una simetría del tipo trompo simétrico, perteneciendo al grupo puntual C_{3v} . La geometría de la misma se muestra en la Figura (5.17). La espectroscopía de dicha molécula ha sido ampliamente estudiada [60]. Posee seis modos de vibración, tres de los cuales son totalmente simétricos y tres, degenerados. Estos se indican en la Tabla 5.1 para las especies isotópicas CHCl_3 y CDCl_3 .

En la Figura 5.18 se muestran los espectros de absorción IR correspondientes a CHCl_3 y CDCl_3 entre 700 cm^{-1} y 1.300 cm^{-1} . En la Tabla 5.1 puede observarse que las frecuencias de los modos de flexión y estiramiento del enlace C-H presentan una mayor variación relativa entre el compuesto protonado y el deuterado respecto de las frecuencias de los otros modos de vibración. Los modos correspondientes a un estiramiento o una deformación del CCl_3 presentan una variación relativa porcentual menor al 4 %. En la Figura 5.18 se muestran las bandas de absorción correspondientes a los modos ν_4 y ν_5 . Se observa el solapamiento de las absorbancias del modo ν_5 correspondientes a los compuestos protonado y deuterado, a diferencia de las absorbancias del modo ν_4 , que se encuentran completamente desacopladas, permitiendo el desarrollo de técnicas láser para la separación de isótopos de hidrógeno. Debido a la resonancia del modo ν_4 del CDCl_3 con la línea de emisión 10P(48) del láser de CO_2 , se utilizó esta especie isotópica para la generación de los radicales CCl_2 .

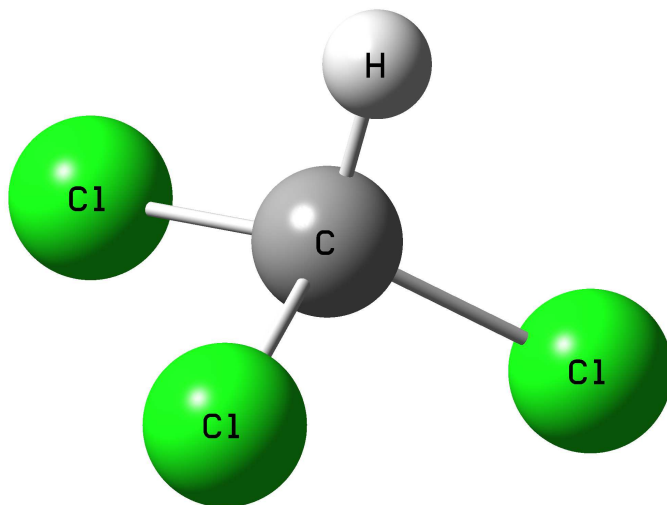
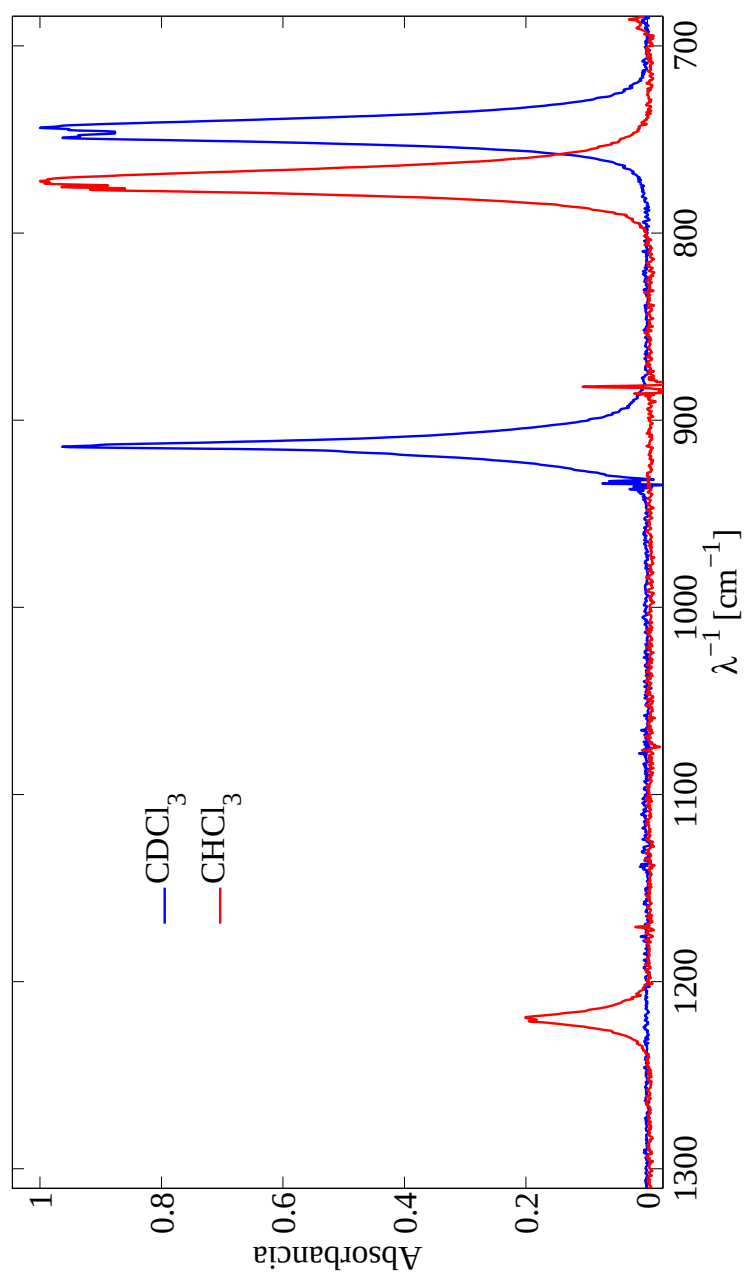


FIGURA 5.17: Geometría de la molécula de CHCl_3 .

TABLA 5.1: Modos de oscilación del CHCl_3 y CDCl_3 .

Modo	Vibración	CHCl_3 [cm^{-1}]	CDCl_3 [cm^{-1}]	$\frac{\Delta\nu}{\nu}$
ν_1	estiramiento CH	3034	2266	0,2898
ν_2	estiramiento simétrico CCl_3	680	659	0,0314
ν_3	deformación simétrica CCl_3	363	369	0,0164
ν_4	flexión CH	1220	914	0,2868
ν_5	estiramiento asimétrico CCl_3	774	749	0,0328
ν_6	deformación asimétrico CCl_3	261	262	0,0038

FIGURA 5.18: Espectros de absorción IR de las moléculas CHCl_3 y CDCl_3 .

Parte III

Resultados

Capítulo 6

Disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) de CDCl_3

La técnica de Disociación Multifotónica IR es ampliamente utilizada en estudios de cinética química, de espectroscopía de radicales [61, 62, 63, 64, 65, 66, 62, 66] y en el desarrollo de técnicas de separación isotópica por láser [8, 6, 5, 7]. La probabilidad de disociación por pulso, un parámetro importante en el estudio de estos procesos, depende fuertemente de la energía de irradiación por unidad de área o fluencia. Generalmente, se emplean láseres altamente enfocados de forma de superar los umbrales de disociación de las moléculas, lo que produce una fuerte variación de la fluencia dentro del volumen de irradiación. En el presente capítulo se describen los estudios de la disociación multifotónica infrarroja de CDCl_3 . Los experimentos fueron realizados en muestras de CDCl_3 puro y en mezclas con Ar. En un caso, la fracción de moléculas disociadas por pulso fue obtenida a partir de espectrometría infrarroja y, luego, mediante técnicas de deconvolución, se obtuvo la probabilidad de disociación por pulso. En la literatura se han reportado diversos modelos de deconvolución, en este trabajo se utilizó un modelo de dos parámetros basado en la distribución acumulativa log-normal, que ha mostrado describir de manera eficiente la probabilidad de disociación por pulso de moléculas en un amplio intervalo de fluencias. Por otra parte, la probabilidad de disociación por pulso también fue determinada de forma directa a través de la técnica de fluorescencia inducida por láser. Los volúmenes de irradiación y de detección fueron fijados de forma tal de medir la fluorescencia en una región de fluencia de irradiación uniforme. Esto permitió relacionar la intensidad de fluorescencia directamente con la concentración de las moléculas y, por lo tanto, realizar una determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso. En la Sección 6.4 se presenta un modelo de ecuaciones cinéticas que fue utilizado para modelizar la DMFIR de CDCl_3 . A partir de dicho modelo se obtuvo la probabilidad de disociación por pulso y los resultados obtenidos fueron comparados con los experimentales. La geometría y las frecuencias de vibración del estado de transición para la disociación de CDCl_3 fueron determinadas a partir de cálculos mecano-cuánticos empleando el método B3LYP de la teoría del funcional de la densidad combinada con la base 6-311++g(3df,3pd). Luego, las constantes de velocidad de disociación, $k(E)$, fueron calculadas por medio de cálculos RRKM.

6.1. Desarrollo experimental

Como se describió en el Capítulo 5, se empleó la configuración detallada en la Figura (5.2). En el estudio de la DMFIR de CDCl_3 , se irradiaron muestras de CDCl_3 puro y en mezclas con Ar. La máxima presión de Ar empleada fue de 40 Torr. La energía de irradiación fue variada empleando ventanas de CaF_2 y BaF_2 de distintos espesores, variando el factor de transmisión entre un 1 % y 80 % obteniendo fluencias de irradiación en el foco en el intervalo $3\text{--}400 \text{ J cm}^{-2}$. Los radicales CCl_2 obtenidos a partir de la DMFIR de CDCl_3 fueron excitados al primer nivel electrónico por medio de un láser de colorante sintonizado en 541 nm, resonante con una de las líneas rotovibracionales del estado A^1B_1 . Las presiones de CDCl_3 antes y luego de la irradiación fueron determinadas mediante espectrometría IR con un espectrómetro FTIR, Perkin-Elmer System 2000. A partir de la medición de la fracción remanente de CDCl_3 se obtuvo la fracción de moléculas disociadas por pulso. Luego, la probabilidad de disociación por pulso se calculó realizando la deconvolución de las mediciones realizadas por espectrometría IR, proponiendo para dicha probabilidad una distribución acumulativa log-normal (CLNDF) [7, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Adicionalmente, la probabilidad de disociación por pulso se determinó de forma directa al caracterizar la intensidad de fluorescencia en función de la fluencia de irradiación del láser de disociación. Para cada pulso de disociación se obtuvo la correspondiente intensidad de fluorescencia, determinada a partir de los máximos de las respectivas señales, y se estimó la concentración de radicales CCl_2 como se explicó en la Sección 5.6. Con el fin de mejorar la relación señal-ruido, dichos máximos fueron normalizados a la intensidad del láser de colorante y se realizaron promedios de 50 pulsos. El tiempo de retardo entre el pulso del láser de excitación y el de disociación se fijó en $15 \mu\text{s}$.

6.2. Resultados

6.2.1. Probabilidad de disociación por pulso de CDCl_3 en función de la fluencia Φ

Muestras de CDCl_3 puro

Los mecanismos de descomposición de CHCl_3 y sus correspondientes entalpías de reacción son:



El canal de eliminación de CCl_2 y HCl es el de menor entalpía de reacción, y por lo tanto, será el más probable. Luego, en los experimentos de DMFIR, la concentración de radicales CCl_2 y la intensidad de fluorescencia correspondiente a la transición ($\text{CCl}_2(A^1B_1) \rightarrow \text{CCl}_2(X^1A_1)$) fue empleada como estimador de la fracción de CDCl_3 disociado.

En la Figura 6.1 se muestra la dependencia de la intensidad de fluorescencia de la fluencia del láser de disociación en el foco, Φ_0 , para una muestra de CDCl_3 a una presión de 1 Torr. Puede observarse que la intensidad de fluorescencia aumenta 3 órdenes de magnitud en el intervalo de fluencias entre 3 y 20 J cm^{-2} y que, a fluencias mayores, alcanza un régimen de saturación. Barker et al. [70], [72], en un estudio de la disociación multifotónica IR de moléculas poliatómicas encontraron que la probabilidad de disociación por pulso, f , puede describirse por una distribución log-normal acumulada, ecuación (6.5), y obtener de esta manera, una buena representación de la fracción global de moléculas disociadas por pulso.

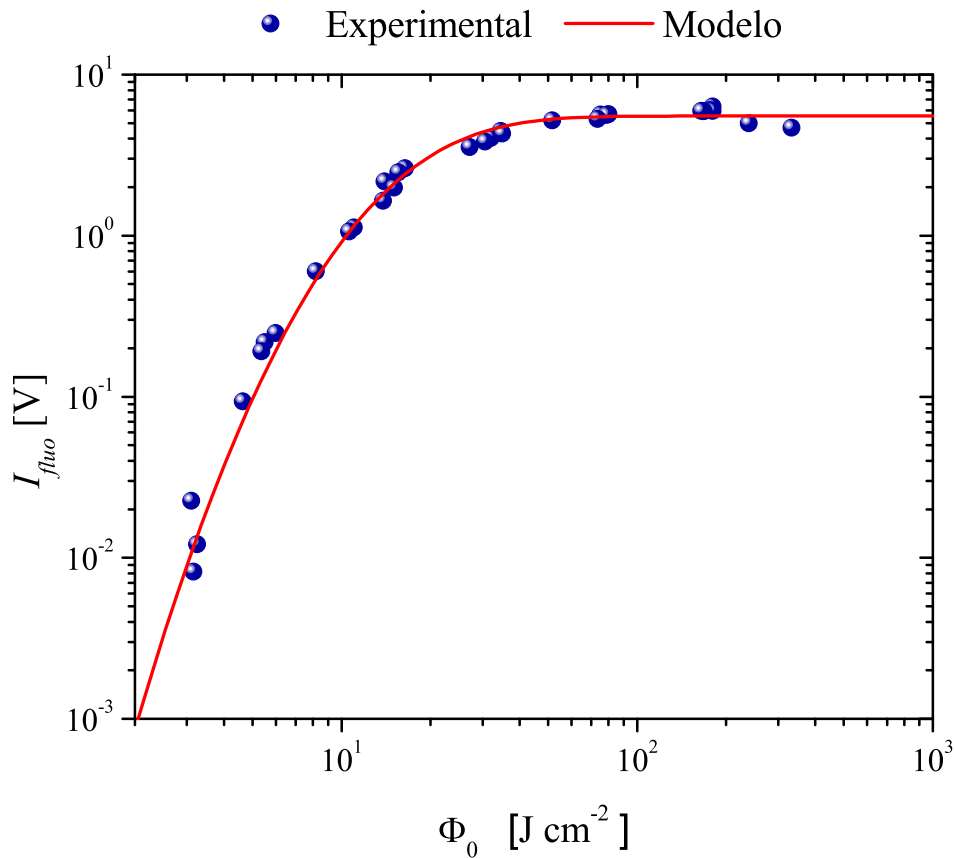


FIGURA 6.1: I_{fluo} vs Φ_0 para una muestra pura de CDCl_3 a una presión de 1 Torr.

Dicha distribución está dada en términos de los parámetros η y σ . El parámetro η definido como $\Phi_0/\Phi_{1/2}$, donde Φ_0 es la fluencia de irradiación y $\Phi_{1/2}$ es la fluencia para la cual $f(\Phi_0) = 1/2$. $\Phi_{1/2}$ permite diferenciar el régimen de baja fluencia en el cual la probabilidad de disociación por pulso aumenta monótonamente, del régimen de alta fluencia en el cual esta probabilidad tiende a saturar. El parámetro σ describe la variación de la probabilidad de

disociación por pulso en el régimen de baja fluencia. $\Phi_{1/2}$ y σ son parámetros que dependen de la molécula y, en el presente trabajo, fueron determinados para el CDCl_3 .

$$f(\Phi_0) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(\eta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad (6.5)$$

En la Figura 6.1 se muestran los resultados experimentales junto con los del modelo. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste fueron $\sigma = (0, 60 \pm 0, 02)$ y $\Phi_{1/2} = (18 \pm 1) \text{ J cm}^{-2}$. El valor obtenido para $\Phi_{1/2}$ es consistente con otros valores reportados en la literatura [8, 73]. Como puede observarse, se obtiene un muy buen acuerdo entre los resultados experimentales y los calculados en todo el intervalo de fluencias estudiado, lo cual nos permite inferir que la intensidad de $\mathcal{FIL}$ es un buen estimador de la probabilidad de disociación por pulso en condiciones de irradiación de alto enfoque.

También, de forma complementaria a las mediciones de $\mathcal{FIL}$, se determinó la probabilidad de disociación por pulso por medio de cálculos de deconvolución de la fracción global de moléculas disociadas por pulso. Se determinó por espectrometría IR la fracción remanente de moléculas, F_R , en el volumen de la celda, V_{cel} . La misma depende de la fracción global de moléculas disociadas por pulso, γ , como se expresa en la ecuación (6.6),

$$F_R = (1 - \gamma)^{N_p} \quad (6.6)$$

siendo N_p el número de pulsos de irradiación. La fracción global de moléculas disociadas por pulso se define también en términos del volumen efectivo de disociación, V_{ef} , como se muestra en la ecuación (6.7).

$$\gamma = \frac{V_{ef}}{V_{cel}} \quad (6.7)$$

El V_{ef} es una figura de mérito de la DMFIR y se interpreta como el volumen en el cual todas las moléculas irradiadas son disociadas y, por lo tanto, el valor de la probabilidad de disociación es 1. El volumen efectivo de disociación puede expresarse, por lo tanto, como

$$V_{ef} = \int f(\phi) dV \quad (6.8)$$

En la Figura 6.2 se muestra F_R en función del número de pulsos para distintos valores de Φ_0 . Los resultados experimentales fueron ajustados por medio de la ecuación (6.6) obteniendo para cada valor de Φ_0 el parámetro de ajuste, V_{ef} . De la Figura 6.2 puede observarse que F_R disminuye de forma aproximadamente lineal con el número de pulsos, y que la pendiente está dada por la fracción global de moléculas disociadas por pulso, aumentando la misma con la fluencia, Φ_0 .

En la Figura 6.3 se muestra la variación del volumen efectivo de disociación, V_{ef} , al aumentar la fluencia. Puede observarse que el parámetro V_{ef} aumenta al aumentar la fluencia. Para $\Phi_0 \lesssim 10 \text{ J cm}^{-2}$ si bien en ninguna región del volumen irradiado se disocia la totalidad de las moléculas, el volumen efectivo aumenta. Esto se debe a que al aumentar la fluencia se disocia una mayor cantidad de moléculas. Para valores de fluencia $10 \text{ J cm}^{-2} \lesssim \Phi_0 \lesssim 10^3 \text{ J cm}^{-2}$ se disocia la totalidad de las moléculas en un entorno del foco de irradiación y, fuera

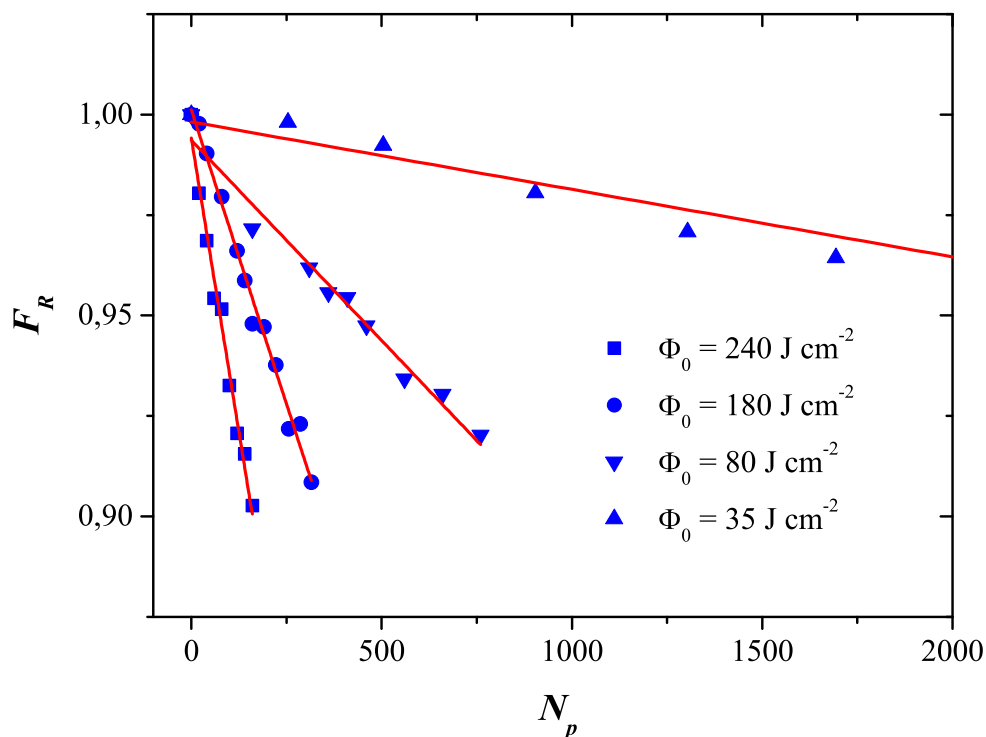


FIGURA 6.2: Fracción global remanente de moléculas en función del número de pulsos para distintas fluencias.

de dicha región, la cantidad de moléculas disociadas aumenta al aumentar la fluencia. Finalmente, para una fluencia en el foco $\Phi_0 \gtrsim 10^4 \text{ J cm}^{-2}$ todas las moléculas en el volumen irradiado son disociadas.

La línea continua de la Figura 6.3 representa los resultados obtenidos mediante el modelo de deconvolución, ecuación (6.8), empleando los parámetros moleculares obtenidos en el ajuste de la Figura 6.1. Puede observarse que los resultados obtenidos por medio de la técnica de deconvolución son consistentes con los obtenidos a partir de la medición directa por medio de la técnica de *FIL*. La aplicación de la técnica de *FIL* permite una determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso con menor cantidad de pulsos que los requeridos por la técnica de deconvolución. Es importante recalcar que en comparación con la técnica de *FIL* (la cual se encuentra limitada únicamente por la relación señal/ruido), la determinación de la probabilidad de disociación por pulso por medio de espectrometría IR a bajas fluencias, requiere de una gran cantidad de pulsos y, por ende, de tiempos de medición mucho mayores.

Muestras de CDCl_3 en mezclas con Ar

En los experimentos en mezclas de CDCl_3 con Ar, la presión de CDCl_3 se fijó en 1 Torr y las presiones de Ar empleadas fueron: 10, 20, 30 y 40 Torr. Con el fin de caracterizar el efecto de las colisiones en la probabilidad de disociación por pulso, para las distintas presiones

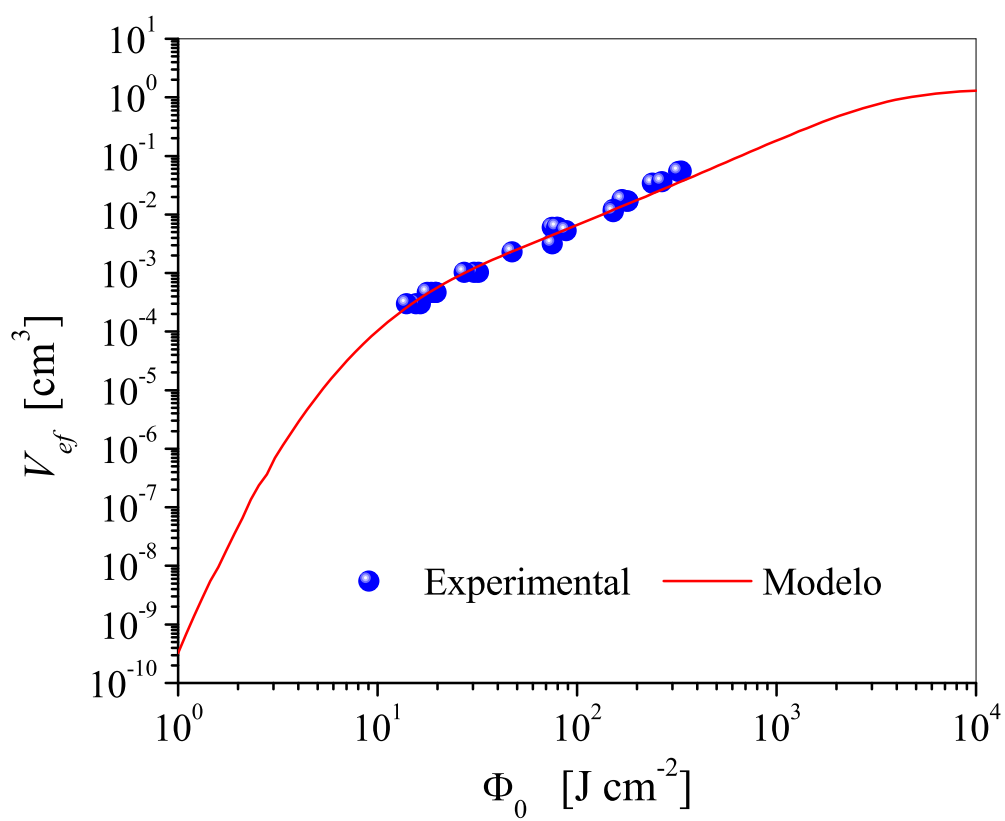


FIGURA 6.3: Volumen efectivo de disociación en función de la fluencia en el foco, Φ_0 .

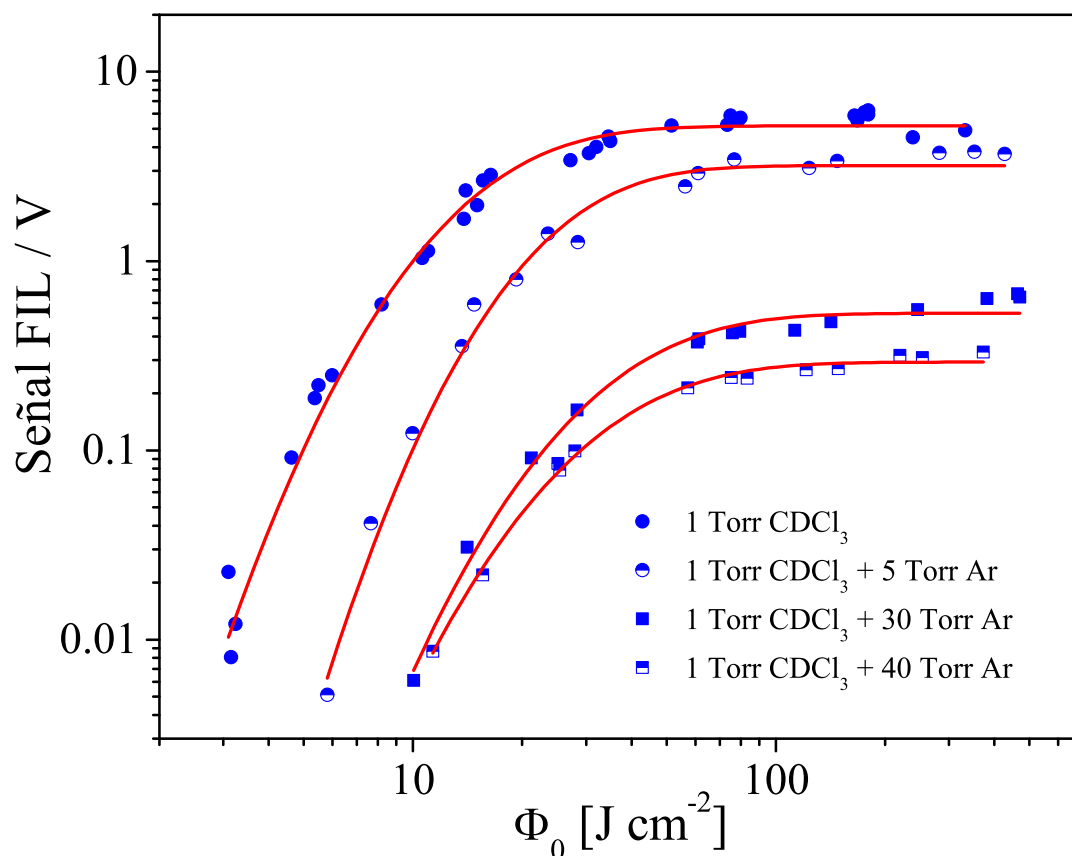
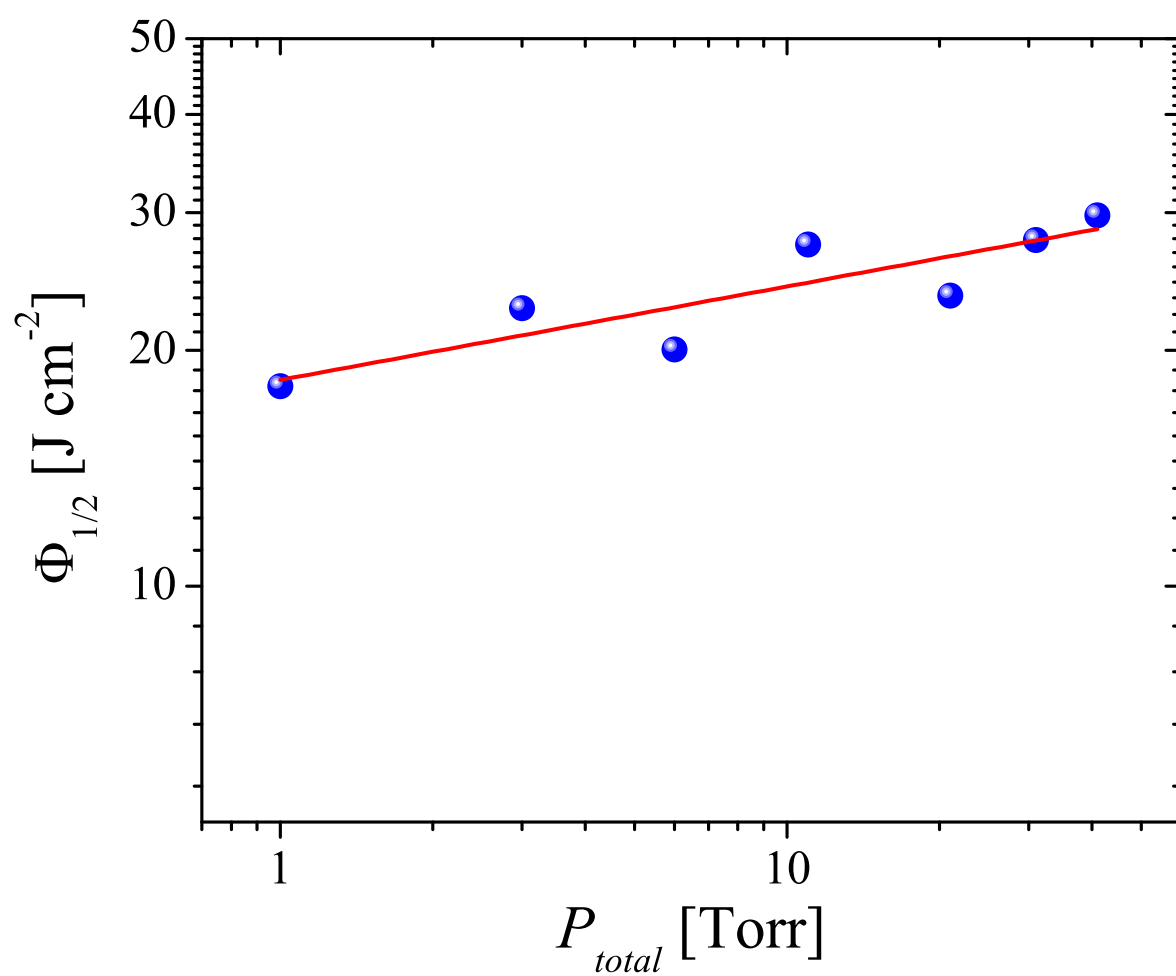
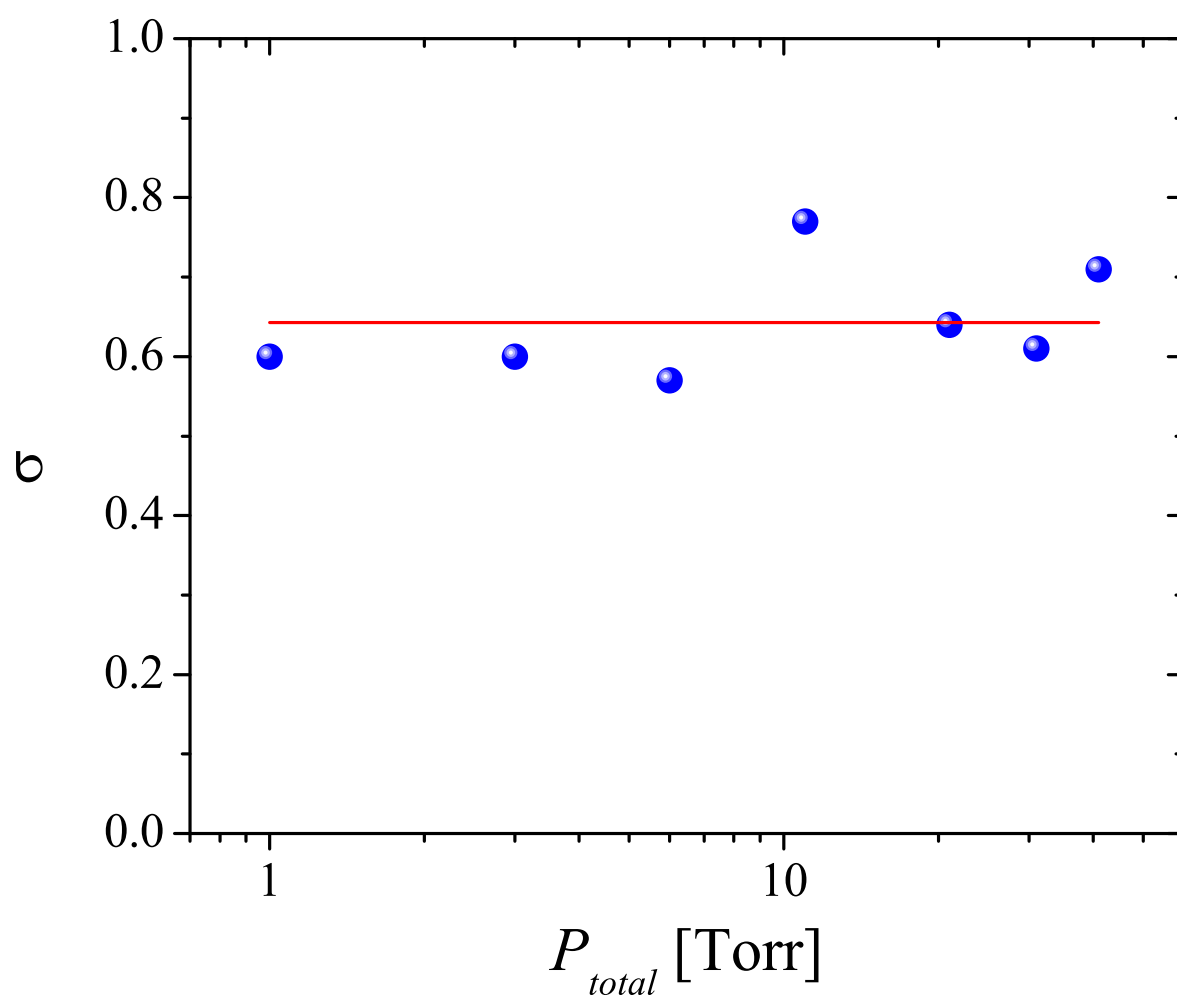


FIGURA 6.4: Intensidad de fluorescencia en función de la fluencia Φ_0 para presiones de Ar de 0, 5, 30 y 40 Torr.

de Ar se realizaron mediciones de la intensidad de fluorescencia en función de la fluencia Φ_0 . En la Figura 6.4 se muestran los resultados obtenidos para presiones de Ar entre 0 y 40 Torr. Equivalentemente a lo observado para las muestras de CDCl_3 puro, pueden observarse dos regímenes de trabajo. Uno correspondiente a fluencias entre 1 y 20 J cm^{-2} en el cual la señal de fluorescencia crece monótonamente, y el segundo, a altas fluencias, donde la señal de fluorescencia alcanza un régimen de saturación. Al aumentar la presión, la intensidad de fluorescencia en dicho régimen disminuye como consecuencia de la relajación por colisiones del estado $\text{CCl}_2(A^1B_1)$, ($A^1B_1 \rightarrow X^1A_1$). En línea continua se muestran los ajustes suponiendo para la probabilidad de disociación una distribución del tipo log-normal acumulada. De esta manera se obtuvo la dependencia de la presión total de los parámetros $\Phi_{1/2}$ y σ que se muestran en las Figuras 6.5 y 6.6, respectivamente.

Para el parámetro σ se obtuvo, $\sigma = (0,64 \pm 0,03)$, y se halló que, sigue una ley de potencia, $\Phi_{1/2} = A\Phi^\alpha$ con los parámetros de ajuste $A = (18 \pm 2) \text{ J cm}^{-2} \text{ Torr}^{-\alpha}$ y $\alpha = 0,12 \pm 0,03$. Se realizaron también mediciones de la fracción global de moléculas disociadas por pulso a partir de espectrometría FTIR. En la Figura 6.7 se muestra la variación de la fracción global de moléculas disociadas por pulso, γ , al variar la presión de Ar para dos fluencias de irradiación: 125 J cm^{-2} y 270 J cm^{-2} . Puede observarse que el efecto de aumentar la presión de Ar es el de disminuir la cantidad de moléculas disociadas. Al aumentar la presión

FIGURA 6.5: $\Phi_{1/2}$ en función de la presión total de la muestra.

FIGURA 6.6: σ en función de la presión total de la muestra.

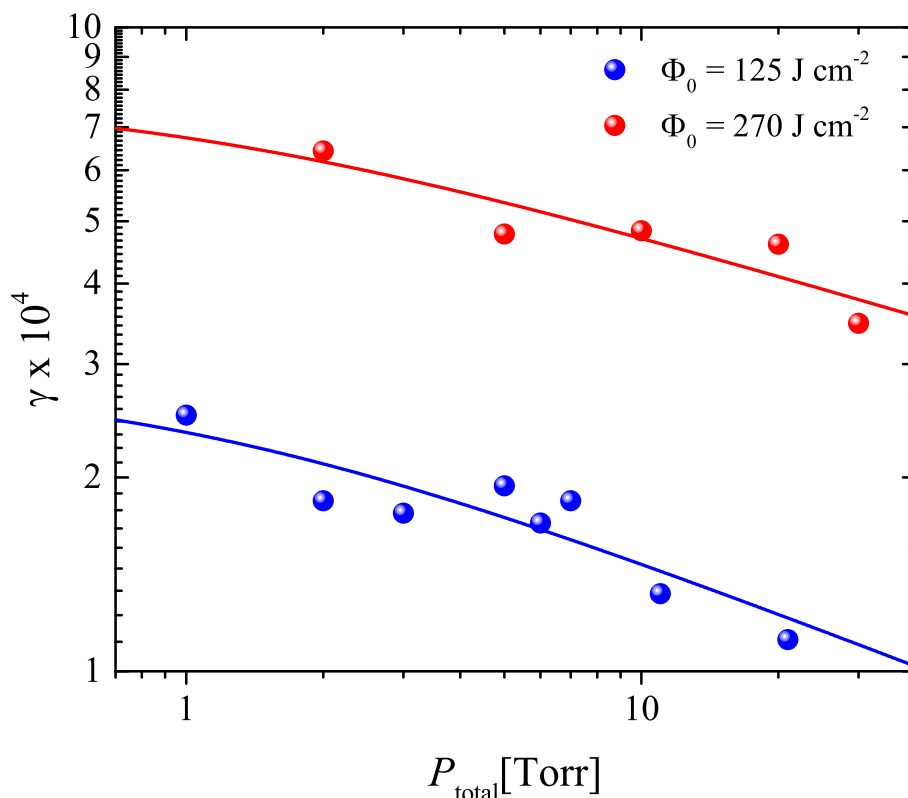


FIGURA 6.7: Fracción global de moléculas disociadas por pulso en función de la presión total de la muestra.

de Ar, aumenta en la duración del pulso de disociación la cantidad de colisiones entre los átomos de este gas y las moléculas de CDCl_3 excitadas. En consecuencia, las moléculas de CDCl_3 excitadas transfieren parte de su energía vibracional a traslacional, produciéndose así una disminución de la energía alcanzada durante el pulso y, por ende, de la cantidad de moléculas disociadas.

La fracción global de moléculas disociadas por pulso fue modelada a partir de las ecuaciones (6.7) y (6.8). Los resultados del modelo se muestran en línea continua en la Figura 6.7, donde $f(\Phi_{1/2})$ se describió a partir de la ecuación (6.5) y se empleó para $\Phi_{1/2}$ y σ la dependencia de la presión descrita anteriormente. Se observa una muy buena concordancia entre los resultados del modelo y los experimentales.

En la siguiente Sección se realiza un estudio más detallado del efecto de las colisiones. Se presenta un estudio de la probabilidad de disociación por pulso por medio de un modelo de ecuaciones cinéticas. La distribución de energía vibracional de las moléculas fue modelada por medio de un sistema de niveles de energía vibracional igualmente espaciados y se caracterizaron las colisiones con Ar a través del parámetro de energía media transferida por colisiones desactivantes, $|\Delta E|$.

6.3. Cálculos

En la presente Sección se describe el modelo teórico empleado para la descripción del proceso de disociación. El mismo se describe en detalle en el trabajo de la DMFIR de CDCl_3 de Azcárate et al. [13]. En dicho modelo las moléculas se distribuyen en niveles de energía vibracional discretos. Los procesos tenidos en cuenta son los de absorción, emisión estimulada y desactivación por colisiones. Cada nivel es descrito por su degeneración y la sección eficaz de absorción. La densidad de estados se calculó a partir de un conteo exacto de estados y, para niveles de energía elevados, empleando la expresión de Whitten-Rabinovitch [43]. Otro de los parámetros relevantes en el modelo es la constante de velocidad de disociación molecular, que depende del grado de excitación de la molécula, y que fue calculado por medio de la teoría RRKM como se describió en la Sección 3.6.

6.3.1. Caracterización del estado de transición

Se calculó el estado de transición de la reacción $\text{CDCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCl}$. El mismo se realizó con el nivel de teoría B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Las frecuencias vibracionales obtenidas se muestran en la Tabla 6.1. Las mismas fueron empleadas en el conteo de estados (exceptuando la correspondiente al estado de transición) y para la determinación del coeficiente de degeneración en función de la energía molecular. En la Figura 6.8 se muestra la geometría del estado de transición, indicando las distancias y ángulos de enlace.

TABLA 6.1: Frecuencias vibracionales del estado de transición de la reacción de disociación $\text{CDCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCl}$. CR corresponde a la coordenada de reacción y, por lo tanto, posee una frecuencia de vibración negativa.

<i>Modo</i>	Frecuencia [cm^{-1}]
CR	-393
ν_1	69
ν_2	139
ν_3	343
ν_4	571
ν_5	699
ν_6	716
ν_7	847
ν_8	887

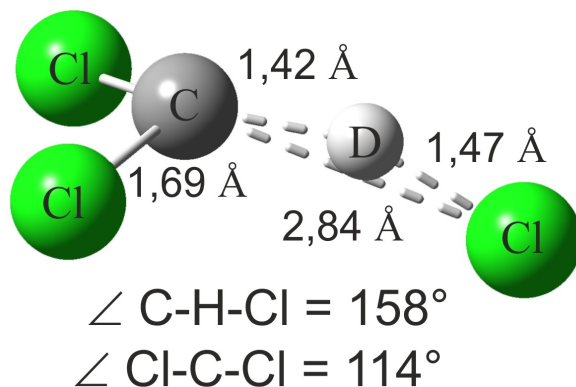


FIGURA 6.8: Geometría del estado de transición de la reacción $\text{CDCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCl}$.

6.3.2. Modelo de ecuaciones cinéticas para la DMFIR de CDCl_3

La disociación multifotónica infrarroja de CDCl_3 fue modelizada a partir de un sistema de ecuaciones cinéticas acopladas [13]. La excitación IR de las moléculas es descrita a través de un sistema de niveles vibracionales discretos con espaciamiento en energía, δ_ϵ . A cada nivel de energía le corresponde un grado de degeneración g_ϵ y una sección eficaz de absorción de radiación σ_ϵ . La cantidad de estados con energía entre ϵ y $\epsilon + \delta_\epsilon$ se determina como $N(E) = g_\epsilon \delta_\epsilon$. El parámetro g_ϵ fue calculado utilizando los modos vibracionales de la Tabla 6.1. Hasta una energía de 15.000 cm^{-1} se realizó el conteo exacto de estados. Para energías mayores se empleó la aproximación de Whitten-Rabinovitch [43]. En la Figura 6.9 se muestran los resultados de los cálculos de $N(E)$.

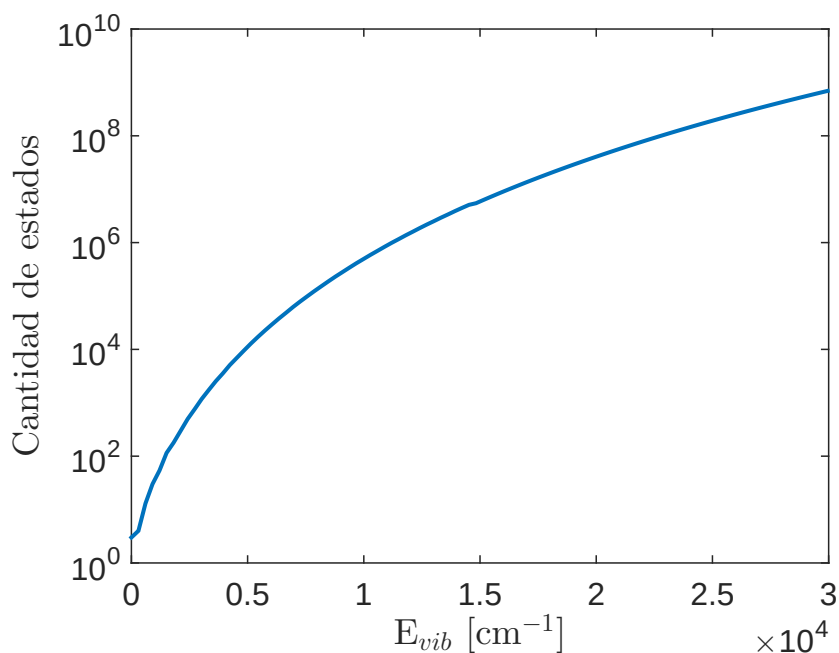


FIGURA 6.9: Número de estados vibracionales del CDCl_3 con energía entre ϵ y δ_ϵ .

La sección eficaz de absorción, σ , fue modelizada a partir de una ley de potencia como se describe en la ecuación (6.9),

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{(\epsilon + 1)^n} \quad (6.9)$$

donde σ_0 es la sección eficaz de absorción de baja señal y fue determinada en un trabajo previo para la línea de emisión 10P(48) del láser de CO₂ como $\sigma_0 = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [13]. La sección eficaz de absorción disminuye con el grado de excitación debido al corrimiento de la frecuencia de absorción por la anarmonicidad de los niveles vibracionales. Luego, si N_ϵ describe la población del ϵ -ésimo nivel vibracional, la evolución temporal de la misma estará descripta por la ecuación (6.10)

$$\frac{dN_\epsilon}{dt} = -\sigma_\epsilon I(t) \left(N_\epsilon - \frac{g_\epsilon}{g_{\epsilon+1}} N_{\epsilon+1} \right) - \sigma_{\epsilon-1} I(t) \left(\frac{g_{\epsilon-1}}{g_\epsilon} N_\epsilon - N_{\epsilon-1} \right) - f_c N_\epsilon + f_c \sum_l P_{ml} N_l - k_\epsilon N_\epsilon \quad (6.10)$$

donde $I(t)$ es la intensidad del láser y f_c es la frecuencia de colisiones entre moléculas de CDCl₃ y entre éstas y los átomos de Ar, que se calculó suponiendo un potencial de interacción del tipo Lennard-Jones. Los resultados obtenidos para las frecuencias de colisiones por unidad de presión, Z , fueron

$$\begin{aligned} Z_{CDCl_3} &= 1,62 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \\ Z_{Ar} &= 1,19 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \end{aligned} \quad (6.11)$$

para CDCl₃-CDCl₃ y CDCl₃-Ar, respectivamente.

El intercambio de energía por colisiones fue descripto adoptando el modelo exponencial para la probabilidad de transición entre estados vibracionales mencionado en la Sección 3.8. La probabilidad de transición entre niveles vibracionales fue descripta por medio de la energía media transferida por colisiones. Puesto que al variar la fluencia de la radiación láser, varía la distribución de las moléculas excitadas, se supuso una dependencia de la fluencia de irradiación de la energía media transferida en colisiones desactivadoras. La energía media transferida en colisiones desactivadoras fue descripta por la ecuación (6.12),

$$\langle \Delta E \rangle = \langle \Delta E \rangle_0 \exp \left(-\frac{\Phi_c}{\Phi} \right) \quad (6.12)$$

La ecuación (6.12) permite la descripción de un proceso de saturación, donde $\langle \Delta E \rangle_0$ es la energía media intercambiada para valores de Φ altos, y Φ_c define la fluencia de corte. Otro de los parámetros fundamentales del modelo es la constante de velocidad de disociación, k_ϵ , que depende del grado de excitación vibracional de la molécula. Como se mencionó en la Sección 3.6, la constante de velocidad de disociación microscópica fue calculada por medio de la teoría RRKM. En la Figura 6.10 se muestran los valores calculados para el CDCl₃ con una energía umbral de disociación, $E_0 = 62 \text{ kcal mol}^{-1}$ [74].

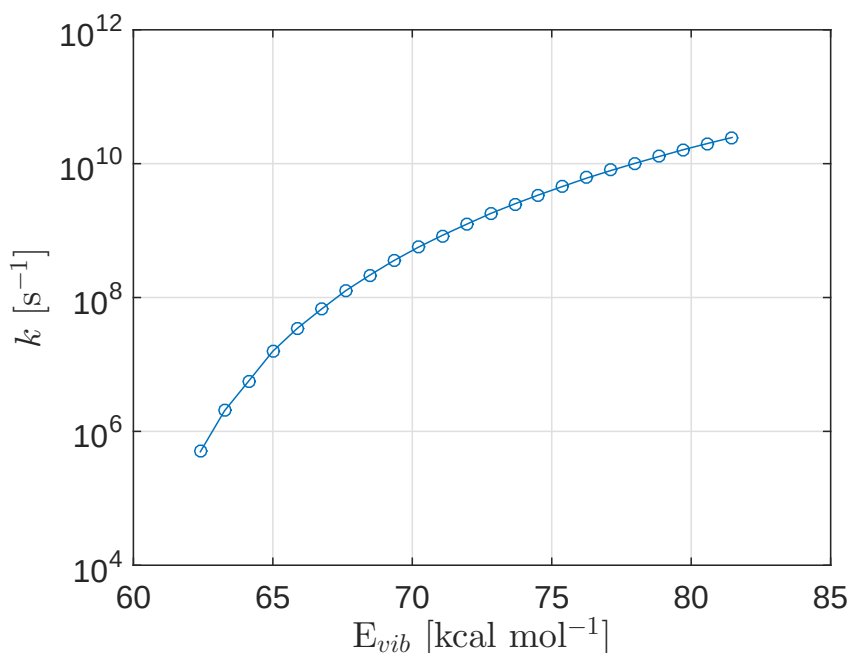


FIGURA 6.10: Constante de velocidad de disociación en función de la energía vibracional E_{vib} .

6.3.3. Resultados del modelo cinético

Se realizaron mediciones de la intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 y a distintas presiones de Ar de forma de caracterizar el efecto de las colisiones. Las mediciones de la intensidad de fluorescencia en función de la fluencia fueron ajustadas por medio del modelo cinético descrito por la ecuación 6.10, realizando un ajuste no lineal por cuadrados mínimos. Los parámetros moleculares que se ajustaron fueron $\langle \Delta E \rangle_0$, Φ_c , n . En las Figuras 6.11-6.14 se muestran los resultados obtenidos para las presiones de Ar de 10, 20, 30 y 40 Torr, respectivamente. Los ajustes fueron realizados empleando los mismos parámetros para todas las presiones de Ar. Se obtuvo un buen ajuste de los resultados experimentales en un intervalo de fluencias entre 1 y 400 J cm⁻². Los valores obtenidos del ajuste fueron: $\langle \Delta E \rangle_0 = 500$ cm⁻¹, $\Phi_c = 9$ J cm⁻² y $n = 0,80$. Luego, la energía media transferida por colisiones desactivadoras disminuye al aumentar la fluencia, siendo la fluencia de corte $\Phi_c = 9$ J cm⁻² y el valor de saturación, $\langle \Delta E \rangle_0 = 500$ cm⁻¹. El valor obtenido para la energía media transferida por colisiones desactivadoras es comparable al de otros sistemas encontrados en la literatura ([75]-[76]). En la referencia [13] estudiaron la probabilidad de disociación de CDCl_3 en mezclas con Ar y CHCl_3 en el intervalo de fluencias 20 - 30 J cm⁻², y hallaron para la energía media intercambiada en colisiones desactivadoras valores en el intervalo 180 - 450 cm⁻¹. Pueden obtenerse valores similares evaluando la ecuación (6.12) en las condiciones de irradiación de la referencia [13].

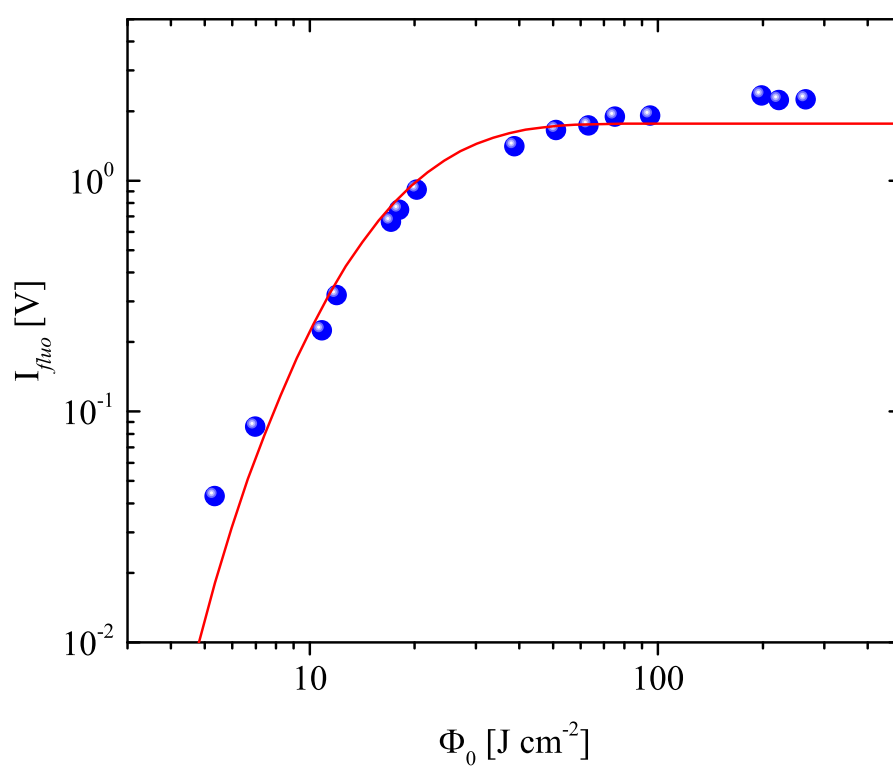


FIGURA 6.11: Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 10 Torr de Ar.

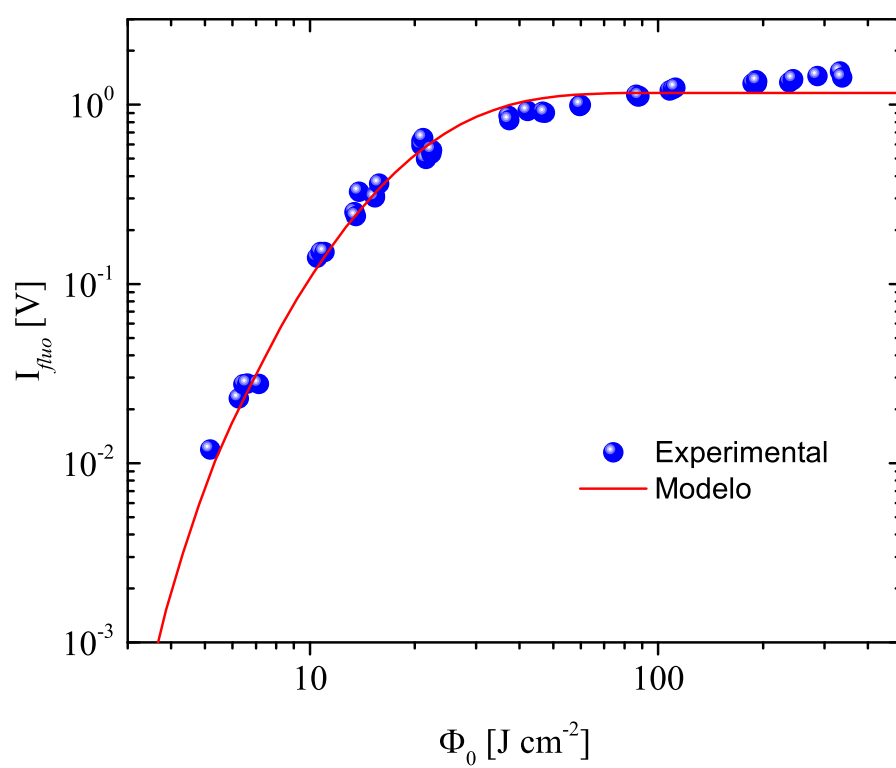


FIGURA 6.12: Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 20 Torr de Ar.

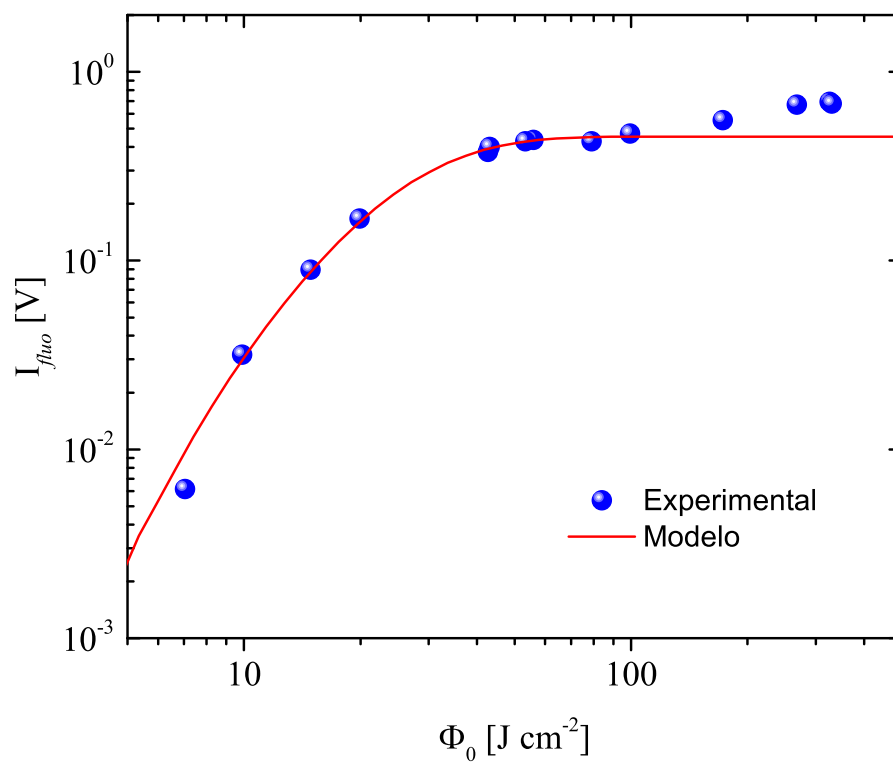


FIGURA 6.13: Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 30 Torr de Ar.

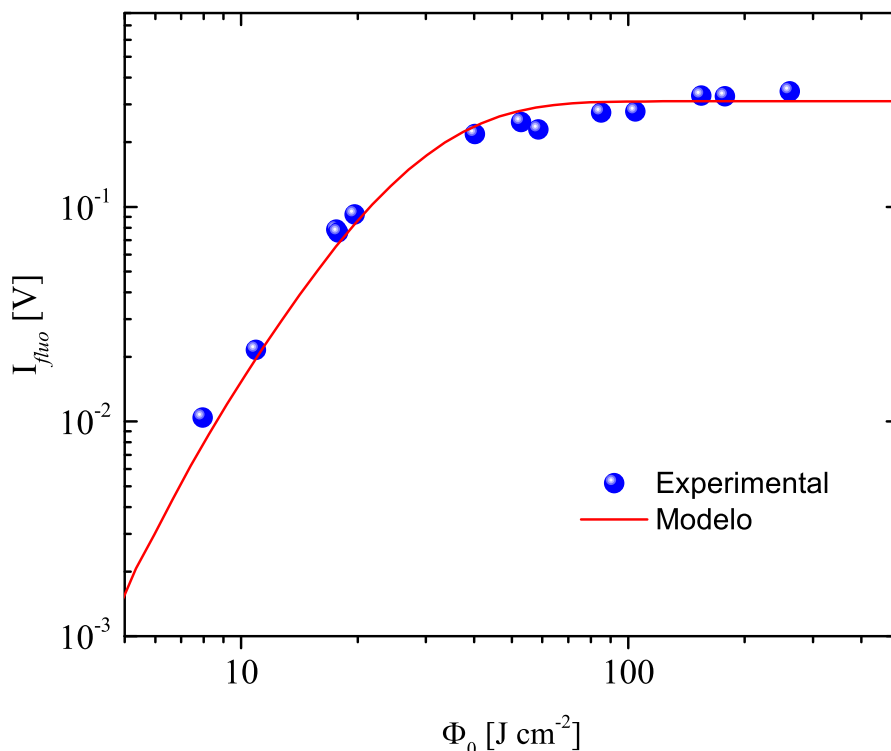


FIGURA 6.14: Intensidad de fluorescencia en función de Φ_0 en mezclas de 1 Torr de CDCl_3 y 40 Torr de Ar.

De los estudios realizados, inferimos que la probabilidad de disociación de CDCl_3 en función de la fluencia es muy poco sensible a la presión de Ar. Esto puede explicarse por el hecho de que las moléculas de CDCl_3 son disociadas durante el ancho temporal del pulso del láser de disociación. Luego, dada la baja energía transferida por colisión y la cantidad de colisiones que ocurren durante el ancho del pulso de disociación, las mismas no serían suficientes para evitar que las moléculas alcancen el umbral de disociación. Y por lo tanto, la probabilidad de disociación se encuentra determinada principalmente por la fluencia de irradiación.

6.4. Resumen

La probabilidad de disociación por pulso de la disociación multifotónica infrarroja de muestras puras de CDCl_3 y en mezclas con Ar se caracterizó mediante la técnica de $\mathcal{FIL}$. Midiendo la señal de fluorescencia emitida por los radicales CCl_2 generados en función de la fluencia, Φ , se determinaron los parámetros moleculares, $\Phi_{1/2}$ y σ , que caracterizan a la probabilidad de disociación obteniéndose $\Phi_{1/2} = (18 \pm 1) \text{ J cm}^{-2}$ y $\sigma = (0,60 \pm 0,02)$. La probabilidad de disociación por pulso fue también determinada por medio de la deconvolución de los resultados de las mediciones por espectrometría IR de la fracción global de moléculas

disociadas por pulso. Las determinaciones del volumen efectivo pudieron ser representadas a partir de los parámetros moleculares determinados por FIL. Por lo tanto, los valores de la probabilidad de disociación por pulso obtenidos por la técnica de deconvolución resultaron consistentes con los medidos por FIL. La aplicación de la técnica $\mathcal{FIL}$ permitió la determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso. Por otra parte, permitió la determinación de parámetros relevantes de la DMFIR de moléculas con menor cantidad de pulsos que los requeridos por las técnicas de deconvolución convencionales, en particular, de la fracción global de moléculas disociadas por pulso. También, en los experimentos de DMFIR de CDCl_3 , se determinó la energía media transferida en colisiones desactivadoras con Ar obteniéndose, en el umbral de la disociación, un valor de $\langle \Delta E \rangle = 500 \text{ cm}^{-1}$. Dicho valor es de gran relevancia en los procesos cinéticos de disociación y recombinación de fragmentos estudiados en el presente trabajo.

Capítulo 7

Relajación por colisiones (quenching) del $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ en presencia de Ar

En un átomo o molécula el tiempo de vida de un estado excitado electrónicamente depende de la frecuencia de colisiones y del tiempo característico de emisión de fluorescencia de la especie. En este trabajo se estudiaron las características de la emisión de fluorescencia del radical diclorocarbano, CCl_2 , y en el presente Capítulo se detallan los experimentos realizados para la determinación del tiempo de vida de dicho radical en el estado electrónico A^1B_1 . Para ello se realizaron mediciones de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo en mezclas con diferentes presiones de Ar. Se determinó la inversa del tiempo de vida en función de la presión de Ar y a partir de ello la constante de velocidad de relajación por colisiones con dicho gas, k_{Ar} . Este parámetro fue comparado con los reportados en la literatura para otros gases.

7.1. Desarrollo experimental

Como se explicó en la Sección 5.1, los radicales CCl_2 fueron generados en su estado electrónico fundamental, (X^1A_1) , a partir de la DMFIR de CDCl_3 . Luego se produjo la excitación electrónica de los mismos al nivel A^1B_1 por medio de un láser de colorante sintonizado en 541 nm, resonante con la transición $\text{CCl}_2(A^1B_1) \leftarrow \text{CCl}_2(X^1A_1)$. Posteriormente, la especie $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ relaja al estado fundamental por colisiones o emisión de fluorescencia. La ecuación cinética que describe la evolución temporal de la concentración de la especie $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ está dada por,

$$\frac{d[\text{CCl}_2(A^1B_1)]}{dt} = I(t) [\text{CCl}_2(X^1A_1)] - (k_f + k_{Ar} [\text{Ar}]) [\text{CCl}_2(A^1B_1)] \quad (7.1)$$

donde el término de excitación de los radicales está dado por, $I(t) [\text{CCl}_2(X^1A_1)]$, siendo $I(t)$ la intensidad del láser de excitación y, las velocidades de decaimiento por emisión de fluorescencia y de relajación por colisiones con átomos de Ar están determinadas por $k_f[\text{CCl}_2(A^1B_1)]$ y $k_{Ar} [\text{Ar}] [\text{CCl}_2(A^1B_1)]$, respectivamente.

Si se supone para el término de excitación una expresión de la forma, $A_0 \exp(-\gamma_{exc} t)$, donde γ_{exc} es la inversa de la duración del pulso del láser de excitación, se obtiene

$$[\text{CCl}_2(A^1B_1)] = \frac{A_0}{\gamma_{exc} - (k_{Ar} + k_f)} [\exp(-(k_{Ar} + k_f)t) - \exp(-\gamma_{exc}t)] \quad (7.2)$$

Luego, como fue descrito en la Sección 4.3, el tiempo característico de crecimiento de la concentración $[\text{CCl}_2(A^1B_1)]$ está dado por $1/\gamma_{exc}$ y el tiempo de vida del radical CCl_2 en su estado excitado se encuentra determinado por $1/(k_{Ar} + k_f)$. Finalmente, la intensidad de la fluorescencia emitida en el decaimiento radiativo $\text{CCl}_2(A^1B_1) \leftarrow \text{CCl}_2(X^1A_1)$ es proporcional a la concentración de radicales electrónicamente excitados y la dependencia temporal de la misma está determinada por

$$[\text{CCl}_2(A^1B_1)] = A_0 \frac{\exp(-kt) - \exp(-\gamma_{exc}t)}{k - \gamma_{exc}} \quad (7.3)$$

donde, $k = k_{Ar} + k_f$. Como los tiempos característicos de la excitación son mucho menores que los de decaimiento, $\gamma_{exc} \gg k$, la concentración de radicales en el estado excitado puede aproximarse por la expresión,

$$[\text{CCl}_2(A^1B_1)] \approx A_0 \frac{\exp(-kt)}{k} \quad (7.4)$$

7.2. Resultados

En la Figura 7.1 se muestra una señal típica de fluorescencia en función del tiempo. En azul se ilustra la señal experimental, y la curva roja corresponde al ajuste con una función exponencial. Puede verse, como se describió en la Sección 7.1, que el crecimiento de la concentración de radicales CCl_2 en el estado excitado ocurre en tiempos mucho menores a los de decaimiento.

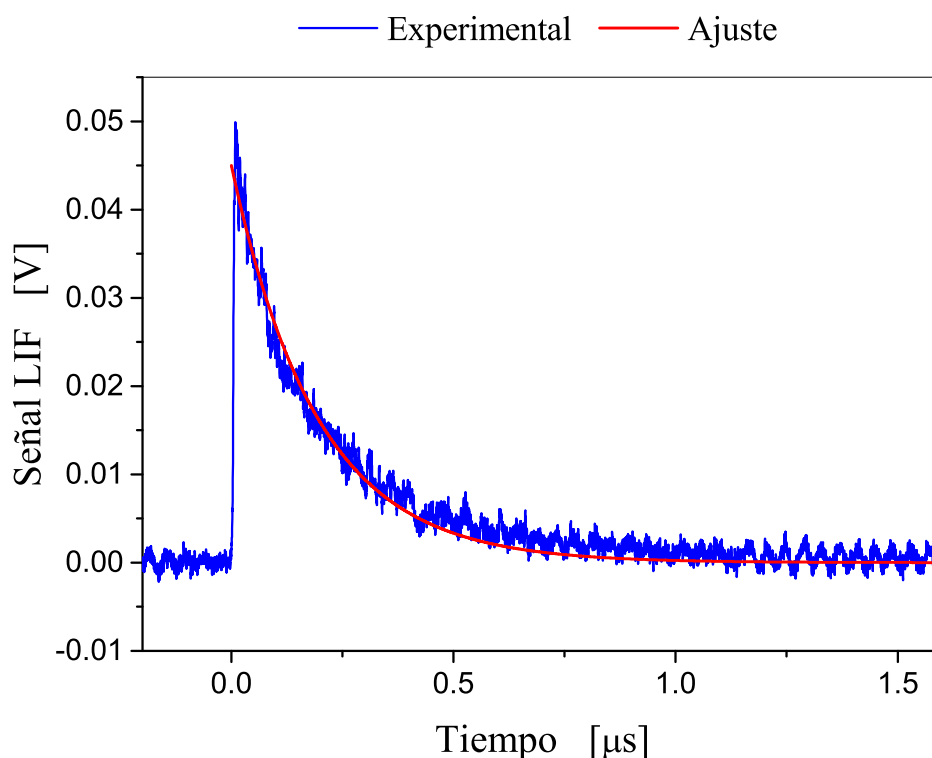
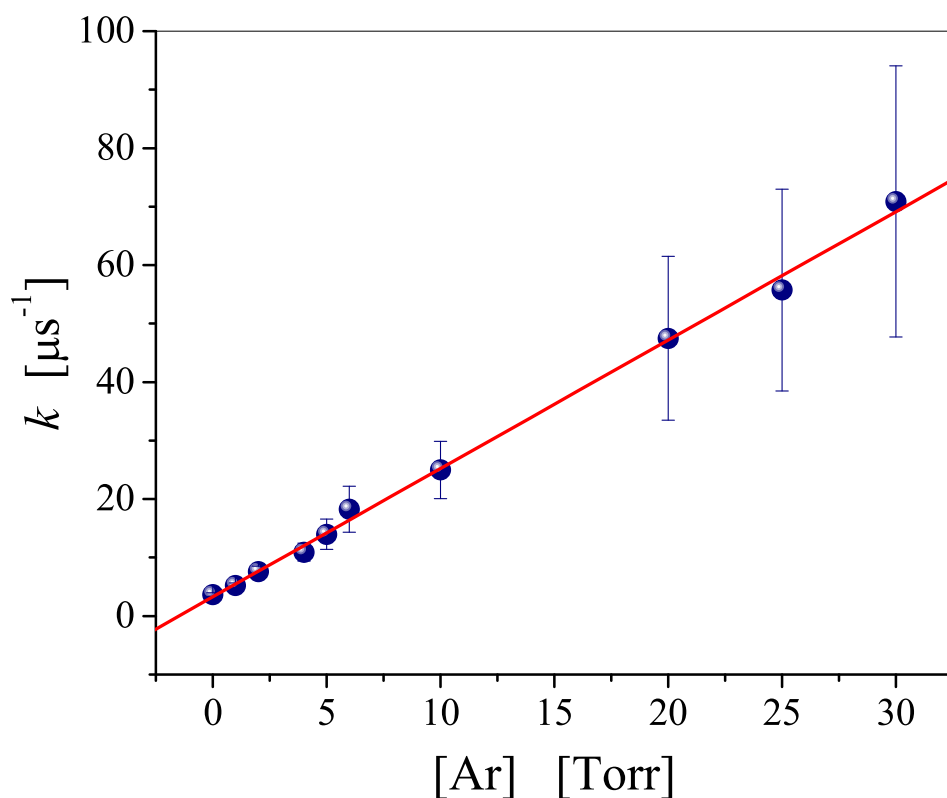


FIGURA 7.1: Señal de fluorescencia en función del tiempo. Experimental (Azul). Ajuste con el modelo (Rojo).

Del ajuste de la señal de fluorescencia en función del tiempo se obtuvo la constante de velocidad de relajación k , cuya inversa representa el tiempo de vida del radical CCl_2 en el estado electrónico (A^1B_1). Se caracterizó la dependencia del parámetro k de la presión de Ar y el comportamiento obtenido se muestra en la Figura 7.2. Se realizó una regresión lineal obteniéndose, $k [\mu\text{s}^{-1}] = (2, 20 \pm 0, 04) [\text{Ar}] + (3, 26 \pm 0, 59)$, donde la presión de Ar, $[\text{Ar}]$, se expresa en unidades de Torr. La ordenada al origen corresponde a la suma de las constantes de emisión de fluorescencia, k_f , y de relajación por colisiones con los productos de la disociación de CDCl_3 , CCl_2 y DCl . De la pendiente de k en función de la presión de Ar se obtuvo la constante de velocidad de relajación por colisiones con Ar, $k_{\text{Ar}} = (6, 9 \pm 0, 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En la Tabla 7.1 se muestran las constantes de velocidad de relajación por colisiones del radical $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ con algunos gases nobles y moléculas poliatómicas, a diferentes longitudes de onda resonantes con transiciones electrónicas desde el estado electrónico fundamental $\text{CCl}_2(X^1A_1)$, hacia diferentes estados vibracionales del estado electrónico $\text{CCl}_2(A^1B_1)(n, m, l)$. Puede observarse que la constante de velocidad de relajación por colisiones obtenida en este trabajo muestra una buena concordancia con la reportada en otros trabajos para Ar y otros gases nobles.

TABLA 7.1: Constantes de relajación por colisiones del radical $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ con diferentes gases.

Especie	$\lambda_{exc} [nm]$	$k_{rel} [10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	Referencias
O_2	516,2	$1,93 \pm 0,18$	[50]
	541,52	$1,60 \pm 0,11$	[50]
N_2	516,2	$1,35 \pm 0,14$	[50]
	541,52	$0,98 \pm 0,10$	[50]
NO	516,2	$2,00 \pm 0,30$	[50]
	541,52	$2,15 \pm 0,12$	[50]
He	516,2	$0,53 \pm 0,05$	[52]
Ne	516,2	$0,53 \pm 0,05$	[52]
Ar	516,2	$0,54 \pm 0,05$	[52]
Kr	516,2	$0,49 \pm 0,04$	[52]
Xe	516,2	$0,63 \pm 0,06$	[52]
HCl	516,2	$4,5 \pm 0,5$	[52]
CHCl_3	541,52	$9,07 \pm 0,25$	[49]
Ar	541	$0,69 \pm 0,01$	Este Tesis

FIGURA 7.2: Velocidad de decaimiento del radical CCl_2 en su estado excitado (A^1B_1) por emisión de fluorescencia en función de la presión de Ar.

7.3. Resumen

A partir de la DMFIR de CDCl_3 , se generaron los radicales CCl_2 en su estado electrónico fundamental, $\text{CCl}_2(X^1A_1)$. Se produjo la excitación electrónica de los mismos por medio de un láser de colorante sintonizado en 541 nm, resonante con la transición $\text{CCl}_2(A^1B_1) (0, 4, 0) \leftarrow \text{CCl}_2(X^1A_1) (0, 0, 0)$. Registrando el decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo se midió el tiempo de vida de la especie en el estado excitado, en mezclas con presiones de argón entre 1 y 30 Torr. Se halló una dependencia lineal de la inversa del tiempo de vida de la especie excitada con la presión de argón, k vs $[\text{Ar}]$. De la pendiente de k en función de la presión de Ar se obtuvo la constante de velocidad de relajación por colisiones con átomos de Ar, obteniendo, $k_{\text{Ar}} = (6,9 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como puede verse en la Tabla 7.1 el valor medido en el presente trabajo resulta comparable al reportado en trabajos previos en mezclas con Ar, He, Ne, Kr, Xe como agentes termalizadores, y es aproximadamente un orden de magnitud menor al de las especies moleculares. El parámetro k_{Ar} es de importancia en la determinación de la probabilidad de relajación por colisiones y de emisión de fluorescencia, permitiendo caracterizar la variación de la intensidad de fluorescencia en los experimentos a distintas presiones de Ar. La determinación del mismo en la presente Tesis formó parte de la optimización de la técnica de fluorescencia inducida por láser, a ser implementada en los experimentos de cinética química del radical CCl_2 .

Capítulo 8

Cinética de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Ar}$

En el presente Capítulo se describen los experimentos realizados para estudiar la cinética de la reacción de recombinación de radicales diclorocarbeno, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Por medio de la técnica de fluorescencia inducida por láser se estudió la dependencia temporal de la concentración de radicales CCl_2 . A partir de la misma se determinó la velocidad de disminución de la concentración de dichos radicales, y se obtuvo la constante de velocidad de la reacción. Dicha constante fue también obtenida utilizando las teorías descriptas en el Capítulo 3. Las propiedades moleculares fueron determinadas a partir de cálculos *ab initio* y de la teoría del funcional de la densidad. En este Capítulo se detallan los resultados obtenidos con los distintos métodos. Se describen los cálculos realizados para determinar la constante de velocidad en los límites de baja y alta presión y la dependencia de la misma de la temperatura y la presión. Pudo observarse una muy buena concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos.

8.1. Desarrollo Experimental

El dispositivo experimental fue descrito en detalle en la Sección 5.1. En la presente Sección se describirán los aspectos más relevantes. Los radicales CCl_2 fueron generados a partir de la DMFIR de CDCl_3 , por medio de un láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea 10P(48) resonante con el modo ν_4 . La energía del láser fue de 1 J y la fluencia de irradiación en el foco se fijó en 100 J cm^{-2} . El seguimiento temporal de la concentración de radicales fue realizado por medio de la técnica de (*FL*). Los radicales CCl_2 fueron excitados con un láser de colorante, bombeado por la tercer armónica de un láser de Nd:YAG, y sintonizado en 541 nm. La señal de disparo del láser de Nd:YAG fue retardada respecto de la señal de disparo del láser de CO_2 . Se registró la intensidad de fluorescencia a distintos tiempos de retardo de forma de caracterizar la dependencia temporal de la concentración de radicales. La detección de la emisión de fluorescencia se realizó con un fotomultiplicador. Se emplearon mezclas de CDCl_3 y Ar. La presión de CDCl_3 se fijó en 1 Torr y la de Ar se varió entre 1 y 30 Torr. Las concentraciones iniciales y finales de CDCl_3 se determinaron por medio de espectrometría FTIR.

8.2. Resultados

Se caracterizó la fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de Ar. En la Figura 8.1 se muestran los resultados obtenidos. En la Figura 8.2 se muestra la fracción global de moléculas disociadas por pulso obtenida del ajuste de los resultados de las mediciones por la ecuación (6.6) (ver Capítulo 6). Puede observarse una disminución en la fracción de moléculas disociadas por pulso al aumentar la presión de Ar. Cabe destacar que las condiciones de irradiación del láser de disociación permitieron asegurar la disociación total de las moléculas de CDCl_3 en la región de observación de fluorescencia y, estimar así, una concentración inicial de radicales CCl_2 de 1 Torr en todos los experimentos.

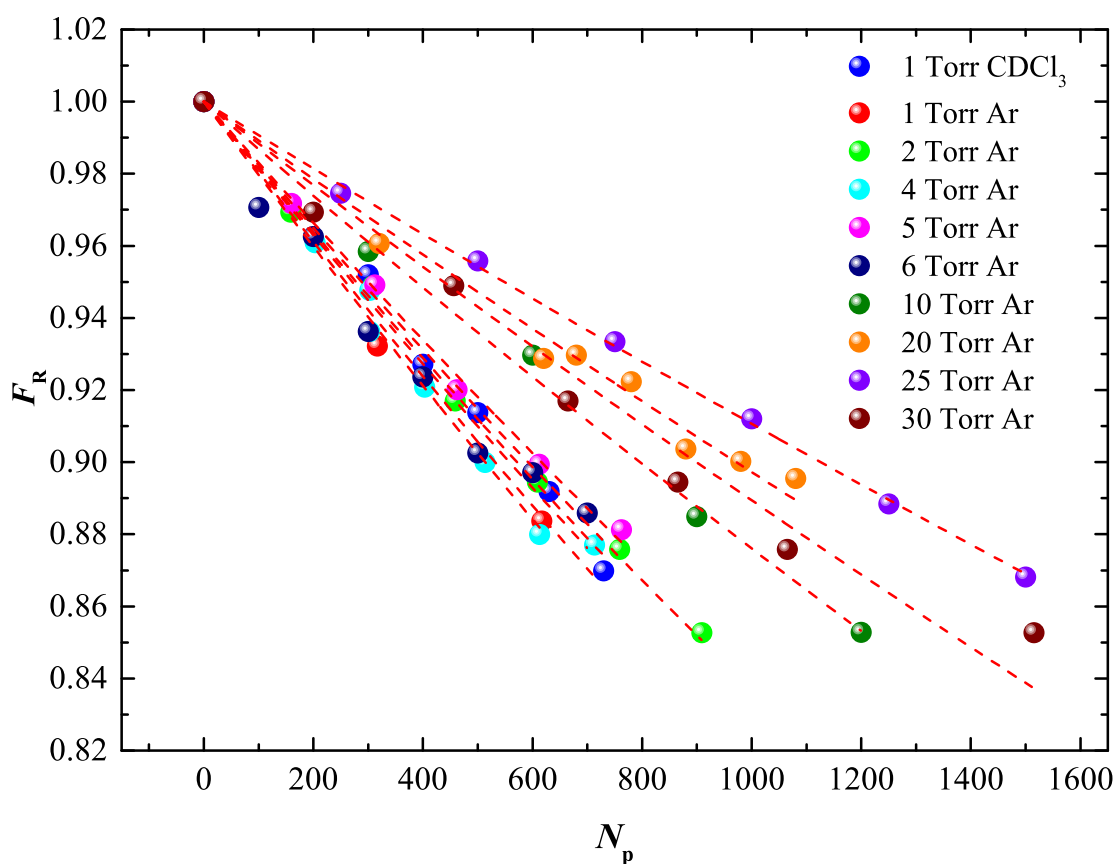


FIGURA 8.1: Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos del láser de disociación.

Como ya se ilustró en la Sección 5.6 las señales de fluorescencia registradas se caracterizan por un crecimiento rápido, determinado por la emisión de fluorescencia de los radicales, y un decaimiento lento, determinado por el tiempo de respuesta del sistema de detección. El máximo de la señal de fluorescencia fue empleado como estimador de la intensidad de fluorescencia y de la concentración de radicales. La intensidad de fluorescencia es proporcional a la cantidad de radicales en el estado electrónico fundamental, $\text{CCl}_2(X^1A_1)$ (0, 0, 0). El tiempo de vida de los radicales fue determinado estudiando la variación del máximo de

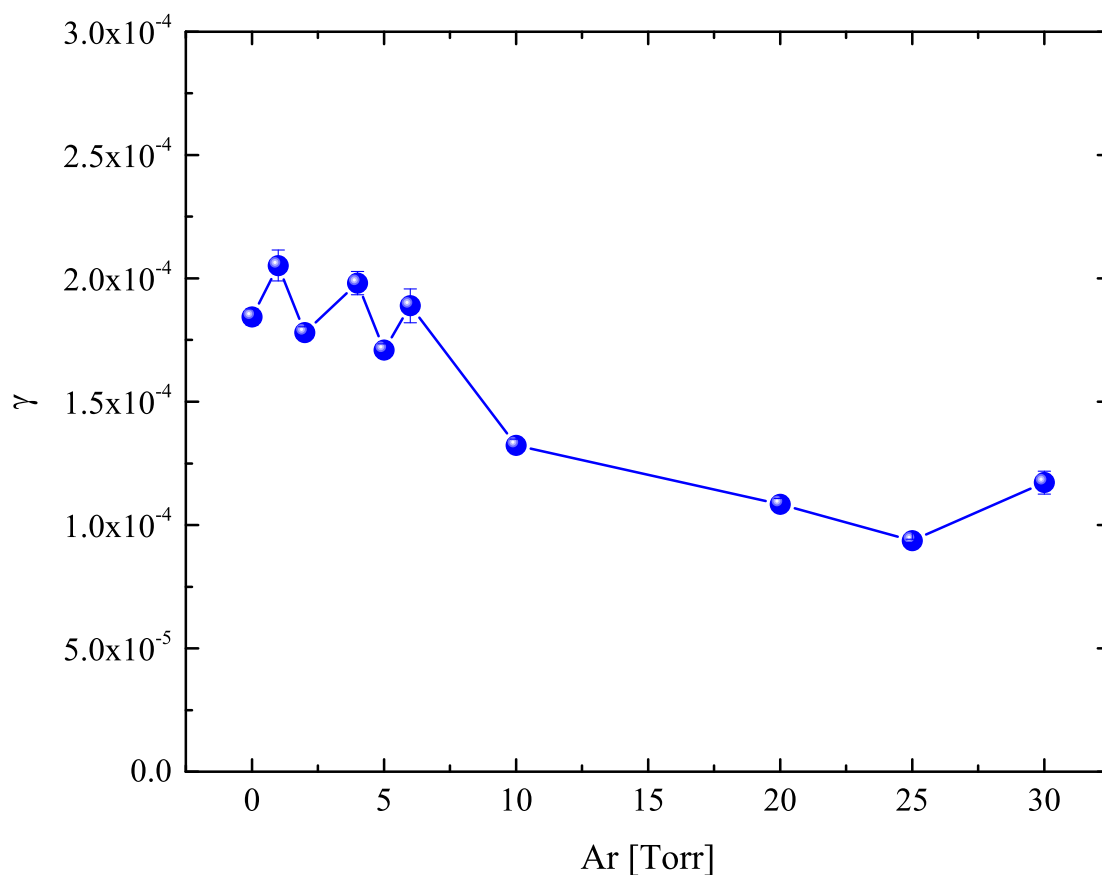
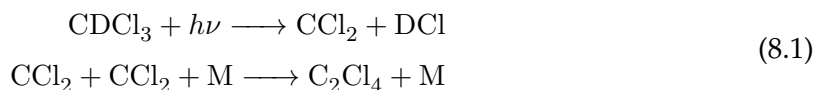


FIGURA 8.2: Fracción de moléculas disociadas por pulso en función de la presión de argón, [Ar].

fluorescencia registrado en función del tiempo de retardo entre los pulsos de los láseres de disociación y excitación. En la Figura 8.3 se muestra una señal típica de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo.

La intensidad de fluorescencia es proporcional a la cantidad de radicales excitados y, por lo tanto, a la concentración de radicales generados en la DMFIR de CDCl_3 . Las reacciones 8.1 detallan el mecanismo de generación y consumo de radicales



La ecuación diferencial que describe la variación de la concentración de radicales posterior a la generación de los mismos está dada por

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -2k[\text{CCl}_2]^2 \quad (8.2)$$

siendo k la constante de velocidad de la reacción. Luego, la concentración de radicales estará determinada por la ecuación 8.3,

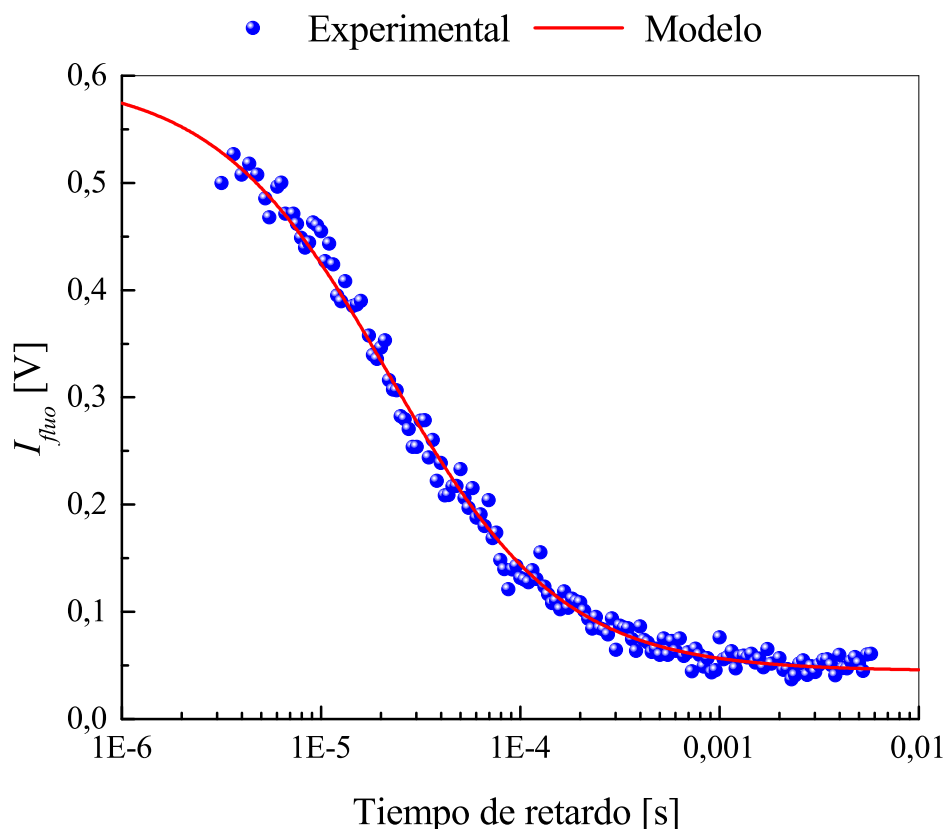


FIGURA 8.3: Intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre los pulsos de los láseres de disociación y excitación. Experimento correspondiente a una presión de 1 Torr de CDCl_3 y 25 Torr de Ar.

$$[\text{CCl}_2] = \frac{[\text{CCl}_2]_0}{1 + 2k [\text{CCl}_2]_0 t} \quad (8.3)$$

Finalmente, la intensidad de fluorescencia será proporcional a la concentración de radicales. Por lo tanto, la dependencia del tiempo de la misma estará descrita por la expresión 8.4

$$S_{fluo} = \frac{q_i}{1 + \beta t} + S_{fondo} \quad (8.4)$$

siendo q_i un parámetro proporcional a la concentración de radicales, $\beta = 2k [\text{CCl}_2]_0$ y S_{fondo} la señal de fondo. Las intensidades de fluorescencia medidas en función del tiempo de retardo fueron ajustadas con la expresión 8.4 empleando como parámetros de ajuste q_i , β y S_{fondo} . La obtención del valor de β para las distintas presiones de Ar permitió determinar la dependencia de la presión de la constante de velocidad de la reacción, k . En todos los experimentos realizados las condiciones de irradiación permitieron disociar el total de las moléculas de CDCl_3 en el volumen de observación de fluorescencia. Por lo tanto, la concentración inicial de radicales CCl_2 se estimó como 1 Torr. En la Figura 8.4 se muestra la inversa de la intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo de retardo entre los pulsos

de los láseres de disociación y excitación para una presión de Ar de 6 Torr. En línea roja se muestra el ajuste lineal obtenido. La intensidad de fluorescencia decae de forma hiperbólica con el tiempo de retardo, corroborándose el mecanismo de la ecuación (8.2). En la Figura 8.5 se muestra la dependencia de la constante de velocidad de recombinación entre radicales de la presión de Ar. La línea roja ilustra el ajuste con el modelo de Lindemann-Hinshelwood descrito en la Sección 3.3. Como parámetros de ajuste se emplearon las constantes de velocidad en los límites de alta y baja presión, k_{∞} y k_0 , respectivamente. Los resultados obtenidos fueron $k_{\infty} = (6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_0 = (2,2 \pm 1,0) \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

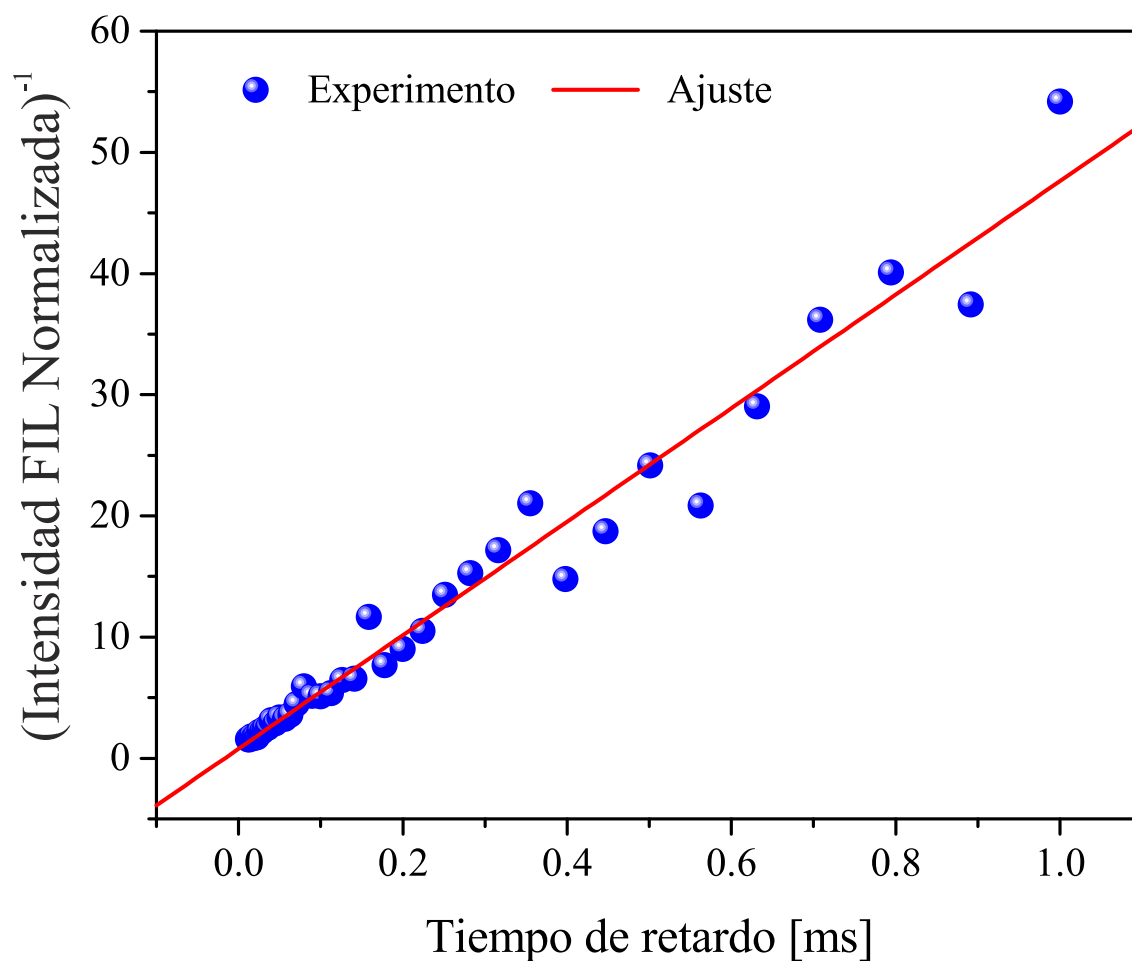


FIGURA 8.4: Inversa de la intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo de retardo entre los láseres de disociación y excitación.

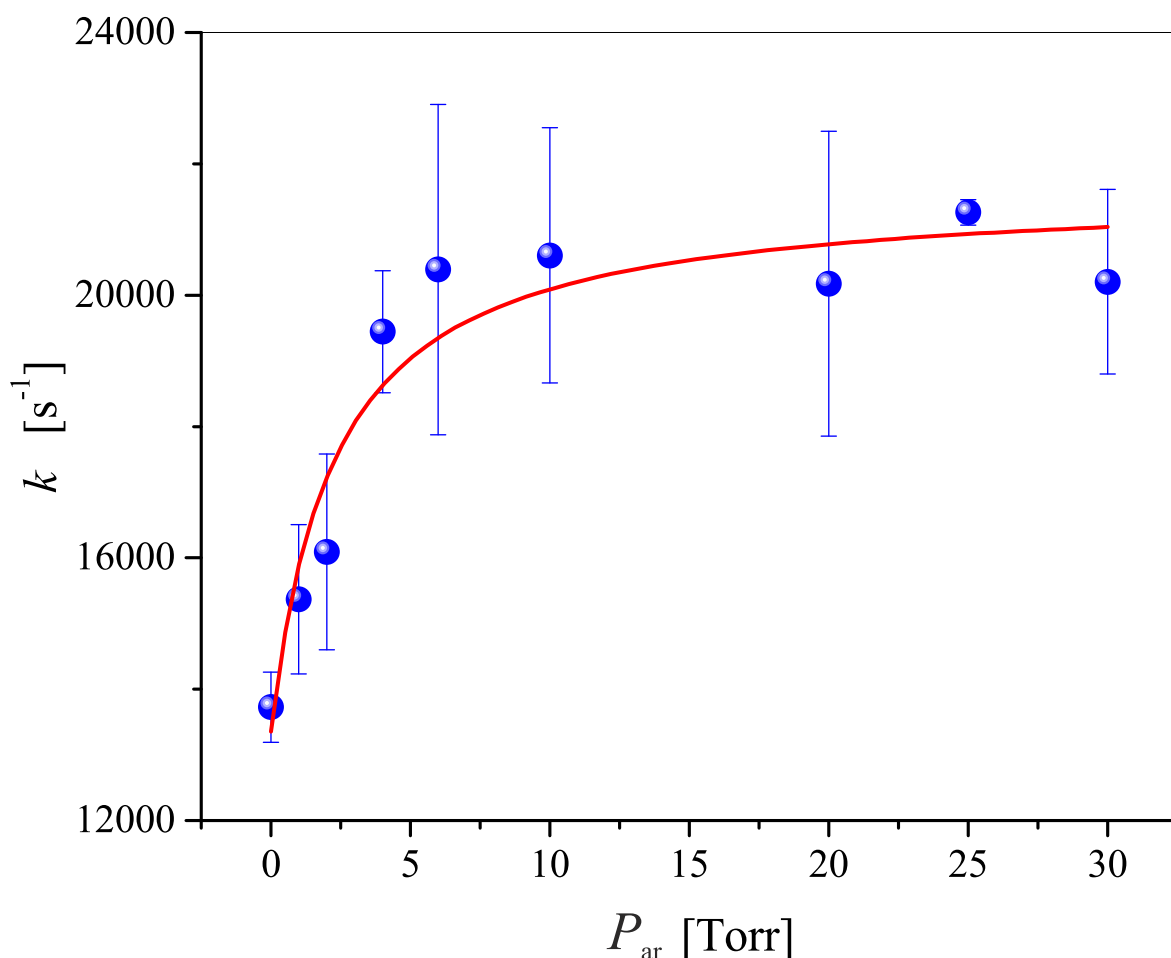


FIGURA 8.5: Constante de velocidad de recombinación en función de la presión de Ar.

La expresión de Lindemann-Hinshelwood permite determinar con exactitud la constante de velocidad en el límite de alta presión, k_{∞} . Sin embargo, el valor de la misma en el límite de baja presión, k_0 , podría estar subestimado debido a un análisis sobresimplificado de las colisiones. Para un análisis más exacto se utilizó el modelo descrito en la Sección 3.4. En este modelo, el efecto de las colisiones, que depende de la energía intercambiada por colisión, se introduce a través del factor de ensanchamiento. Los detalles y resultados de dichos cálculos son presentados en la Sección 8.3.

Se realizaron experimentos a diferentes fluencias, evidenciando la dependencia de la cinética de la concentración inicial de radicales. Como puede verse en la Figura (8.6), para cada valor de la presión de Ar, la cantidad de moléculas disociadas en el volumen focal de irradiación depende fuertemente de la fluencia.

Para todas las presiones de trabajo, a una fluencia en el foco de 100 J cm^{-2} se disocia la totalidad de las moléculas de CDCl_3 en la región de observación de fluorescencia. En la Figura (8.7) se muestra la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo para las fluencias de irradiación Φ_0 , 15 y 100 J cm^{-2} .

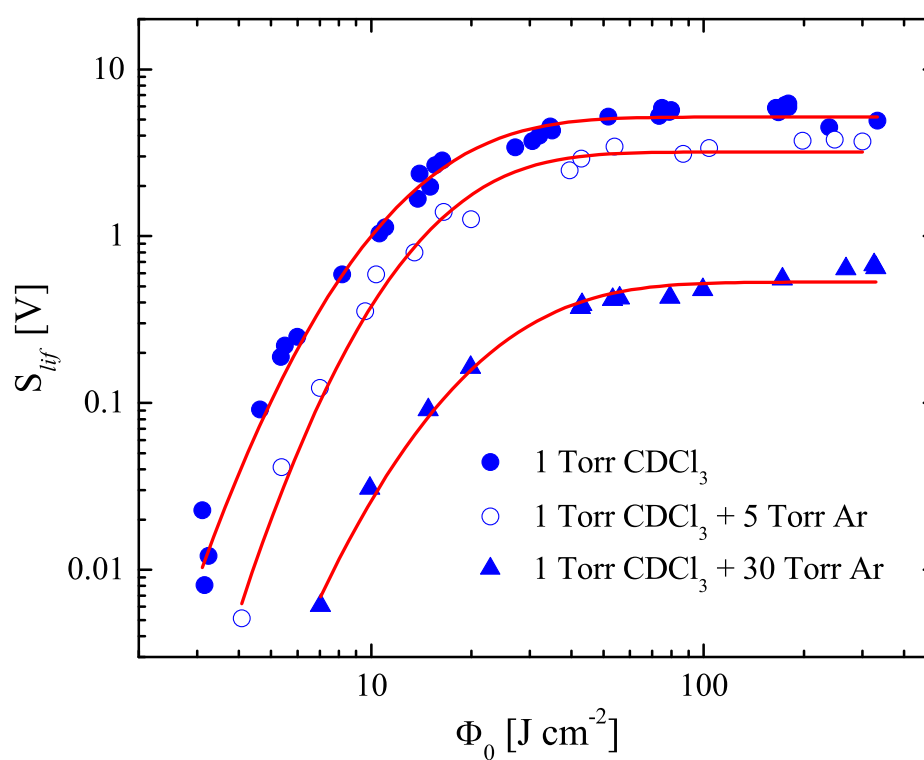


FIGURA 8.6: Intensidad de fluorescencia en función de la fluencia de irradiación del láser de disociación en el foco a distintas presiones de Ar.

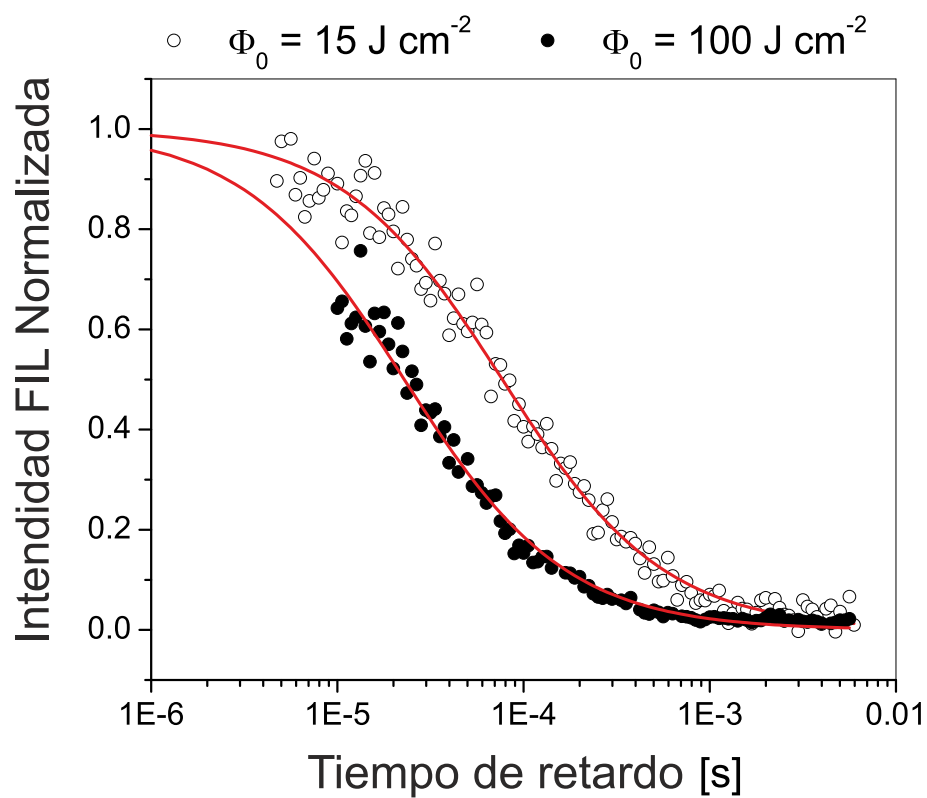


FIGURA 8.7: Intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo para $\Phi_0 = 15 \text{ J cm}^{-2}$ y 100 J cm^{-2} .

Puede observarse que al aumentar la fluencia el tiempo de vida de los radicales CCl_2 en el volumen de observación de fluorescencia es menor y, por lo tanto, éstos poseen una cinética de reacción más rápida. Para $\Phi_0 = 15 \text{ J cm}^{-2}$ y $\Phi_0 = 100 \text{ J cm}^{-2}$ los tiempos de vida son de $\tau(15) = (79,8 \pm 3,6) \mu\text{s}$ y de $\tau(100) = (22,9 \pm 1,8) \mu\text{s}$, respectivamente, y el cociente entre ambos resulta $\tau(15)/\tau(100) \approx 3,5$. Como puede verse en la Figura 8.6, dicha relación es equivalente, dentro de la incerteza experimental, al cociente de las intensidades de fluorescencia a 100 J cm^{-2} y 15 J cm^{-2} , $S_{lif}(100)/S_{lif}(15)$ y, por lo tanto, al cociente entre concentraciones iniciales de radicales CCl_2 . Por lo tanto, la variación en el tiempo de vida o, la velocidad de la reacción, se corresponde con una variación en la concentración inicial de radicales CCl_2 .

8.2.1. Discusión

El valor obtenido para la constante de velocidad de recombinación en el límite de alta presión presenta una buena concordancia con valores hallados en la literatura para la recombinación de otros radicales halocarbonados. En la literatura no se han hallado reportes de determinaciones directas de la constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 . En su estudio sobre la descomposición térmica de CHCl_3 diluido en Ar en el intervalo de temperaturas 773 K - 1273 K, Won y Bozzelli [3] realizaron cálculos QRRKM para obtener los valores de las constantes de velocidad de las reacciones propuestas para describir la formación de productos. Para describir la cinética de recombinación entre radicales CCl_2 utilizaron la constante de velocidad en el límite de alta presión de la recombinación entre radicales $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dicho valor resulta aproximadamente un orden de magnitud mayor que el obtenido en el presente trabajo a temperatura ambiente. A su vez, los autores reportan que su modelo sobreestima la cantidad de C_2Cl_4 formada. Por otra parte, Cobos et al. [77], empleando la técnica de flash fotólisis, determinaron para las constantes de velocidad de recombinación entre radicales CClF y entre éstos y con CF_2 a 297 K los valores $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $(9 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Dichos valores resultan comparables al determinado en el presente trabajo para la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 .

8.3. Cálculos

En la presente Sección se describe el estudio teórico realizado para predecir la constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 en función de la temperatura y la presión. Se realizaron cálculos de química cuántica para caracterizar la energía potencial del proceso. La constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión, k_0 , se determinó empleando el modelo descrito en la Sección 3.5 y la constante de velocidad en el límite de alta presión, k_∞ , se obtuvo a partir de los formalismos de las Secciones 3.8 y 3.9. Finalmente, las curvas de *fall off* fueron calculadas empleando dichos parámetros y el método que se presenta en la Sección 3.4.

8.3.1. Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión (k_∞)

Como se detalló en la Sección 3.8, en los formalismos SSACM y SACM/CT, la constante de velocidad en el límite de alta presión puede factorizarse de la forma $k_\infty = f_{rig} k_\infty^{pst}$ donde f_{rig} es el factor de rigidez que describe la contribución de la parte anisotrópica del potencial, y k_∞^{pst} es la constante de velocidad de reacción en el límite del espacio de las fases que depende de la parte isotrópica del potencial. En la Figura 8.8 se muestra la evolución de la estructura molecular a lo largo del camino de mínima energía que define a la coordenada de reacción. Puede observarse que se obtiene una geometría molecular no plana en la cual el ángulo conformado por el radical CCl_2 y el plano de la configuración de equilibrio de la especie C_2Cl_4 varía desde 0° , para una distancia C-C de 1,34 Å, hasta 66° para elongaciones grandes.

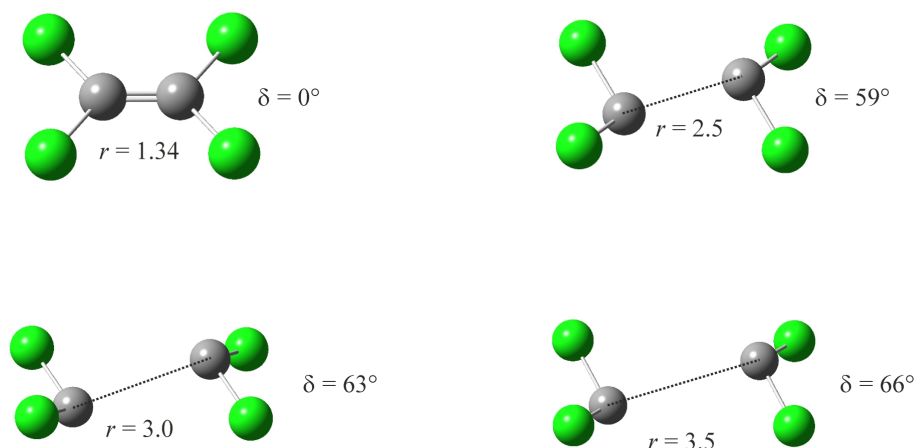


FIGURA 8.8: Configuraciones del C_2Cl_4 calculadas a lo largo del camino de mínima energía de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Los cálculos fueron realizados al nivel B3LYP/6-311+g(3df).

En la Figura 8.9 se ilustran los resultados del cálculo del potencial electrónico de la reacción obtenido por medio del modelo G4. Se muestra el resultado del ajuste con una función de Morse, $D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2$, para distancias grandes del enlace C-C. Se emplearon como parámetros de ajuste la energía de disociación, D_e , y el parámetro del potencial, β . Puede observarse que se obtiene un muy buen ajuste en todo el intervalo de longitudes de enlace, empleando un parámetro β dependiente de la distancia entre átomos de carbono, $\beta = b_0 + b_1(r - r_e) + b_2(r - r_e)^2$. Sin embargo, en el formalismo SSACM, ambos modelos del parámetro β permiten obtener resultados similares para k_∞^{pst} , $3,76 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $3,19 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y $9,59 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $8,24 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K y 2000 K, respectivamente. Del ajuste del potencial electrónico calculado a partir del modelo G4 se obtuvo, $\beta = 3,23 \text{ Å}^{-1}$ y $D_e = 117 \text{ kcal mol}^{-1}$.

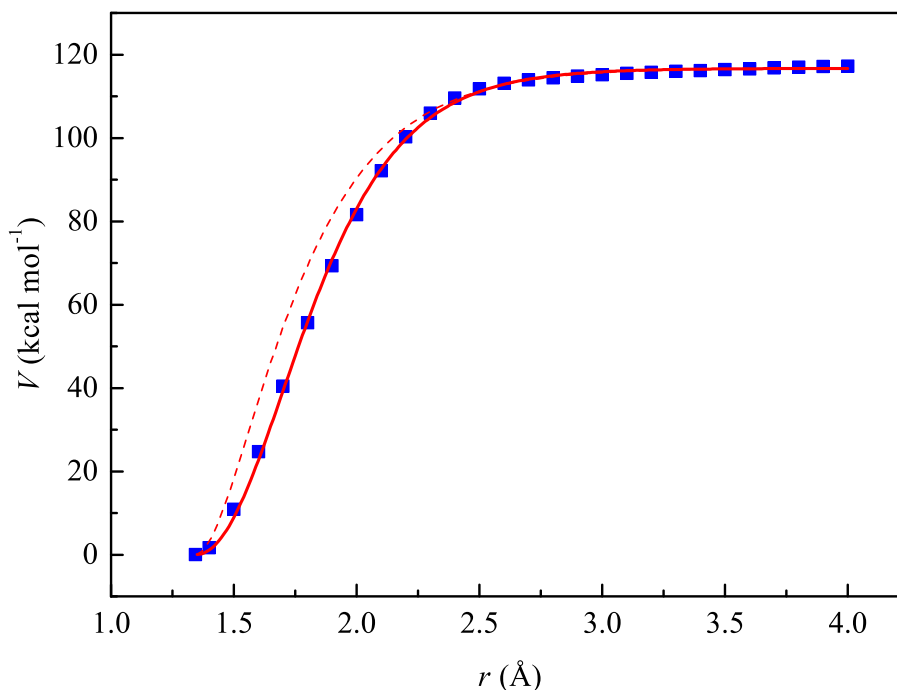


FIGURA 8.9: Energía potencial de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. G4: (■); (---) Potencial de Morse con $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$; (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,88 + 1,77(r - 1,344) - 0,53(r - 1,344)^2$

También se calculó el potencial electrónico empleando diferentes funcionales de la teoría del funcional de la densidad. Los resultados obtenidos para los parámetros de D_e y β se muestran en la Tabla 8.1. El valor medio del parámetro β , $(3,10 \pm 0,28) \text{ \AA}^{-1}$, está en buen acuerdo con el obtenido a partir del método G4. Asimismo, para la energía de disociación, D_e , se obtuvo un valor medio de $(114 \pm 6) \text{ kcal mol}^{-1}$, que resulta solo 3 kcal mol^{-1} menor que el obtenido por medio del método G4.

TABLA 8.1: Parámetros de ajuste del potencial de Morse para los diferentes funcionales de la densidad.

Nivel de teoría	D_e (kcal mol ⁻¹)	β (Å ⁻¹)
B3LYP	110	3,16
B97-2	113	3,21
B98	110	3,10
mPW1PW91	118	3,11
PBEPBE	112	2,65
TPSSh	110	2,93
BLYP	101	2,85
PBELYP	104	2,70
B97-D3	106	2,63
B3PW91	116	3,10
BHandHLYP	116	3,70
B3P86	118	2,96
B1LYP	109	3,29
mPW1LYP	110	3,29
mPW3PBE	117	3,03
PBE1PBE	120	3,03
PBEh1PBE	119	3,05
X3LYP	111	3,20
B97-1	110	3,09
APF	118	3,11
APF-D	119	2,88
mPW1PBE	118	3,11
LC- ω PBE	126	3,77
CAM-B3LYP	117	3,42

Para calcular la constante de partición centrífuga Q_{cent}^* en el formalismo SSACM, se requiere conocer la variación de la constante rotacional $B_{cent}(r)$ a lo largo de la coordenada de reacción y los parámetros C_ν y ν (ver Capítulo 3). En la Figura 8.10 se muestran los valores de B_{cent} calculados al nivel de teoría B3LYP/MG3S. Los parámetros C_ν y ν se obtuvieron a partir de la expresión de la barrera centrífuga, $E_0(J) - E_0(J = 0) \approx C_\nu [J(J + 1)]^\nu$, donde los valores de $E_0(J)$, se calcularon a partir del potencial electrónico, $V(\mathbf{r}, J) = D_e [1 - \exp(-(r - r_e))]^2 + B_{cent}(r)J(J + 1)$. A lo largo de la coordenada de reacción, $B_{cent}(\mathbf{r})$ se ajustó mediante la expresión $B_{cent}(\mathbf{r}) = B_e / (1 + a_1 z + a_2 z^2)$, obteniéndose los valores $B_e = 3,59 \times 10^{-2}$ cm⁻¹, $a_1 = 9,76 \times 10^{-2}$ y $a_2 = 9,88 \times 10^{-3}$. En la Figura 8.11 se muestran los valores para la barrera centrífuga calculados al nivel de teoría B3LYP/MG3S. A partir de su ajuste se obtuvieron los parámetros $C_\nu = 0,012$ y $\nu = 1,01$.

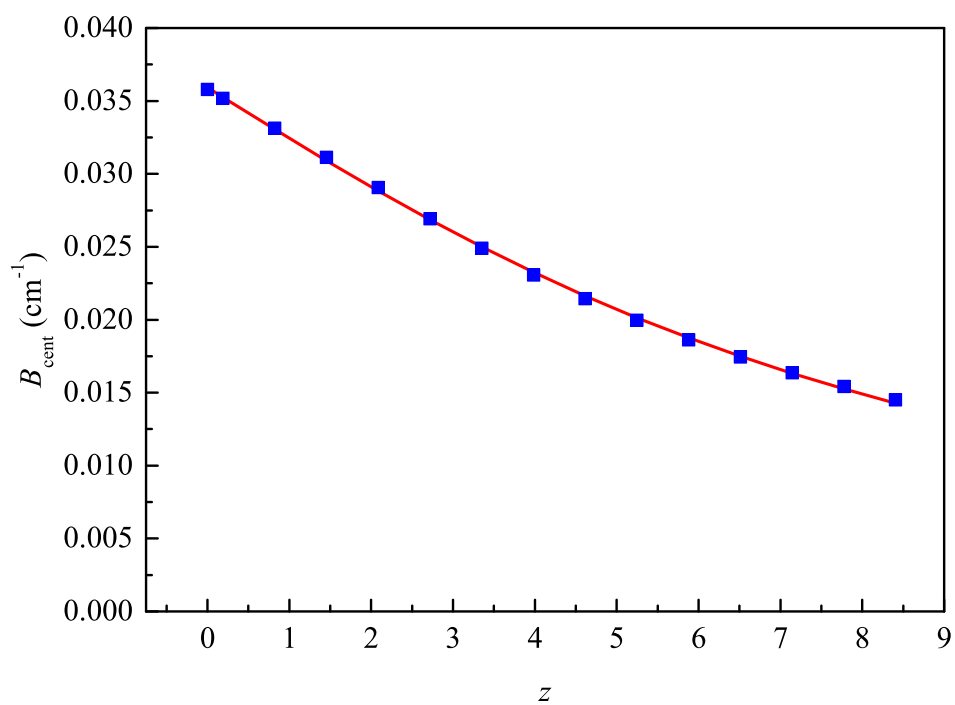


FIGURA 8.10: Constante rotacional centrífuga en función de la longitud del enlace C-C.

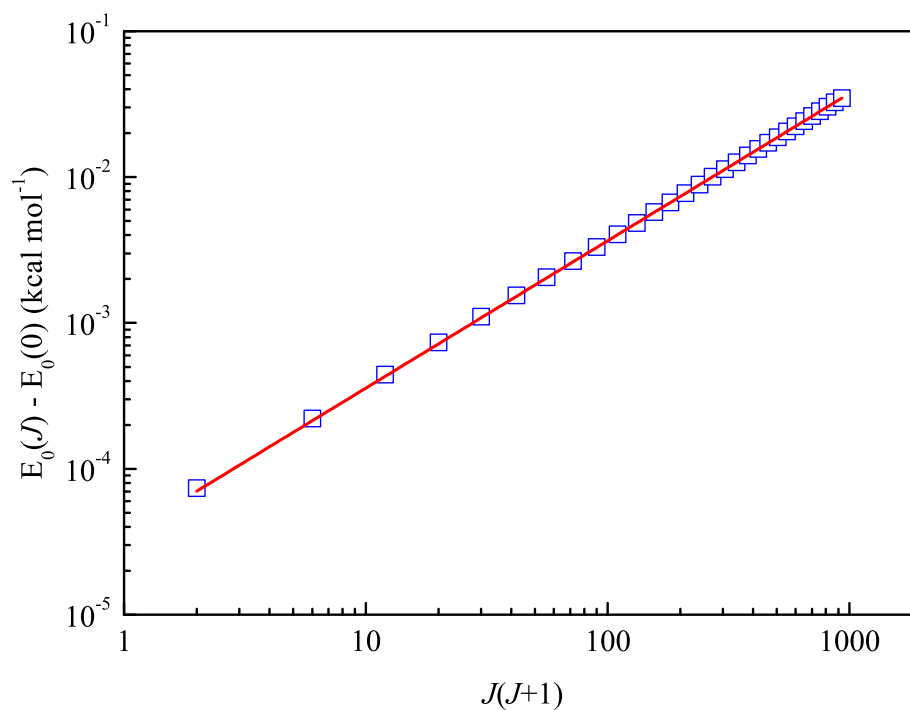


FIGURA 8.11: Barrera centrífuga en función de $J(J+1)$, calculada al nivel de teoría B3LYP/MG3S.

Se caracterizó, a su vez, el esquema de correlación de los modos transicionales a los efectos de determinar el factor de rigidez de la constante de velocidad de reacción, f_{rig} . La cantidad de osciladores que desaparecen durante el proceso disociativo del C_2Cl_4 (incluyendo el rotor K), y que correlacionan con los modos rotacionales de las especies CCl_2 es igual a 6. El esquema de correlación se detalla a continuación:

$$C(\text{C}_2\text{Cl}_4) \leftarrow \epsilon_K \rightarrow A(\text{CCl}_2) \quad (m = 1) \quad (8.5)$$

$$\nu_{twist} \leftarrow \epsilon_{twist} \rightarrow A(\text{CCl}_2) \quad (m = 2) \quad (8.6)$$

$$\nu_{s-rock} \leftarrow \epsilon_{s-rock} \rightarrow B(\text{CCl}_2) \quad (m = 3) \quad (8.7)$$

$$\nu_{s-wag} \leftarrow \epsilon_{s-wag} \rightarrow B(\text{CCl}_2) \quad (m = 4) \quad (8.8)$$

$$\nu_{a-rock} \leftarrow \epsilon_{a-rock} \rightarrow C(\text{CCl}_2) \quad (m = 5) \quad (8.9)$$

$$\nu_{a-wag} \leftarrow \epsilon_{a-wag} \rightarrow C(\text{CCl}_2) \quad (m = 6) \quad (8.10)$$

siendo la frecuencia de cada uno de los modos de transición en la configuración C_2Cl_4 , $\nu_{twist} = 110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{s-rock} = 175 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{a-rock} = 347 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{s-wag} = 288 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{a-wag} = 512 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 8.12 se muestran los resultados de $\log(\nu)$ en función de la coordenada de reacción al nivel B3LYP/MG3S. Como se explicó en la Sección 3.9 la evolución de las frecuencias de los modos de transición en función de la coordenada de reacción se puede expresar de la forma, $\nu_i(r) = \nu_{ei} \exp(-\alpha_i(r - r_e))$, donde ν_{ei} y r_e son, respectivamente, la frecuencia vibracional del modo de transición i y la longitud del enlace C-C en la configuración de equilibrio, C_2Cl_4 . Se realizó un ajuste lineal de los valores de $\log(\nu(r))$ en el intervalo de $r - r_e$, $0,95\text{\AA}$ - $1,45\text{\AA}$, y se obtuvieron los valores del parámetro de anisotropía α correspondiente a cada modo de transición. Resultados similares fueron obtenidos empleando los demás funcionales de la Tabla 8.1. En la Tabla 8.2 se muestran los valores de α para cada modo de transición y funcional de la densidad. En la Tabla 8.3 se muestran los valores promedio de los parámetros de anisotropía para cada modo de transición.

TABLA 8.2: Parámetros de anisotropía, α , de los respectivos modos de transición calculados para los diferentes niveles de teoría.

Nivel de teoría	CCl ₂ twist	CCl ₂ s-rock	CCl ₂ a-rock	CCl ₂ s-wagg	CCl ₂ a-wagg
BH&HLYP	1,49	1,35	1,63	1,24	0,55
B98	1,39	1,13	1,54	1,21	0,82
B97-2	1,35	1,46	1,54	1,22	0,82
mPW1LYP	1,41	1,35	1,56	1,24	0,76
X3LYP	1,39	1,37	1,54	1,22	0,79
mPW1PBE	1,48	1,29	1,57	1,28	0,87
B1LYP	1,35	1,32	1,55	1,21	0,71
PBELYP	1,25	1,70	1,37	1,07	0,87
mPW3PBE	1,45	1,31	1,53	1,23	0,93
PBEPBE	1,37	1,63	1,38	1,10	0,91
B97-D3	1,27	2,03	1,37	1,17	1,21
mPW1PW91	1,48	1,30	1,57	1,28	0,87
TPSSh	1,59	1,66	1,48	1,30	0,95
B97-1	1,37	1,03	1,53	1,16	0,85
B3PW91	1,42	1,33	1,54	1,24	0,84
BLYP	1,17	1,40	1,37	1,08	0,76
B3LYP	1,37	1,42	1,51	1,17	0,70
B3P86	1,43	1,38	1,54	1,26	0,90
PBE1PBE	1,24	1,57	1,50	1,34	0,92
PBEh1PBE	1,51	1,47	1,56	1,23	0,92
APF	1,46	1,32	1,55	1,23	0,91
APF-D	1,48	1,69	1,56	1,19	1,26
LC- ω PBE	1,34	1,02	1,61	1,19	0,71
CAM-B3LYP	1,50	1,34	1,62	1,21	0,75

TABLA 8.3: Valores promedio de los parámetros de anisotropía, α , calculados para los diferentes niveles de teoría.

Nivel de teoría	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$
BH&HLYP	1,25
B98	1,22
B97-2	1,28
mPW1LYP	1,26
X3LYP	1,26
mPW1PBE	1,30
B1LYP	1,23
PBELYP	1,25
mPW3PBE	1,31
PBEPBE	1,28
B97-D3	1,41
mPW1PW91	1,30
TPSSh	1,40
B97-1	1,19
B3PW91	1,27
BLYP	1,16
B3LYP	1,23
B3P86	1,30
PBE1PBE	1,31
PBEh1PBE	1,34
APF	1,29
APF-D	1,44
LC- ω PBE	1,17
CAM-B3LYP	1,28

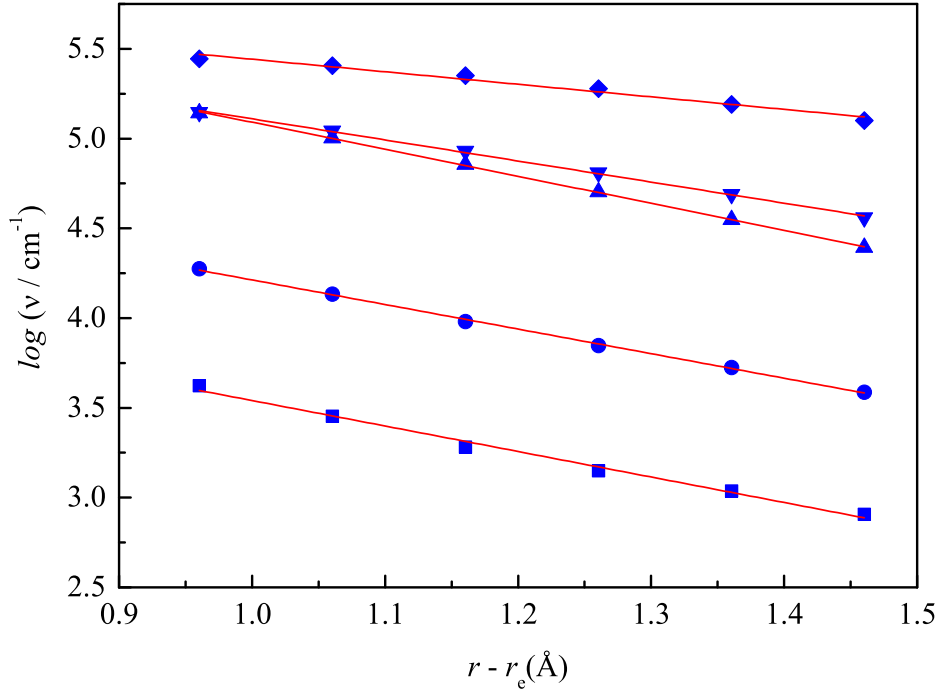


FIGURA 8.12: $\log(\nu)$ a lo largo de la coordenada de reacción. Cálculos realizados al nivel de teoría B3LYP/MG3S. ($\bullet$): twist ($\alpha = 1,37 \text{ \AA}^{-1}$); ($\blacksquare$): s-rock ($\alpha = 1,42 \text{ \AA}^{-1}$); ($\blacktriangle$): a-rock ($\alpha = 1,51 \text{ \AA}^{-1}$); ($\blacktriangledown$): s-wagg ($\alpha = 1,17 \text{ \AA}^{-1}$); ($\blacklozenge$): a-wagg ($\alpha = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$).

Finalmente, el promedio de los valores de α de la Tabla 8.3 resultó $[3\sigma]$ $(1,28 \pm 0,21) \text{ \AA}^{-1}$, comparable con el obtenido para una gran gama de reacciones de recombinación, $(1,06 \pm 0,30) \text{ \AA}^{-1}$ [78]. Luego, para el cociente α/β se obtuvo un valor promedio de 0,40, el cual está en buen acuerdo con el reportado en la literatura [78], $(0,46 \pm 0,09)$. En el cálculo de k_{∞}^{pst} , f_{rig} y k_{∞} por medio del formalismo SSACM, se emplearon los valores de α_i correspondientes a cada modo de transición (Tabla 8.2). Los valores obtenidos al promediar los resultados correspondientes a cada funcional de la densidad se muestran en la Tabla 8.4. En el intervalo de temperaturas 300 K - 2000 K, se obtuvo una incerteza relativa porcentual entre 30 % y 50 %.

TABLA 8.4: Valores medios de las constantes de velocidad en el régimen de alta presión, k_{∞}^{pst} y k_{∞} , y factores de rigidez, f_{rig} , derivados con el SSACM utilizando los valores de α de la Tabla 8.2 y $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$.

T(K)	k_{∞}^{pst}	f_{rig}	k_{∞}
300	$3,76 \times 10^{-10}$	$3,51 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-12}$
500	$4,84 \times 10^{-10}$	$4,87 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-12}$
1000	$6,81 \times 10^{-10}$	$6,59 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-12}$
1500	$8,32 \times 10^{-10}$	$7,22 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-12}$
2000	$9,59 \times 10^{-10}$	$7,36 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-12}$

En los cálculos realizados empleando el formalismo SACM/CT descrito en la Sección 3.9 se utilizó el valor promedio de los α_i obtenidos para cada modo de transición, es decir, los valores de α de la Tabla 8.3. Se calcularon los valores de k_∞ en el intervalo de temperaturas 300 - 2000 K, y se obtuvo una incerteza relativa porcentual entre 30 % y 50 %. Los valores calculados se muestran en la Tabla 8.5.

TABLA 8.5: Valores medios de las constantes de velocidad en el régimen de alta presión, k_∞^{pst} y k_∞ , y factores de rigidez, f_{rig} , derivados con el SACM/CT utilizando los valores de α de la Tabla 8.3 y $\beta = 3,23 \text{ \AA}^{-1}$.

T(K)	k_∞^{pst}	f_{rig}	k_∞
300	$1,93 \times 10^{-10}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-13}$
500	$2,34 \times 10^{-10}$	$3,24 \times 10^{-3}$	$7,60 \times 10^{-13}$
1000	$3,04 \times 10^{-10}$	$4,03 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-12}$
1500	$3,54 \times 10^{-10}$	$4,55 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-12}$
2000	$3,94 \times 10^{-10}$	$4,95 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-12}$

Los valores de k_∞ obtenidos por medio del formalismo SSACM resultaron un factor 3 mayores a los obtenidos por medio del formalismo SACM/CT. En el intervalo de temperaturas 300 K - 2000 K las constantes de velocidad de reacción obtenidas con ambos formalismos pueden describirse mediante las expresiones, $k_\infty(\text{SSACM}) = (1,7 \pm 1,0) \times 10^{-12} (T/300)^{0,8 \pm 0,1} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_\infty(\text{SACM/CT}) = (5,4 \pm 3,0) \times 10^{-13} (T/300)^{0,7 \pm 0,1} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las incertezas en los valores de los ajustes se estimaron como 1σ de los valores obtenidos a partir de los distintos funcionales de la densidad. Al comparar los resultados obtenidos con ambos formalismos, SSACM y SACM/CT, se observa que las variaciones en los cálculos de k_∞^{pst} se deben a variaciones en el cálculo de la energía centrífuga. Como se describió en las Secciones 3.8 y 3.9, en el modelo SACM/CT se analiza la interacción entre dos rotores lineales que conduce a la formación de un compuesto cuasi-lineal. En el desarrollo del formalismo SSACM el potencial centrífugo se aproxima por el de un trompo simétrico y la constante rotacional a lo largo de la coordenada de reacción se calcula tomando el valor medio de las dos constantes rotacionales de menor valor. La función de partición centrífuga, Q_{cent} se calcula tomando la aproximación de un aducto cuasi-diatómico o cuasi-triatómico. Asimismo, los valores del factor de rigidez, f_{rig} , calculados por medio de ambos formalismos difieren en un 40 %. La diferencia entre ambos métodos radica en que en el formalismo SACM/CT se desprecia el acoplamiento entre el momento angular y los modos de vibración conservados y de transición. Los valores de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión a 300 K calculados por medio de los formalismos SSACM y SACM/CT fueron $1,33 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $5,31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Se observa un muy buen acuerdo entre estos valores y el obtenido experimentalmente $(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

8.3.2. Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión (k_0)

Como se describió en la Sección 3.5, en el régimen de baja presión la velocidad de recombinación es asistida por las colisiones. El efecto de las mismas es considerado en la constante de velocidad de reacción, k_0 . En el presente trabajo dicho parámetro fue determinado a partir del formalismo factorizado de Troe, $k_0 = \beta_c k_0^{sc}$ [42], [79]. La constante de velocidad de reacción en el régimen de colisiones fuertes, k_0^{cf} , está determinada por la ecuación (3.126). Como ya fue descrito en la Sección 3.4, el factor de eficiencia de las colisiones, β_c , depende de la energía media intercambiada por colisión $\langle |\Delta E| \rangle$ y puede determinarse a partir de las expresiones (3.148)-(3.150). En la Tabla 8.6 se muestran algunos de los cálculos realizados en el intervalo de temperaturas 300 - 2000 K. Para la densidad de estados y la constante de anarmonicidad se calcularon los valores $\rho_{vib}(E_0) = 2,31 \times 10^{14} (\text{kcal mol}^{-1})^{-1}$ y $F_{ana} = 1,32$. En el cálculo de Z_{LJ} se emplearon los parámetros de Lennard Jones $\sigma_{C_2Cl_4} = 0,57 \text{ nm}$, $\sigma_{Ar} = 0,35 \text{ nm}$, $\epsilon_{C_2Cl_4} = 430 \text{ K}$ y $\epsilon_{Ar} = 114 \text{ K}$, [80], [81].

TABLA 8.6: Dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de recombinación en el régimen de baja presión, k_0 . Z_{LJ} en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_0/[M]$ en $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$ y K_c en molécula cm^{-3} .

T(K)	Z_{LJ}	Q_{vib}	F_E	F_{rot}	β_c	K_c	$k_0/[M]$
300	$4,13 \times 10^{-10}$	17,29	1,06	7,46	0,24	$8,2 \times 10^{-55}$	$1,66 \times 10^{-25}$
500	$4,53 \times 10^{-10}$	205,20	1,10	5,46	0,16	$1,01 \times 10^{-21}$	$1,32 \times 10^{-26}$
1000	$5,32 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^4$	1,21	3,44	0,085	$3,92 \times 10^3$	$1,63 \times 10^{-28}$
1500	$5,93 \times 10^{-10}$	$8,9 \times 10^5$	1,35	2,58	0,055	$4,00 \times 10^{11}$	$7,95 \times 10^{-30}$
2000	$6,43 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^7$	1,51	2,09	0,039	$3,20 \times 10^{15}$	$8,10 \times 10^{-31}$

La constante de velocidad de reacción en el régimen de colisiones fuertes se expresa en función de la temperatura de la forma,

$$k_0^{sc} = [Ar] 5,4 \times 10^{-23} (T/300K)^{-7,4} \exp(-1330K/T) \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (8.11)$$

Dicha expresión fue obtenida a partir de un ajuste con una función del tipo Arrhenius de los valores calculados. La constante de equilibrio, K_c , se calculó a partir de las funciones de partición moleculares y, en el intervalo de temperaturas 300 K - 2000 K, se determinó la dependencia expresada por la ecuación (8.12)

$$K_c = 5,6 \times 10^{29} (T/300K)^{-1,9} \exp(-58000K/T) \text{molécula cm}^{-3} \quad (8.12)$$

Al incluir el efecto de las colisiones, se obtuvo para la constante de velocidad de recombinación

$$k_0 = [Ar] 2,6 \times 10^{-23} (T/300K)^{-8,7} \exp(-1560K/T) \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (8.13)$$

donde el parámetro β_c se calculó con, $\langle |\Delta E| \rangle = 100 \text{ cm}^{-1}$. Este valor resulta comparable a los hallados en la literatura para un amplio intervalo de temperaturas y grados de excitación

vibro-rotacional. En el presente trabajo se calculó la energía de disociación, E_0 , en el nivel de teoría G4, y dicho parámetro se empleó en el cálculo de k_0^{sc} y K_c . Al nivel de cálculo G4 se obtuvo $E_0 = 114 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para estimar el error de cálculo de este parámetro se realizó un estudio de los valores de las entalpías de formación de las especies CCl_2 y C_2Cl_4 reportados en la literatura. En las Tablas de NIST-JANAF [82] se hallan reportados los valores $\Delta_f H^0(\text{CCl}_2) = 56,96 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{Cl}_4) = -2,85 \text{ kcal mol}^{-1}$ y, por lo tanto, para la energía de disociación se obtiene $E_0 = 117 \text{ kcal mol}^{-1}$. En las tablas de Burcat y Ruscic [83] se hallan reportados $\Delta_f H^0(\text{CCl}_2) = 55,32 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{Cl}_4) = -5,60 \text{ kcal mol}^{-1}$, resultando $E_0 = 116 \text{ kcal mol}^{-1}$. La termoquímica de los radicales CF_2 , CCl_2 fue estudiada por Demaison et al. [84] quienes calcularon las entalpías de formación a 0 K por medio del método W2, y obtuvieron $\Delta_f H^0(\text{CCl}_2) = 54,48 \text{ kcal mol}^{-1}$. Las entalpías de formación a 0 K de los radicales CF_2 , CCl_2 y CBr_2 fueron calculadas por Sendt et al. [85] empleando el método CCSD(T)/CBS, y resultados similares a los reportados por Demaison et al. Empleando los resultados de $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{Cl}_4)$ reportados en las tablas de NIST-JANAF y Burcat et al. con los de $\Delta_f H^0(\text{CCl}_2)$ reportados por Demaison et al. se obtienen energías de disociación de $112 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $115 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, el valor de E_0 calculado en el presente trabajo posee una desviación de $\pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto de los calculados a partir de los datos reportados en la literatura para $\Delta_f H^0(\text{CCl}_2)$ y $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{Cl}_4)$. Dicha incerteza introduce una incerteza del 20 % en el cálculo de k_0^{sc} .

8.3.3. Determinación de la curva de *fall-off*

La dependencia de la constante de velocidad de reacción con la presión y la temperatura se determinó a partir de las ecuaciones (3.142), (3.146) y (3.147). Dichas ecuaciones permiten determinar la constante de velocidad de reacción, k , a partir del factor de ensanchamiento, $F(x)$. El parámetro principal en la determinación del factor de ensanchamiento es el factor de ensanchamiento central, F_{cent} . Las expresiones (3.142), (3.146) y (3.147) permiten una buena representación de curvas de *fall-off* en un amplio intervalo de valores de F_{cent} . La descripción de la determinación del parámetro F_{cent} se realizó en la Sección 3.4. La dependencia del parámetro F_{cent} de la temperatura, incluyendo el efecto de las colisiones con Ar, está dada por la ecuación (8.14),

$$F_{cent}(\text{Ar}) = \exp(-T/1800\text{K}) + 0,88[\exp(-T/170\text{K}) - \exp(-T/1800)] + \exp(-8100\text{K}/T) \quad (8.14)$$

Las expresiones mencionadas en el párrafo anterior fueron empleadas para ajustar los resultados experimentales de la Sección 8.2. Los parámetros de ajuste fueron $<|\Delta E|>$, T y k_∞ . El parámetro k_∞ se varió en $\pm 2\sigma$ respecto los valores obtenidos a partir de los diferentes funcionales empleando los formalismos SSACM y SACM/CT. Los valores teóricos son consistentes con los experimentales en el intervalo de temperatura 500-700 K y para $<|\Delta E|>$ entre 10 cm^{-1} y 250 cm^{-1} y $k_\infty = (7,2 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En la Figura 8.13 se resumen los resultados obtenidos. Puede observarse que los resultados del ajuste con $T = 300 \text{ K}$ sobrestiman significativamente los resultados experimentales. Los efectos térmicos

pueden deberse al nivel de excitación alcanzado por las moléculas de CDCl_3 durante el proceso de absorción multifotónica. Los radicales CCl_2 obtenidos en el proceso de disociación se encontrarían excitados vibro-rotacionalmente. Como los procesos de relajación vibracional son mucho más rápidos que los determinados para la cinética, los procesos de intercambio de energía vibracional y rotacional a traslacional producirían un aumento de temperatura en la región de disociación del CDCl_3 .

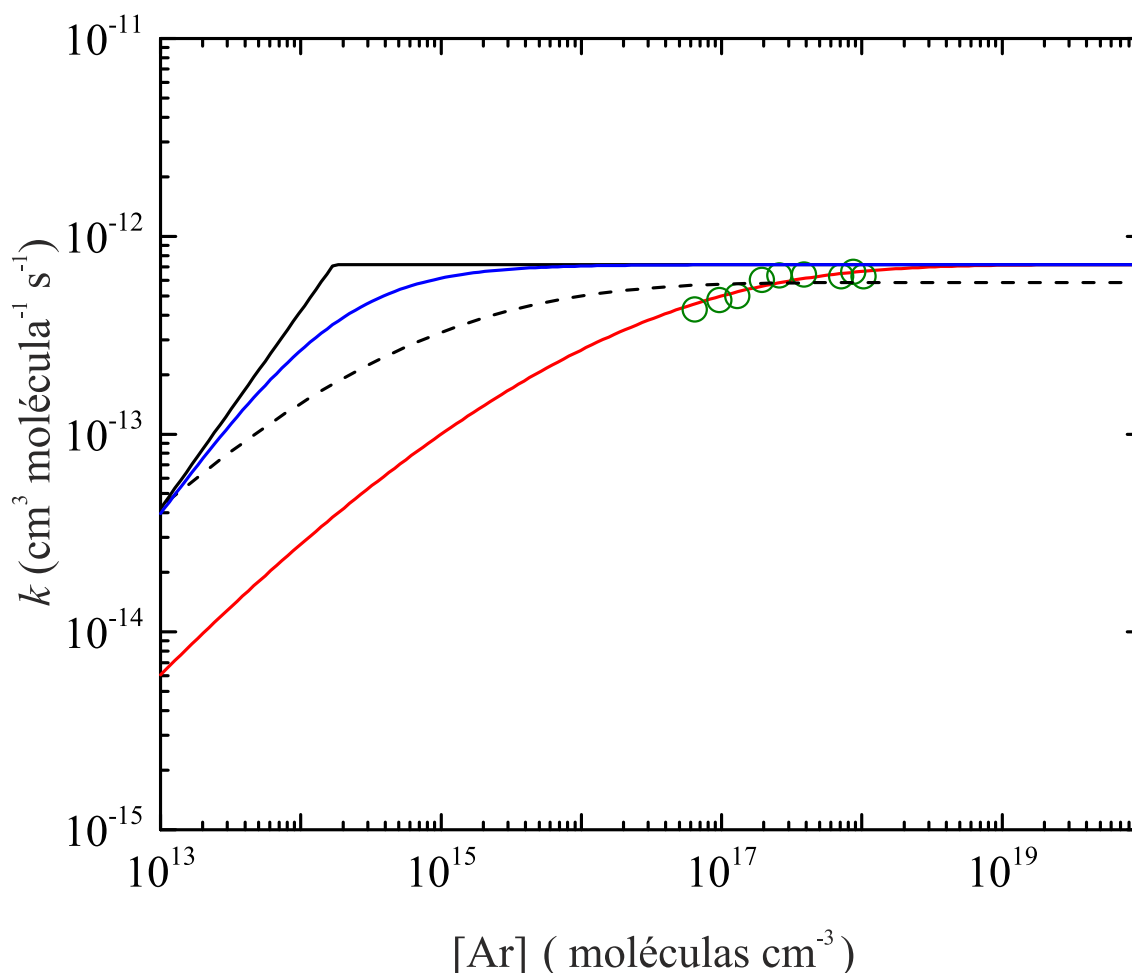


FIGURA 8.13: Curva de *fall-off* de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. Experimento, $\circ$. Ajuste con los parámetros $\langle |\Delta E| \rangle = 60 \text{ cm}^{-1}$, $T = 600 \text{ K}$ y $k_\infty = (7,2 \times 10^{-13}) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (—). Ecuación 3.142 con $F(x) = 1$, (—). Ajuste con $T = 300 \text{ K}$, (---). Extrapolación a los límites, k_0 y k_∞ (—).

8.4. Mecanismo de reacción y discusión

En las Figuras 8.14 y 8.15 se muestran el diagrama de energías para el mecanismo de la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ y las geometrías de las distintas especies, respectivamente. Al recombinarse los radicales CCl_2 se forma el complejo C_2Cl_4^* con un elevado grado de excitación vibracional. Luego, la reacción procede hacia C_2Cl_4 mediante la estabilización por colisiones, o bien, hacia la disociación en los productos $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. En ausencia de reacciones secundarias de consumo de Cl o C_2Cl_3 , como por ejemplo $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \longrightarrow$

$\text{Cl}_2 + \text{M}$ o $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$, que se espera que sean lentas, la formación de C_2Cl_4 se completa a través de la reacción $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$, cuya constante de velocidad en el límite de alta presión fue estimada como $k_\infty \approx 7,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 300 K. La reacción $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M}$ se halla en el límite de baja presión y en las condiciones de los experimentos se estima una constante de velocidad menor a la de la reacción $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. En adición, no existen reportes de la constante de velocidad de reacción entre los radicales C_2Cl_3 para formar el dímero, y es de esperar que dado el tamaño de estas especies la constante de velocidad de la reacción sea bastante menor a la estimada para la reacción $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$. El canal de eliminación de Cl, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$ fue observado por Kumaran et al. [2] en experimentos de la descomposición térmica de CHCl_3 realizados a altas temperaturas, 1282 - 1878 K [2]. En dicho trabajo se propuso como mecanismo para explicar la formación de Cl, una primera etapa de formación de C_2Cl_3 , $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$, seguida por el proceso de eliminación de Cl, $\text{C}_2\text{Cl}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}$. Bryukov et al. [86] estudiaron experimental y teóricamente este último proceso, hallando que la reacción de descomposición se produce por medio de un estado de transición que conecta las configuraciones antisimétrica y simétrica del radical C_2Cl_3 . Es de esperar que la eliminación de Cl a partir de la configuración simétrica del C_2Cl_3 se produzca sin barrera para la reacción. La reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ también fue estudiada por Won y Bozzelli [3]. En dicho trabajo estudiaron la descomposición térmica de CHCl_3 diluido en Ar. La formación de productos fue modelada a partir de un complejo mecanismo de reacciones. Realizaron cálculos QRRK de las respectivas constantes de velocidad de reacción en el límite de alta presión, en el intervalo de temperaturas 773 - 1273 K. Para la constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 emplearon el valor correspondiente para la reacción de recombinación $i\text{-C}_3\text{H}_7 + i\text{-C}_3\text{H}_7$ en el límite de alta presión, $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dicho valor resulta mayor al calculado en el mismo intervalo de temperaturas, por medio de los formalismos SACM/CT y SSACM, $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $4,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esto último podría explicar por qué Won y Bozzelli en su trabajo sobrestiman la formación de C_2Cl_4 .

En su estudio de la descomposición térmica de CHCl_3 Kumaran et al. propusieron un mecanismo de 12 reacciones para explicar la formación de Cl. En el mismo observaron que a bajas temperaturas y altas presiones el radical CCl_2 se recombina para formar principalmente C_2Cl_4 . A temperaturas entre 1200 y 1300 K observaron que los canales de recombinación de disociación y estabilización, comenzaban a competir. Cabe mencionar que a dicha temperatura los radicales poseen una energía vibracional de $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, comparables a los $3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ requeridos para la ocurrencia del canal de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$. Por otra parte, no incluyeron los mecanismos de asociación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ y $\text{CCl}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_3$. Puede verse de los cálculos del presente trabajo que a la temperatura de los experimentos de Kumaran et al. las especies C_2Cl_4 y CCl_3 principalmente se descomponen en $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{Cl}$. Por ejemplo, a $T = 1500 \text{ K}$, las constantes de equilibrio de las reacciones de disociación son $K_{eq} = 8,46 \times 10^{12} \text{ molécula}$

cm^{-3} y $K_{eq} = 1,29 \times 10^{14} \text{ molécula cm}^{-3}$, respectivamente. Respecto a la reacción de eliminación de Cl, $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$, Won y Bozzelli reportan la constante de velocidad de disociación $k_{\text{dis}} = 3,5 \times 10^{16} \exp(-86,8 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$. Los valores reportados en el presente trabajo son comparables a los que se obtienen a partir de esta expresión. No se halló en la literatura reportes del valor de la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_3$.

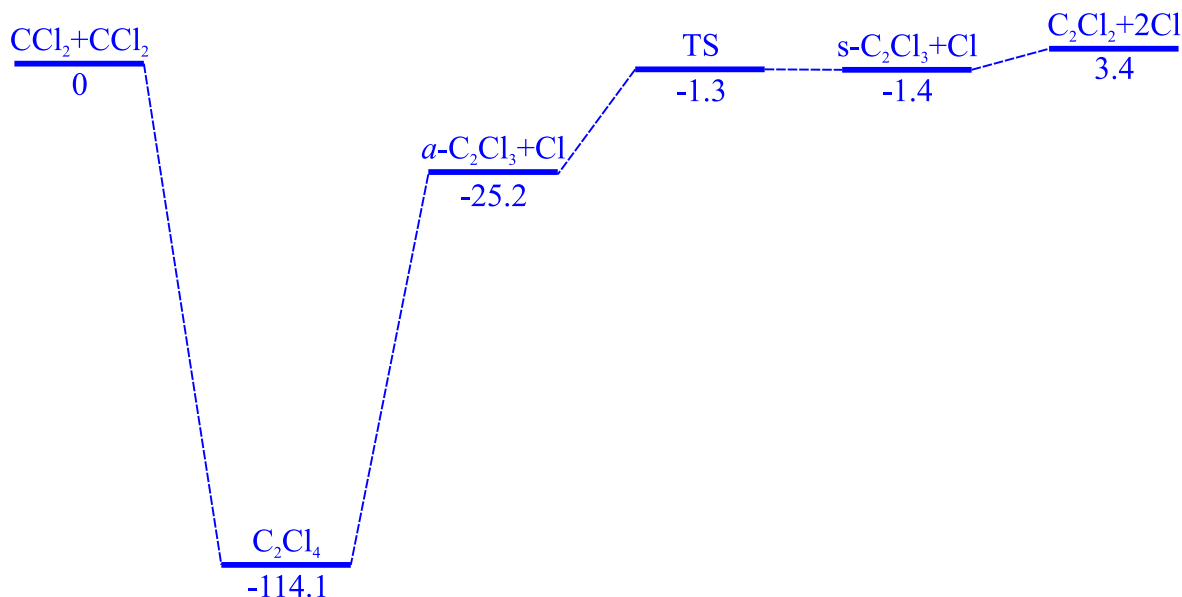


FIGURA 8.14: Energías, en kcal mol^{-1} , de las especies involucradas en el mecanismo de la reacción de recombinação entre radicales CCl_2 . Cálculos realizados empleando el modelo G4.

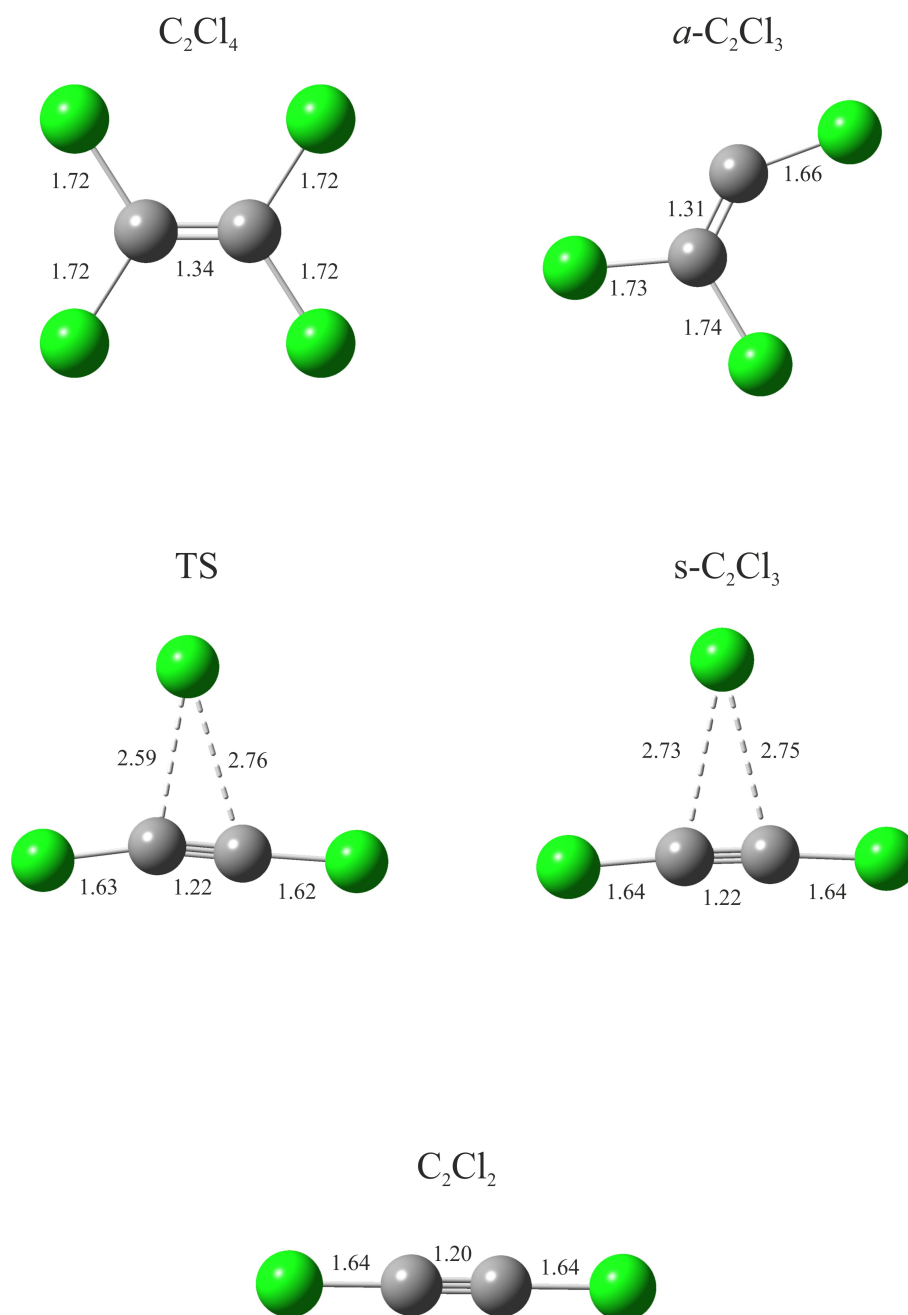


FIGURA 8.15: Geometrías moleculares de las especies intervinientes en el mecanismo de la Figura 8.14. Cálculos realizados al nivel de teoría B3LYP/6-311+g(3df).

8.5. Resumen

Se obtuvo de forma experimental la constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 . Se determinó el tiempo de vida de los mismos empleando la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser. La constante de velocidad de recombinación en el régimen de alta presión medida fue $k_\infty = (6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se realizó también un estudio de la dependencia de la constante de velocidad con la presión y la temperatura. El formalismo factorizado de Troe fue empleado para la determinación de la constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión, obteniendo $k_0 = [\text{Ar}] 2,6 \times 10^{-23} (T/300 \text{ K})^{-8,7} \exp(-1560 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En los cálculos de la constante de velocidad de recombinación en el régimen de alta presión, se emplearon los modelos SSACM y SACM/CT obteniendo $k_\infty(\text{SSACM}) = (1,7 \pm 1,0) \times 10^{-12} (T/300 \text{ K})^{0,8 \pm 0,1} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_\infty(\text{SACM/CT}) = (5,4 \pm 3,0) \times 10^{-13} (T/300 \text{ K})^{0,7 \pm 0,1} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Los resultados experimentales fueron ajustados a los calculados, empleando como parámetros de ajuste T , DE y k_∞ . Los resultados obtenidos fueron $T = 500 - 700 \text{ K}$, $-\langle |\Delta E| \rangle = 10\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ y $k_\infty = (7,2 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El valor de k_{inf} resulta consistente con el de los cálculos empleando los formalismos SSACM y SACM/CT.

Los cálculos de energía a lo largo de la coordenada de reacción muestran que la misma ocurre sin barrera, y que la molécula C_2Cl_4 se forma con un alto grado de excitación vibracional $\approx 114 \text{ kcal mol}^{-1}$. La energía del sistema $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ se halla $25,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la de los reactivos, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, la energía del enlace C-Cl en el C_2Cl_3 es de $23,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, y la energía del sistema $\text{C}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$ se halla $3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la de los reactivos. Por lo tanto, en ausencia de reacciones secundarias para las especies Cl y C_2Cl_3 alternativas a la de recombinación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$, el camino principal de reacción será el de formación de C_2Cl_4 vía la estabilización por colisiones o la recombinación entre C_2Cl_3 y Cl.

Capítulo 9

Cinética de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl} + \text{M} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{M}$

En el presente Capítulo se describen los experimentos y cálculos realizados para el estudio de la cinética de la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{HCl} + \text{M} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{M}$. En la Sección 9.1 se describe la metodología de preparación de las muestras, y las características principales del dispositivo experimental. En la Sección 9.2 se presentan los resultados experimentales obtenidos. En la Sección 9.3 se muestran los resultados de los cálculos de las constantes de velocidad de reacción en los límites de baja y alta presión, k_∞ y k_0 , respectivamente. Se emplearon diversas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad utilizadas para estimar la geometría del estado de transición de la reacción y de los reactivos. La barrera de energía de la reacción se calculó empleando los modelos G4MP2 y G4. Luego se muestran los resultados obtenidos para la dependencia de la constante de velocidad de reacción de la presión y la temperatura. Finalmente, se comparan los resultados teóricos y experimentales y se discuten en relación a resultados previos reportados en la literatura. También realizamos una discusión respecto del mecanismo de reacción sobre la base de los resultados del presente trabajo y de estudios previos.

9.1. Desarrollo Experimental

El dispositivo y la metodología experimental fueron detallados en el Capítulo 5. Se prepararon muestras de 1 Torr de CDCl_3 y presiones de HCl entre 5 y 40 Torr. Los radicales CCl_2 fueron generados a partir de la irradiación de las mismas con un láser de CO_2 TEA, sintonizado en la línea 10P(48), resonante con el modo de vibración ν_4 del CDCl_3 . Luego del proceso de disociación, $\text{CDCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{HCl}$, la cinética de reacción de los radicales CCl_2 fue estudiada mediante la técnica de fluorescencia inducida por láser. Los radicales CCl_2 fueron irradiados con la segunda armónica de un láser de Nd:YAG, ($\lambda = 532 \text{ nm}$), resonante con la transición electrónica $\text{CCl}_2[\text{A}^1\text{B}_1(0,5,0)] \leftarrow \text{CCl}_2[\text{X}^1\text{A}_1(0,0,0)]$. La fluorescencia emitida en el decaimiento radiativo de estos radicales fue detectada con un tubo fotomultiplicador. El pulso de excitación se retardó respecto del de disociación y la cinética del radical CCl_2 fue estudiada registrando la intensidad de fluorescencia para tiempos de retardo entre $1 \mu\text{s}$ y 10 ms. Los radicales CCl_2 reaccionan consigo mismo para formar C_2Cl_4 , $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$, y con HCl , dando lugar a la formación de CHCl_3 ,

$\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. Luego, realizando un ajuste de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo se obtuvieron las velocidades de reacción de recombinación con CCl_2 y HCl , k y k_{HCl} , respectivamente. Para cada presión de HCl se hicieron repeticiones de los experimentos de cinética de forma de realizar una estadística de las velocidades de reacción medidas. Se caracterizó la velocidad de reacción en función de la presión de HCl , y se obtuvieron las respectivas constantes de velocidad. Las presiones de CDCl_3 , CHCl_3 y C_2Cl_4 fueron determinadas por espectrometría IR, lo que permitió calcular la fracción de moléculas de CDCl_3 disociadas y de CHCl_3 y C_2Cl_4 formadas por pulso. A fin de describir la competencia entre las reacciones de consumo de CCl_2 , se estudió también la variación con la presión de HCl de la relación entre cloroformo hidrogenado formado y cloroformo deuterado disociado.

9.2. Resultados

A partir de espectrometría IR se determinó que los productos mayoritarios de la DMFIR de CDCl_3 en mezclas con HCl son CHCl_3 y C_2Cl_4 . En la Figura 9.1 se muestra el espectro IR previo y posterior a la irradiación de una muestra con 40 Torr de HCl . Luego de irradiar con 6500 pulsos se observa una disminución en la absorbancia en las bandas correspondientes al CDCl_3 , y un aumento en la banda de absorción del CHCl_3 . En la Figura 9.2 se muestra la fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de HCl . Del ajuste con la expresión (6.6) se obtuvo la fracción de moléculas de CDCl_3 disociadas por pulso.

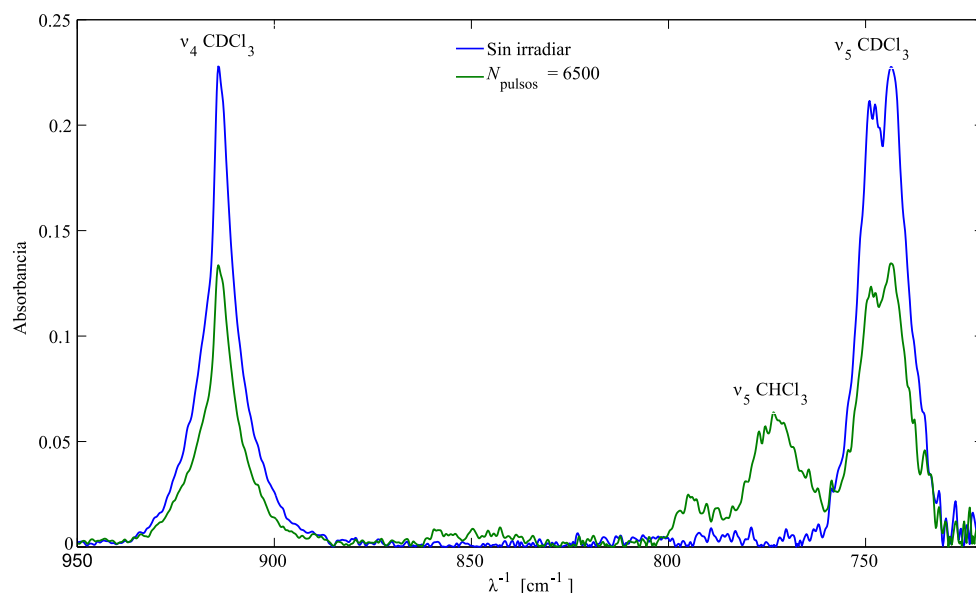


FIGURA 9.1: Espectro IR de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 40 Torr de HCl . Muestra sin irradiar (Azul). Muestra irradiada con 6500 pulsos (Verde).

Puede observarse en la Figura 9.3 que la fracción global de moléculas disociadas por pulso disminuye al aumentar la presión de HCl, debido a la relajación por colisiones de las moléculas de CDCl_3 excitadas por el láser de CO_2 .

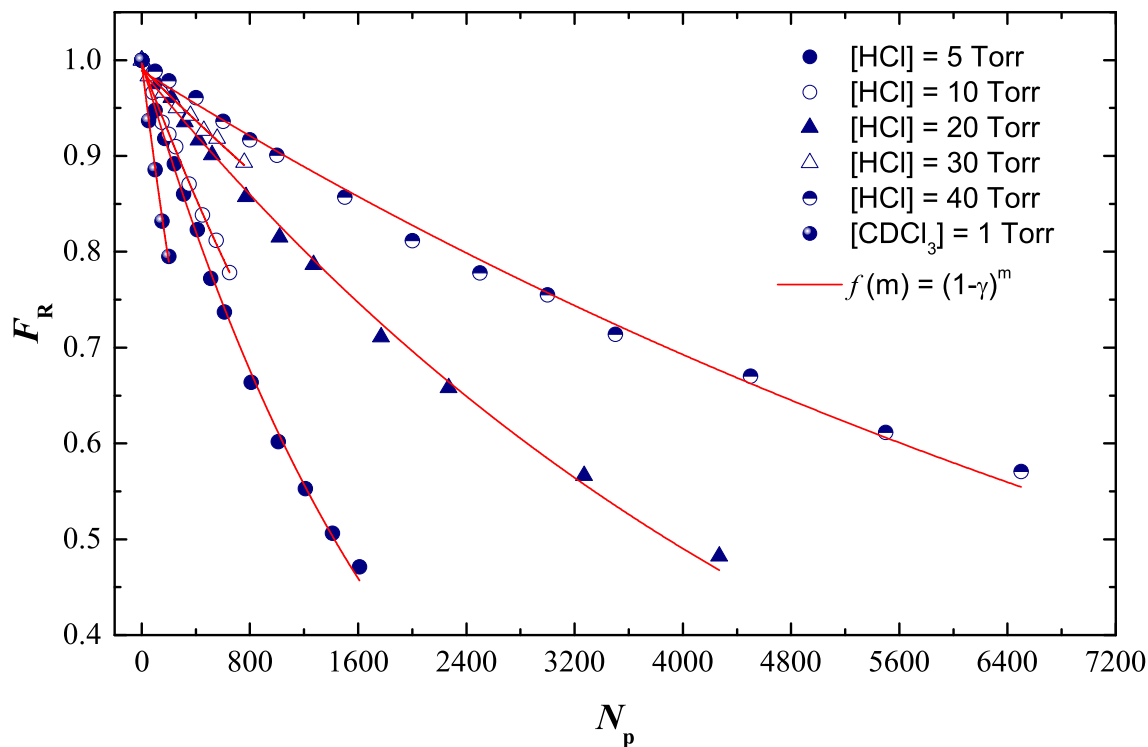
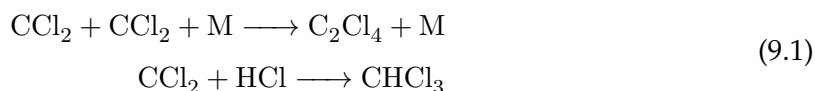


FIGURA 9.2: Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de HCl.

Se determinó el tiempo de vida de los radicales CCl_2 en mezclas con 5, 10, 20, 30 y 40 Torr de HCl. En la Figura 9.4 se muestra la intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo para los experimentos realizados en mezclas con 30 Torr de Ar y 30 Torr de HCl.

Puede observarse que la intensidad de fluorescencia disminuye de manera más rápida en el caso de la mezcla con 30 Torr de HCl. Consistentemente con las observaciones realizadas por espectrometría IR, en este caso, el mecanismo de reacción de los radicales está dado por la ecuación (9.1),



En el caso de las mezclas con Ar, la única reacción posible es la recombinación entre radicales, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$, mientras que en las mezclas con HCl, además de dicha reacción, debe incluirse en el mecanismo la reacción de recombinación con HCl, $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$ (ecuación (9.1)). Luego, en condiciones equivalentes de presión total la cinética de reacción de los radicales CCl_2 será más rápida en el caso de las mezclas con HCl.

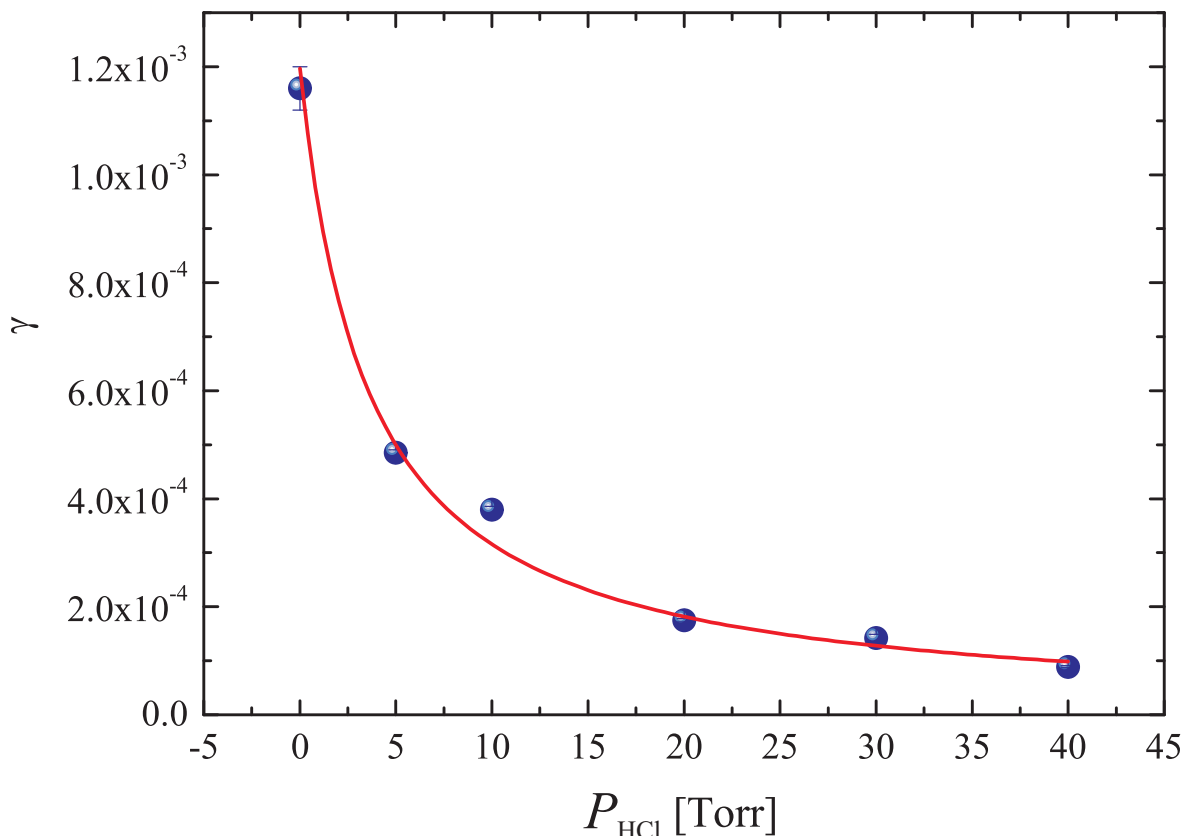


FIGURA 9.3: Fracción global de moléculas disociadas por pulso en función de la presión de HCl.

La cinética de los radicales CCl_2 estará dada por la ecuación (9.2), donde $k = k_{\text{HCl}} [\text{HCl}]$, es la velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$. De la resolución de la misma se obtiene la dependencia del tiempo de la concentración de radicales detallada en la ecuación (9.3),

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]^2 - k_{\text{HCl}} [\text{CCl}_2] [\text{HCl}] \quad (9.2)$$

$$[\text{CCl}_2](t) = \frac{k [\text{CCl}_2]}{\exp(kt) (k + 2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]_0) - 2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]_0} \quad (9.3)$$

donde $[\text{CCl}_2]_0$ es la concentración inicial de radicales. Como se describió en el Capítulo 6, las condiciones de irradiación aseguran la disociación completa de las moléculas de CDCl_3 en el volumen de observación de la fluorescencia. Por lo tanto, en todos los experimentos se consideró $[\text{CCl}_2]_0 = 1$ Torr. Dado que la intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de radicales, la señal de fluorescencia registrada puede escribirse como

$$S_{\text{fluo}} = \kappa_i [\text{CCl}_2] + S_{\text{fondo}} \quad (9.4)$$

donde κ_i es una constante que depende de parámetros instrumentales y de colección de fluorescencia del sistema de detección. En la Figura 9.5 se muestra la intensidad de fluorescencia en función del tiempo para las distintas presiones de HCl. Puede verse que al aumentar la presión de HCl, el tiempo de vida de los radicales disminuye, o equivalentemente la

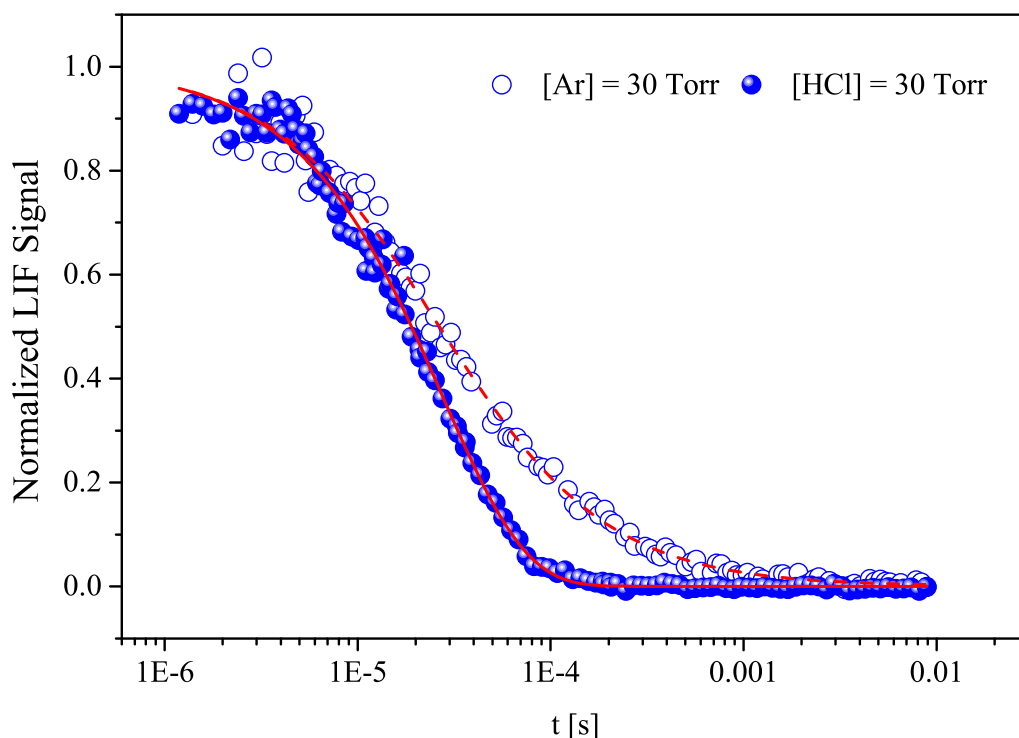


FIGURA 9.4: Intensidad de fluorescencia en función del tiempo para mezclas con 30 Torr de Ar y 30 Torr de HCl, respectivamente.

cinética de reacción es más rápida.

En las muestras de CDCl_3 con Ar la intensidad de fluorescencia en función del tiempo puede ser descrita solo por una función hiperbólica, consistente con una reacción de segundo orden dada por la recombinación entre radicales. A presiones de HCl altas, el decaimiento en de la señal de fluorescencia puede ser descrito principalmente por una función exponencial, como una reacción de primer orden. Para presiones de HCl intermedias, se tuvieron en cuenta ambas reacciones del mecanismo de la ecuación (9.1). En el ajuste de las señales de fluorescencia empleando las expresiones (9.3) y (9.4), los parámetros de ajuste fueron k y k_{CCl_2} . En la Figura 9.6 se muestran las velocidades de las reacciones de recombinación entre radicales CCl_2 y de radicales CCl_2 con HCl en función de la presión de HCl.

Para la constante de velocidad de reacción de recombinación entre radicales CCl_2 se obtuvo $(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resultando comparable al valor obtenido en los experimentos con Ar descritos en el Capítulo 8. Del ajuste lineal de la velocidad de reacción con HCl en función de la presión de HCl, se obtuvo la constante de velocidad, $k_{\text{HCl}} = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Won et al. [3] en su estudio de la descomposición térmica de CHCl_3 si bien no reportan datos sobre la cinética de la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$, encuentran que el canal principal de descomposición es el de eliminación de HCl, con una energía de activación de 56 kcal mol^{-1} . Entre los productos mayoritarios hallan HCl y C_2Cl_4 . Realizan

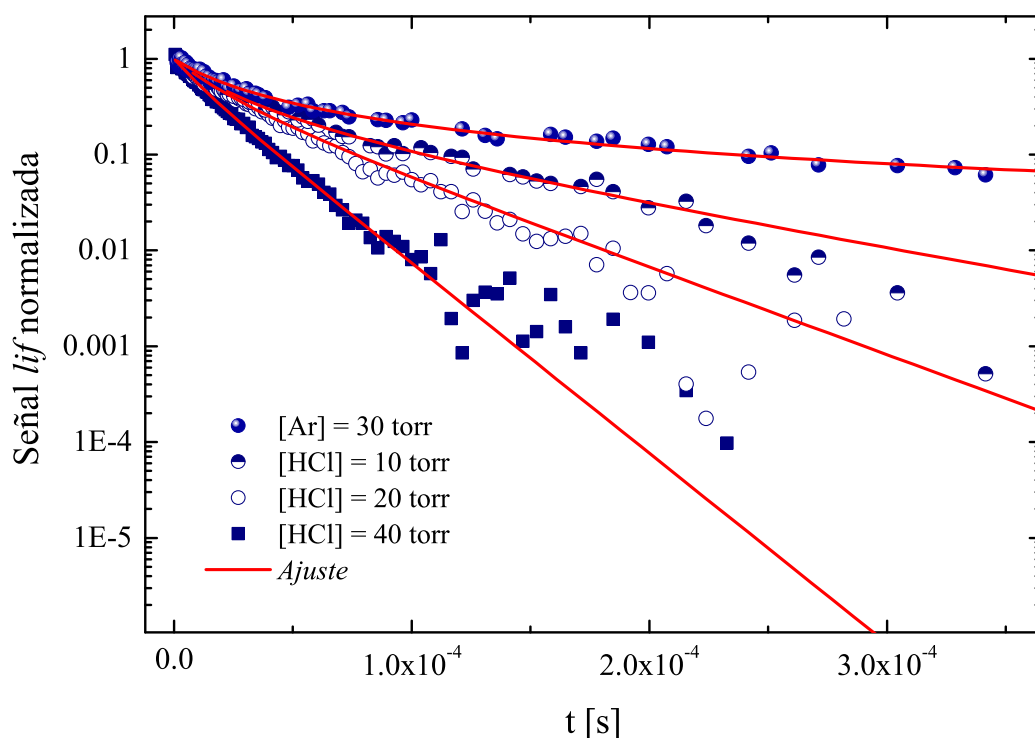


FIGURA 9.5: Intensidad de fluorescencia en función del tiempo para las presiones de HCl = 10, 20 y 40 Torr. También se muestran los resultados obtenidos para una mezcla de CDCl_3 con 30 Torr de Ar.

cálculos de la velocidad de descomposición de CHCl_3 considerando un estado de transición. En un trabajo posterior, Zhu et al. [4] estudiaron la descomposición térmica de CHCl_3 en presencia de Cl_2 en el intervalo de temperaturas 573 K - 635 K y, al igual que en la referencia [3], reportan como principal mecanismo de descomposición la eliminación de HCl. Obtienen para la energía de activación un valor de aproximadamente 57 kcal mol^{-1} y un valor de barrera de recombinación de aproximadamente $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Kumaran et al. [2] estudiaron la velocidad de la descomposición térmica de CHCl_3 diluido en Kr. El único mecanismo que proponen para la descomposición de CHCl_3 es el de eliminación de CCl_2 y HCl. Encuentran que los resultados experimentales son compatibles con los del modelo que propusieron para un valor de la energía de activación de 56 kcal mol^{-1} , y reportan para la barrera de la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ un valor de $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dicho valor presenta una gran discrepancia con el reportado por Zhu et al. Si bien en ambos trabajos se encuentran valores similares para la energía de activación de la reacción de descomposición, las dos estimaciones difieren en el cálculo de la entalpía de la reacción.

Schug et al. [87] estudiaron la descomposición térmica de distintos metanos halocarbonados: $\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HCl}$, $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$ y $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{HCl}$. Determinaron la dependencia de la presión y la temperatura de las respectivas constantes de velocidad y no reportan resultados referentes a la cinética de las reacciones de recombinación. Kumaran et al. en la referencia [88] estudiaron la descomposición térmica de CF_2HCl , y para la

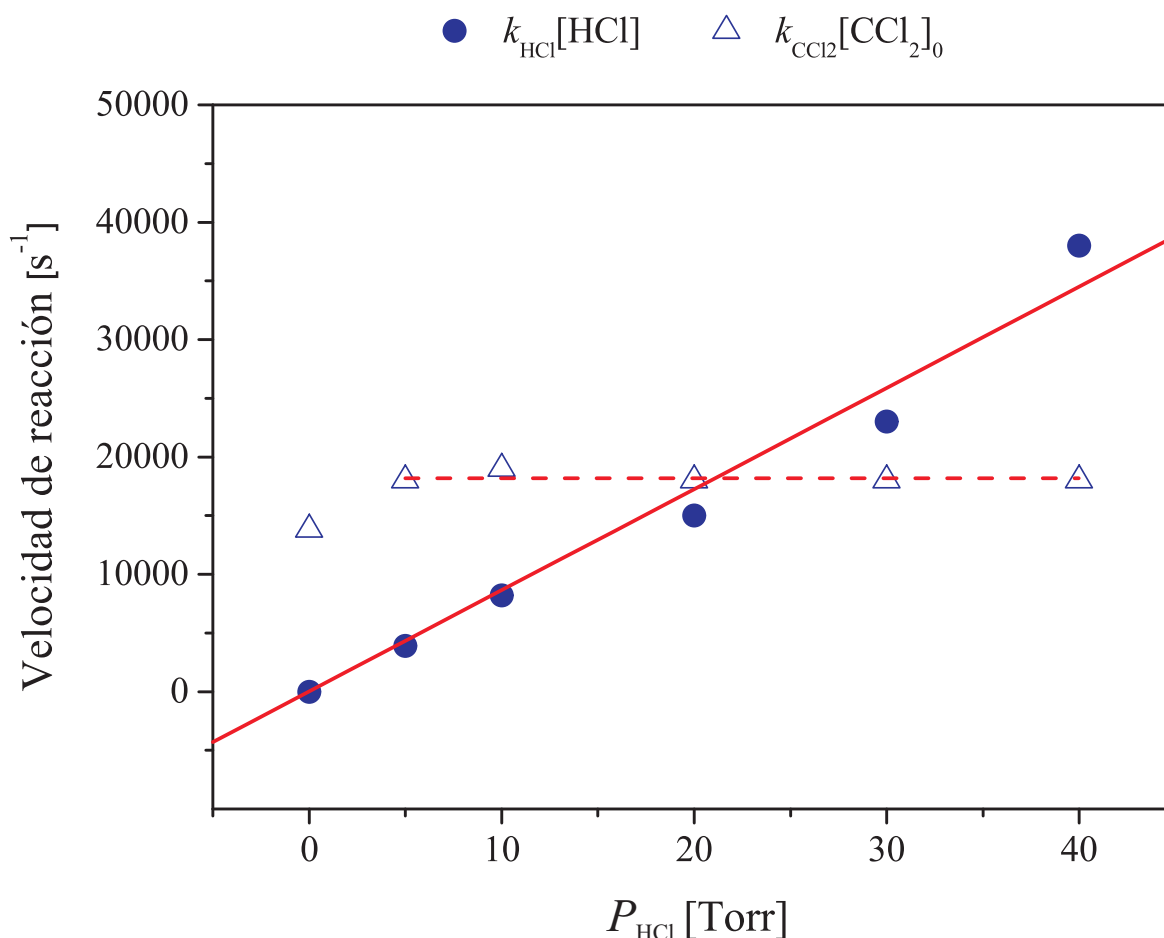


FIGURA 9.6: Velocidad de reacción de recombinación entre radicales CCl_2 , $k_{\text{CCl}_2}[\text{CCl}_2]_0$, y con HCl , $k_{\text{HCl}}[\text{HCl}]$, en función de la presión de HCl .

reacción de recombinación $\text{CF}_2 + \text{HCl}$ reportan una constante de velocidad en el intervalo 10^{-13} - $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para temperaturas variando entre 1100 K y 1700 K. Estimaron para la barrera de la reacción un valor de $2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, consistente con el valor hallado para la energía de activación y la entalpía de la reacción de descomposición. En un trabajo previo Melnikovich et al. [89] reportan para la misma reacción y en el intervalo de temperaturas 433 K - 523 K un valor para la constante de velocidad en el intervalo 10^{-18} - $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finalmente, en la referencia [90] Kushina et al. estudiaron la cinética de la reacción $\text{CClF} + \text{HCl}$ en el intervalo de temperaturas 823 K-943 K, hallando para la constante de velocidad un valor entre $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. No se hallaron en la literatura reportes previos de la constante de velocidad de reacción del radical CCl_2 con HCl . El valor obtenido en el presente trabajo muestra que la cinética correspondiente al radical CCl_2 es más rápida que la de los radicales fluorados.

En la Sección 9.3 se muestran los cálculos de la geometría y propiedades termodinámicas del estado de transición de la reacción. Se realizan los cálculos de las constantes de velocidad en los regímenes de baja y alta presión. Dichos resultados son comparados con los experimentales. La medición directa de la constante de velocidad de recombinación realizada permite corroborar de manera directa el cálculo de la barrera del presente trabajo,

logrando asimismo la interpretación y comparación con resultados previos hallados en la literatura. Asimismo, el cálculo de la constante de velocidad en un amplio intervalo de presiones y temperaturas permite inferir la implicancia de efectos térmicos y de estabilización en los experimentos realizados, y caracterizar, de esta manera, el régimen de trabajo de los mismos.

9.3. Cálculos

Los experimentos fueron complementados con estudios teóricos de la cinética de reacción del radical CCl_2 con HCl . La constante de velocidad en el límite de alta presión se determinó mediante la teoría del estado de transición complementada con cálculos ab initio. Se calculó la constante de velocidad de la reacción en el límite de baja presión empleando el formalismo de Troe [27]. Luego, la dependencia de la presión y la temperatura fue determinada interpolando entre estos dos límites con expresiones empíricas. En la Sección 9.3.1 se realiza una descripción de la geometría y las propiedades termodinámicas del estado de transición. Se presentan los resultados obtenidos realizando los cálculos con diferentes teorías del funcional de la densidad. En las Secciones 9.3.2 y 9.3.3 se muestran los resultados obtenidos para la constante de velocidad en los regímenes de alta y baja presión, k_∞ y k_0 , respectivamente y en la Sección 9.3.4, se presentan los cálculos de la dependencia de dicha constante de la presión y la temperatura. En la Sección 9.3.5 se discuten los resultados obtenidos y se describe el mecanismo de reacción.

9.3.1. Geometría y propiedades termodinámicas del estado de transición

Se realizaron cálculos de la geometría del estado de transición empleando diferentes teorías del funcional de la densidad. En la Figura 9.7 se muestra un esquema del mismo. En la Tabla 9.1 se muestran los parámetros moleculares obtenidos con los funcionales B3LYP, BMK, M06-2X y M05-2X. Como se describe en la Figura 9.7 por ϕ se denota al ángulo que conforman los átomos C, H y Cl_c , y para el mismo se obtiene un valor en el intervalo 10° - 20° , por θ se define al ángulo que conforman los átomos Cl_a , C y Cl_b , y los cálculos dan resultados en el intervalo 114° - 116° . Para el enlace r_{ccl_a} se obtiene un valor entre $1,65 \text{ \AA}$ y $1,7 \text{ \AA}$. El enlace C-H posee un valor mínimo de $1,31 \text{ \AA}$ y un valor máximo de $1,42 \text{ \AA}$. La longitud del enlace C- Cl_c se encuentra en el intervalo $2,72 \text{ \AA}$ - $2,84 \text{ \AA}$. Las frecuencias de vibración de los diferentes modos y las constantes rotacionales se muestran en la Tabla 9.2. La barrera de energía de la reacción se calculó empleando las geometrías de las especies CCl_2 , HCl , CHCl_3 y el estado de transición optimizadas por medio de los diferentes funcionales de la densidad y se realizaron cálculos de energía de punto fijo empleando los métodos ab initio, G4MP2 y G4. En la Tabla 9.3 se muestran los valores de la barrera de la reacción calculados partir de la teoría del funcional de la densidad. Y en la Tabla 9.4 los valores calculados para la entalpía de la reacción de disociación $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y para la barrera de la reacción de asociación utilizando los métodos G4MP2 y G4.

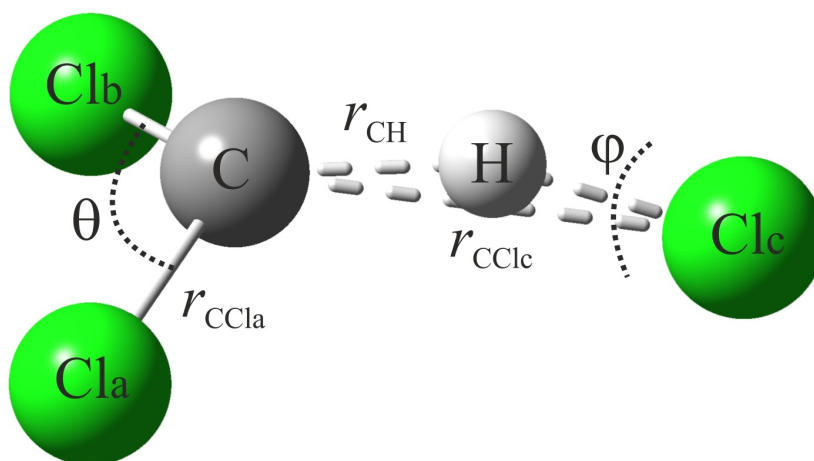


FIGURA 9.7: Geometría del estado de transición de la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. θ es el ángulo conformado por Cl_aCCl_c y ϕ por CHCl_c . La longitud del enlace C-Cl_a es r_{CCl_a} , la del enlace C-H r_{CH} y la del enlace C-Cl_c , r_{CCl_c} .

TABLA 9.1: Longitudes de enlace (en Å) y ángulos (en grados) del estado de transición.

Nivel de teoría	r_{CCl_a}	r_{CH}	r_{CCl_c}	θ	ϕ
B3LYP	1,69	1,42	2,84	114,47	10,77
BMK	1,70	1,36	2,78	114,22	15,18
M06-2X	1,67	1,31	2,72	115,61	19,10
M05-2X	1,66	1,37	2,77	115,14	15,90
P2PLYP	1,68	1,38	2,80	114,77	12,85
mPW2PLYP	1,67	1,37	2,79	115,00	13,41

Pudo corroborarse a partir del cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) que el estado de transición hallado se corresponde con el de la reacción en $\text{CCl}_2^+ \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. La reacción ocurre aproximadamente como una reacción de asociación simple, con una orientación del HCl y el radical CCl_2 aproximadamente colineal. Inicialmente el hidrógeno del HCl se asocia con el carbono del radical CCl_2 , y finalmente la ruptura del enlace H-Cl, y la formación de los enlaces C-H y C-Cl_c, lleva a la barrera de la reacción calculada. Por medio de la formulación del funcional de la densidad se obtienen valores de ΔE_0 negativos, excepto para los funcionales M06-HF y BH&HLYP, para los cuales se obtiene una barrera de reacción de 1,4 kcal mol⁻¹ y 0,8 kcal mol⁻¹, respectivamente. En particular al analizar las geometrías del estado de transición obtenidas por medio de dichos funcionales, las mismas difieren significativamente de las obtenidas por medio de los demás funcionales. Para el enlace C-H se obtienen longitudes de 1,28 Å y 1,31 Å, que resultan menores al valor medio hallado para dicho parámetro, y para el ángulo de enlace $\angle \text{C-H-Cl}_c$ se obtienen valores elevados de 24° y 14°, respectivamente. Para dichos funcionales se obtienen frecuencias de los modos de vibración asociados a la coordenada de reacción de -803 cm⁻¹ (BH&HLYP)

TABLA 9.2: Frecuencias de vibración y constantes rotacionales del estado de transición, calculadas por medio de la teoría del funcional de la densidad y empleando la base 6-311++G(3df,3pd).

Nivel de teoría	Frecuencias [cm^{-1}]	A [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]
B3LYP	-491, 69, 142 345, 641, 768 848, 1050, 1062	0,118	0,055	0,038
BMK	-458, 82, 145 347, 733, 801 896, 1108, 1199	0,116	0,058	0,039
M06-2X	-633, 88, 151, 347, 620, 785 922, 1163, 1320	0,118	0,061	0,041
M05-2X	-1097, 62, 112 344, 519, 804 923, 1076, 1198	0,120	0,059	0,040
P2PLYP	-602, 72, 141, 348, 600, 781 881, 1091, 1127	0,118	0,057	0,039
mPW2PLYP	-643, 73, 137 350, 589, 788 895, 1112, 1157	0,119	0,057	0,039

y -970 cm^{-1} (M06-HF), que resultan de las más elevadas en comparación con todos los funcionales. De la Tabla 9.4 puede observarse que los métodos G4MP2 y G4 empleando las geometrías optimizadas a partir de los modelos DFT, corrigen los resultados obtenidos por medio de la teoría del funcional de la densidad. Como se describió en la Sección 2.5 dichos métodos son métodos compuestos, donde se realiza un cálculo CCSD(T) con una base pequeña 6-31G(d), y luego se suman términos de corrección al nivel MP2 (G4MP2) y MP4 (G4), donde se incluye el efecto de las funciones difusas y de polarización.

Los valores medios de la barrera de energía obtenidos con los métodos G4 y G4MP2 son, $0,67 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $1,24 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados son consistentes dentro del error de la teoría que se estima en $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambos métodos. En particular se ha comprobado que dichos métodos son eficientes en la determinación de la barrera de energía de reacciones de transferencia de H [91]. Observamos que las barreras de energía obtenidas por medio del método G4MP2 son mayores a las calculadas a partir del formalismo G4 en aproximadamente $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ambos métodos realizan cálculos de energía al nivel CCSD(T)/6-31g(d), y la diferencia entre ellos se debe al tratamiento del término de corrección al nivel MP2 en el método G4MP2, y al nivel MP4 en el método G4. En la Figura 9.8 se muestra la barrera de la reacción calculada al nivel G4MP2 en función de la calculada por el modelo G4, donde puede observarse dicho corrimiento, que resulta independiente del funcional empleado en la optimización de las respectivas geometrías.

TABLA 9.3: Barreras de energía de la reacción de asociación en kcal mol⁻¹ calculada por medio de diferentes modelos del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	ΔE_0	Nivel de teoría	ΔE_0
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-2,9	BH&HLYP/6-311++G(3df,3pd)	0,8
BMK/6-311++G(3df,3pd)	-0,9	APFD/6-311++G(3df,3pd)	-6,0
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	-1,3	B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	-4,0
M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	-2,0	mPW3PBE/6-311++G(3df,3pd)	-4,9
B2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	-2,6	B1LYP/6-311++G(3df,3pd)	-1,8
mPW2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	-2,7	LC-wPBE/6-311++G(3df,3pd)	-0,1
M06-HF/6-311++G(3df,3pd)	1,4	CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-1,7
X3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-3,3	TPSSH/6-311++G(3df,3pd)	-4,4
PBE1PBE/6-311++G(3df,3pd)	-5,0	M06/6-311++G(3df,3pd)	-2,8
B97-1/6-311++G(3df,3pd)	-4,1	PBELYP/6-311++G(3df,3pd)	-5,7
B98/6-311++G(3df,3pd)	-3,7	PBEPBE/6-311++G(3df,3pd)	-5,0
mPW1PW91/6-311++G(3df,3pd)	-4,3	mPW1PBE/6-311++G(3df,3pd)	-4,4
PBEh1PBE/6-311++G(3df,3pd)	-5,0	APF/6-311++G(3df,3pd)	-4,6
B3P86/6-311++G(3df,3pd)	-5,1	B97-2/6-311++G(3df,3pd)	-2,9

TABLA 9.4: Barreras de energía de la reacción de asociación y entalpías de disociación en kcal mol⁻¹ calculadas utilizando diferentes niveles de teoría.

Nivel de teoría	Barrera de reacción	ΔH_R^o
G4MP2/ /B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,00	53,89
G4MP2/ /BMK/6-311++G(3df,3pd)	1,52	53,76
G4MP2/ /M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	1,42	53,96
G4MP2/ /M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	1,05	53,98
G4MP2/ /B2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	1,16	54,18
G4MP2/ /mPW2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	1,26	53,90
G4/ /B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,42	55,20
G4/ /BMK/6-311++G(3df,3pd)	0,95	55,13
G4/ /M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	0,85	55,25
G4/ /M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	0,50	55,25
G4/ /B2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	0,61	55,46
G4/ /mPW2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	0,70	55,18

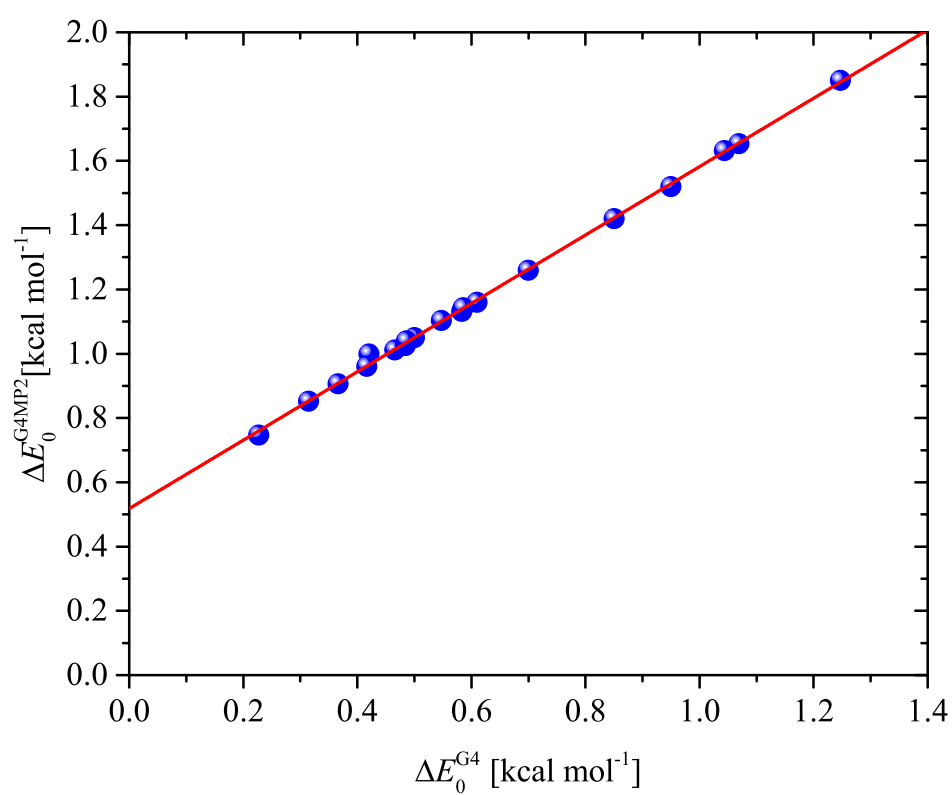


FIGURA 9.8: ΔE_0 calculado por medio del método G4(MP2) en función del calculado a partir del método G4.

Los parámetros termodinámicos descriptos en la presente sección fueron empleados en el cálculo de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión k_∞ . Dichos cálculos se describen en la Sección 9.3.2.

9.3.2. Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión (k_∞)

En la Sección 3.7 se describió la teoría del estado de transición, donde la constante de velocidad en el límite de alta presión se expresó de la forma,

$$k = \frac{(RT)^2}{h} \frac{1}{p^\theta} \frac{\bar{q}_{C^\ddagger, m}^\theta}{q_{A, m}^\theta q_{B, m}^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (9.5)$$

siendo ΔE_0 la barrera de energía de la reacción, $\bar{q}_{C^\ddagger, m}^\theta$ la función de partición del estado de transición, $C^\ddagger = \text{CHCl}_3^\ddagger$, y $q_{A, m}^\theta$ y $q_{B, m}^\theta$ las funciones de partición de los reactivos, $A = \text{HCl}$ y $B = \text{CCl}_2$, respectivamente. En la Tabla 9.5 se muestran los resultados de los cálculos de las constantes de velocidad de asociación y disociación, k_∞ , k_{dis} , y de la constante de equilibrio de la reacción, K_{eq} , a 300 K. Los resultados corresponden a los niveles de teoría detallados en la Tabla 9.3. Los valores de la barrera de reacción calculados con el método G4 resultan menores que los calculados con el G4MP2. Por lo tanto, con el método G4, los valores de la constante de velocidad de asociación en el límite de alta presión son sistemáticamente mayores. El valor medio de la constante de velocidad de asociación en el límite de alta presión obtenido con el método G4 es $1.28 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y el correspondiente al método G4MP2, $5.01 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los cálculos realizados con el método G4 sobrestiman al experimental en un factor 5 en tanto que los obtenidos con el G4MP2, lo duplican. La precisión de los métodos G4 y G4MP2 en el cálculo de propiedades termodinámicas puede estimarse en $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, y, a 300 K, el error teórico en el cálculo de las constantes de velocidad puede estimarse en un factor 5, por lo tanto, dentro del error teórico los resultados obtenidos son compatibles con el del experimento. Los resultados más exactos son los que se obtienen con los métodos G4MP2 y empleando las geometrías calculadas con los niveles de teoría BMK/6-311++G(3df,3pd) y M06-2X/6-311++G(3df,3pd). Los resultados obtenidos con estos métodos difieren del experimental en un factor 0,83 y 0,95, respectivamente. Los valores obtenidos con los demás métodos son sistemáticamente superiores al experimental. La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción calculada al nivel de cálculo G4 y G4(MP2) estará dada por las expresiones,

$$k_\infty(\text{G4(MP2)}) = (4,5 \pm 2,1) \times 10^{-14} (T/300\text{K})^{2,20 \pm 0,08} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (9.6)$$

$$k_\infty(\text{G4//DFT}) = (9,5 \pm 4,3) \times 10^{-14} (T/300\text{K})^{1,84 \pm 0,07} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (9.7)$$

$$(9.8)$$

Mediante cálculos IRC pudo corroborarse que el estado de transición hallado conecta los estados CHCl_3 y $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$. Los cálculos de las geometrías moleculares a lo largo de

TABLA 9.5: Constante de velocidad de disociación, k_{dis} , en s^{-1} . Constante de velocidad de recombinación k_{∞} , en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Constante de equilibrio de la reacción, K_{eq} , en molécula cm^{-3} .

Nivel de teoría	k_{dis}	k_{∞}	K_{eq}
G4MP2//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	$1,32 \times 10^{-26}$	$6,91 \times 10^{-14}$	$1,90 \times 10^{-13}$
G4MP2//BMK/6-311++G(3df,3pd)	$4,59 \times 10^{-27}$	$2,25 \times 10^{-14}$	$2,04 \times 10^{-13}$
G4MP2//M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	$4,99 \times 10^{-27}$	$2,57 \times 10^{-14}$	$1,94 \times 10^{-13}$
G4MP2//M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	$1,70 \times 10^{-26}$	$8,71 \times 10^{-14}$	$1,95 \times 10^{-13}$
G4MP2//B2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	$1,01 \times 10^{-26}$	$5,19 \times 10^{-14}$	$1,95 \times 10^{-13}$
G4MP2//mPW2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	$8,68 \times 10^{-27}$	$4,45 \times 10^{-14}$	$1,95 \times 10^{-13}$
G4//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	$6,52 \times 10^{-27}$	$1,82 \times 10^{-13}$	$3,58 \times 10^{-14}$
G4//BMK/6-311++G(3df,3pd)	$2,24 \times 10^{-27}$	$5,93 \times 10^{-14}$	$3,77 \times 10^{-14}$
G4//M06-2X/6-311++G(3df,3pd)	$2,43 \times 10^{-27}$	$6,67 \times 10^{-14}$	$3,65 \times 10^{-14}$
G4//M05-2X/6-311++G(3df,3pd)	$8,00 \times 10^{-27}$	$2,18 \times 10^{-13}$	$3,66 \times 10^{-14}$
G4/B2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	$4,76 \times 10^{-27}$	$1,30 \times 10^{-13}$	$3,66 \times 10^{-14}$
G4//mPW2PLYP/6-311++G(3df,3pd)	$4,16 \times 10^{-27}$	$1,13 \times 10^{-13}$	$3,67 \times 10^{-14}$

la coordenada de reacción muestran que la reacción de asociación ocurre principalmente a través de una asociación simple entre el átomo de hidrógeno del HCl y el átomo de carbono del radical CCl_2 . Dicho mecanismo puede explicar el bajo valor obtenido para la barrera de la reacción.

Dentro del error teórico, los resultados obtenidos con los métodos G4 y G4MP2 son comparables. La diferencia entre ellos podría deberse a que en el método G4MP2 la correlación electrónica se calcula solo en la capa de valencia. Los valores de energía de disociación calculados en el presente trabajo para la reacción de disociación son comparables a los reportados en los trabajos de Kumaran et al. [2] y Zhu et al. [4]. Sin embargo, las discrepancias halladas en los valores de barrera de energía se deben a diferencias en los valores de entalpía de disociación, ΔH_0° , reportados. En la referencia [2] reportan $E_0 = 57,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_0^\circ = 56,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, y por lo tanto para la barrera de la reacción de asociación estiman $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la referencia [4] reportan $E_0 = 56 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_0^\circ = 52,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y luego, un valor para la barrera de reacción de asociación de $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Los resultados reportados en el presente trabajo, y calculados por medio de los métodos más precisos de química cuántica, son consistentes con los de Zhu et al.

En la Sección 9.3.3 se detallan los cálculos de la constante de velocidad de reacción de asociación en el límite de baja presión. Y en la Sección 9.3.4 se describe la dependencia de la presión y la temperatura de la misma, de forma de caracterizar posibles efectos de estabilización por colisiones en los resultados experimentales.

9.3.3. Determinación de la constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión (k_0)

La constante de velocidad de reacción en el límite de baja presión, k_0 , fue determinada a partir del formalismo simplificado de Troe desarrollado en la Sección 3.5. En el cálculo

de k_0 se emplearon las ecuaciones 3.125 y 3.126. Los parámetros del potencial de Lennard-Jones utilizados para el cálculo de la frecuencia de colisiones, Z_{LJ} , fueron, $\epsilon_{hcl} = 360$ K, $\sigma_{hcl} = 3,305$ Å, $\epsilon_{chcl3} = 327$ K, $\sigma_{chcl3} = 5,43$ Å. Se calcularon las frecuencias de los modos de vibración y las constantes rotacionales al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd). En la Tabla 9.6 se muestran los valores de los parámetros empleados para el cálculo así como los de k_0 a diferentes temperaturas. El valor de $E_0 = 55$ kcal mol⁻¹ se calculó con el método G4. La densidad de estados vibracionales en el umbral de disociación se calculó utilizando la fórmula de Whitten-Rabinovitch, ecuación (3.129), resultando $\rho_{vib}(E_0) = 2,03 \times 10^7$ (kcal mol⁻¹)⁻¹. Para el factor de corrección por anarmonicidad se empleó $F_{ana} = 1$, correspondiente a una reacción con barrera. En el cálculo del parámetro de eficiencia de las colisiones se empleó, al igual que en el cálculo de las colisiones con Ar, $\langle |\Delta E| \rangle = 100$ cm⁻¹.

TABLA 9.6: Dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de recombinación en el régimen de baja presión, k_0 . Z_{LJ} en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, $k_0/[M]$ en cm⁶ molécula⁻² s⁻¹.

T(K)	Z_{LJ}	Q_{vib}	F_E	F_{rot}	β_c	$k_0/[M]$
300	$4,74 \times 10^{-10}$	2,65	1,07	4,78	0,23	$1,02 \times 10^{-30}$
1000	$5,81 \times 10^{-10}$	139,38	1,29	2,45	0,08	$4,03 \times 10^{-32}$
1250	$6,12 \times 10^{-10}$	442,48	1,39	2,14	0,06	$1,58 \times 10^{-32}$
1500	$6,40 \times 10^{-10}$	$1,24 \times 10^3$	1,49	1,91	0,05	$6,94 \times 10^{-33}$
1750	$6,66 \times 10^{-10}$	$3,16 \times 10^3$	1,61	1,73	0,04	$3,31 \times 10^{-33}$
2000	$6,90 \times 10^{-10}$	$7,37 \times 10^3$	1,75	1,59	0,03	$1,69 \times 10^{-33}$

Como resultado la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión y colisiones fuertes ($\beta_c = 1$) es descrita por la ecuación (9.9),

$$k_0 = [HCl] 2,73 \times 10^{-28} (T/300K)^{-4,2} \exp(-1254K/T) \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (9.9)$$

Y, cuando se tiene en cuenta el efecto de las colisiones, ésta es bien descrita por la ecuación (9.10),

$$k_0 = [HCl] 1,56 \times 10^{-28} (T/300K)^{-5,6} \exp(-1538K/T) \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (9.10)$$

En la Sección 9.3.4 se describen los cálculos de la constante de velocidad de reacción, k , en función de la presión y la temperatura, interpolando entre los límites k_0 y k_∞ . Finalmente, se comparan los valores calculados con el experimental.

9.3.4. Constante de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura

Como se describió en la Sección 3.4 la constante de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura se calculó a partir del factor de ensanchamiento, $F(x)$, el cual, a su vez, se determinó por medio del factor de ensanchamiento central, F_{cent} , empleando

las ecuaciones (3.142), (3.146) y (3.147). Si se incluye el efecto de las colisiones con HCl, el parámetro F_{cent} en función de la temperatura en el intervalo 300 K - 2000 K estará dado por la ecuación (9.11),

$$F_{cent}(\text{HCl}) = 0,15 + 0,85 \exp(-T/285\text{K}) + \exp(-8393\text{K}/T) \quad (9.11)$$

Se calculó la velocidad de la reacción en función de la presión y la temperatura. Se compararon los resultados teóricos con los experimentales, empleando como parámetro de ajuste la temperatura, T . Se utilizaron los parámetros moleculares calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y las barreras de reacción calculadas a los niveles de teoría G4(MP2) y G4. En la Figura (9.9) se muestran los resultados obtenidos, resultando $T = 520$ K (G4(MP2)) y $T = 700$ K (G4). Dichos valores de temperatura son consistentes con el intervalo de temperaturas hallado en los ajustes de los datos experimentales para la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$.

De los valores medidos para las constantes de velocidad de recombinación entre radicales y de asociación con HCl obtenemos que ambas reacciones compiten por igual a una presión de HCl de 20 Torr. Por lo tanto, para presiones mayores a 20 Torr la cinética de los radicales CCl_2 estará dada principalmente por la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$. En dicho intervalo de presiones el modelo reproduce los resultados de los experimentos. A presiones bajas los valores calculados de la velocidad de reacción son un factor 2 menores a los medidos.

En los trabajos de Won et al. y Kumaran et al. estudian la descomposición térmica de CHCl_3 diluido en Ar y Kr. y a altas temperaturas. En dichas condiciones la reacción de asociación entre CCl_2 y HCl puede desprejarse y por lo tanto no realizan reportes cinéticos de la misma. En el trabajo de Kumaran et al. midieron la cinética de la reacción de descomposición, $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{HCl}$, determinando la constante de velocidad de descomposición en el intervalo de temperaturas 1300 - 2000 K y presiones 100 - 300 Torr. Reportan para la entalpía de la reacción un valor de $\Delta H_0^\circ = 52,2$ kcal mol⁻¹. Realizaron también cálculos RRKM, determinando las constantes de velocidad de descomposición en los regímenes de alta y baja presión, y al comparar con los valores medidos reportan para la energía de la disociación un valor de $E_0 = 56$ kcal mol⁻¹, determinando un valor de barrera para la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ de 3,8 kcal mol⁻¹. En el presente trabajo se calculó para la energía de disociación un valor similar al de Kumaran et al., y para la entalpía de la reacción se estimó un valor de aproximadamente 55 kcal mol⁻¹, consistente con una barrera de energía para la reacción de asociación de 1 kcal mol⁻¹.

En la Tabla 9.7 se muestran los cálculos de la presente tesis de las constantes de velocidad de descomposición de CHCl_3 , de la reacción de asociación inversa y de la constante de equilibrio.

TABLA 9.7: Dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio y las constantes de velocidad de disociación y asociación en el límite de alta presión y a 1 atm de presión. Cálculos realizados empleando $\Delta E_0 = 1,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ y B3LYP/6-311++G(3df,3pd). k_{dis} en s^{-1} , k_{as} en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y K_{eq} en molécula cm^{-3} .

T(K)	k_{dis}	k_{as}	$k_{\text{dis}}(1 \text{ atm})$	$k_{\text{as}}(1 \text{ atm})$	K_{eq}
300	$8,81 \times 10^{-27}$	$4,63 \times 10^{-14}$	$8,47 \times 10^{-27}$	$4,45 \times 10^{-14}$	$1,90 \times 10^{-13}$
1000	$5,67 \times 10^2$	$5,84 \times 10^{-13}$	30,45	$3,13 \times 10^{-14}$	$9,71 \times 10^{14}$
1250	$1,89 \times 10^5$	$9,84 \times 10^{-13}$	$3,04 \times 10^3$	$1,58 \times 10^{-14}$	$1,92 \times 10^{17}$
1500	$9,31 \times 10^6$	$1,53 \times 10^{-12}$	$5,03 \times 10^4$	$8,27 \times 10^{-15}$	$6,09 \times 10^{18}$
1750	$1,53 \times 10^8$	$2,24 \times 10^{-12}$	$3,06 \times 10^5$	$4,49 \times 10^{-15}$	$6,82 \times 10^{19}$
2000	$1,25 \times 10^9$	$3,13 \times 10^{-12}$	$1,01 \times 10^6$	$2,51 \times 10^{-15}$	$4,01 \times 10^{20}$

Los valores medidos para la velocidad de descomposición de CHCl_3 en el trabajo de Kumaran et al. resultan consistentes con los calculados a partir del formalismo del presente trabajo utilizando $\langle |\Delta E| \rangle = 250 \text{ cm}^{-1}$, valor comparable al reportado por Kumaran et al. de aproximadamente 380 cm^{-1} en el intervalo de temperaturas 1300-1900 K.

En el trabajo de Won et al. calculan la constante de velocidad de disociación de CHCl_3 en función de la presión y la temperatura. Reportan la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de disociación en los regímenes de alta presión y a 1 atm de presión hallando las expresiones $k_{\infty} = 1,6 \times 10^{14} \exp(-56 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$ y $k(1 \text{ atm}) = 5,2 \times 10^{12} \exp(-51,5 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$. Los valores calculados a partir de las expresiones de k_{∞} , k_0 y F_{cent} reportadas en esta Tesis son consistentes con los que se derivan de las expresiones reportadas por Won et al.. Por ejemplo, de las expresiones del trabajo de Won et al. se obtiene $k_{\infty}(1000 \text{ K}) = 110 \text{ s}^{-1}$ y $k(1 \text{ atm})(1000 \text{ K}) = 34 \text{ s}^{-1}$ y, de los valores de la Tabla 9.7 se obtiene $k_{\infty}(1000 \text{ K}) = 567 \text{ s}^{-1}$ y $k(1 \text{ atm})(1000 \text{ K}) = 30,45 \text{ s}^{-1}$.

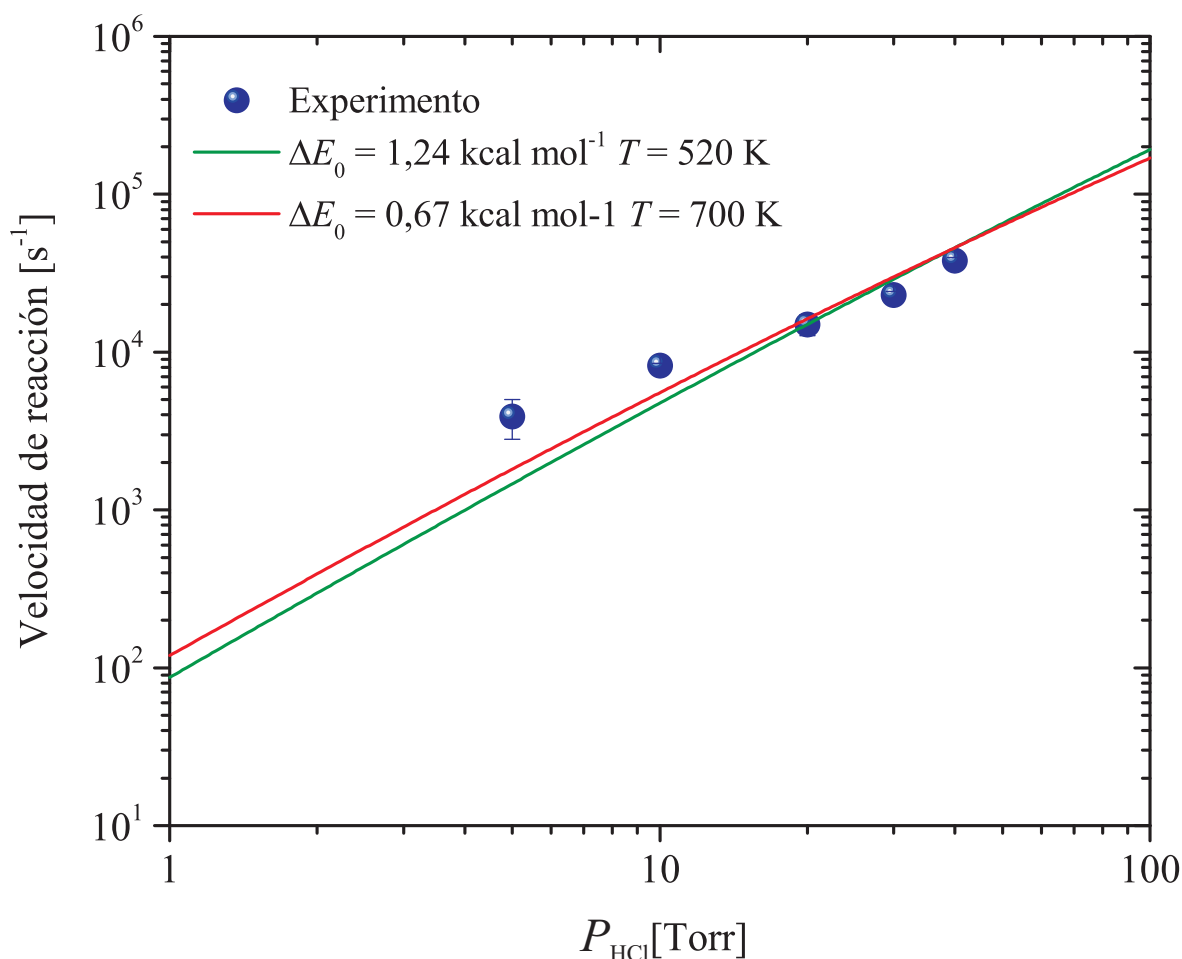


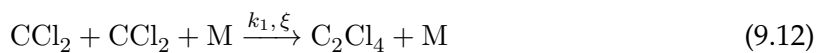
FIGURA 9.9: Velocidad de reacción en función de la presión de HCl. Cálculos G4 (—). Cálculos G4MP2 (—).

En la Sección 9.3.5 describiremos el mecanismo de reacción propuesto para la cinética del radical CCl_2 en las muestras de CDCl_3 y HCl , y compararemos las predicciones de concentraciones de productos obtenidas a través del modelo, con las mediciones realizadas por medio de espectrometría IR.

9.3.5. Mecanismo de reacción y discusión

En mezclas de CCl_2 y HCl los radicales pueden reaccionar consigo mismo o con HCl , ecuación (9.1). En la reacción de asociación del radical con HCl se produce CHCl_3 . Como se describió en la Sección 8.4 en la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ se produce C_2Cl_4 vía estabilización por colisiones o la reacción de asociación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. La reacción de asociación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ es muy eficiente, siendo su constante de velocidad comparable a la frecuencia de colisiones (ver Apéndice). Sería de esperar que la reacción $\text{CCl}_2 + \text{Cl}$ posea una eficiencia similar. Otras reacciones de consumo de Cl o C_2Cl_3 , como por ejemplo $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$, $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$ se espera que sean lentas. Por ejemplo, para la reacción $\text{Cl}^+ \text{Cl}^+ \text{M}$ se espera que se encuentre en la región de tercer orden (límite de baja presión), siendo la constante de velocidad a temperatura ambiente y 30 Torr aproximadamente $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Respecto a la especie C_2Cl_3 , al recombinarse dará lugar a la formación

del dímero (no existen reportes en la literatura de dicha reacción), y debido al tamaño de estas especies, es de esperar que dicha reacción tenga una constante de velocidad bastante chica, mucho menor a la estimada en el presente trabajo para la reacción $C_2Cl_3^+Cl$. Luego, el mecanismo completo de la reacción puede describirse como,



siendo ξ la fracción de radicales que reacciona a través del canal de recombinación $CCl_2 + CCl_2$ que estabiliza generando C_2Cl_4 . Y por lo tanto, $(1-\xi)$ es la fracción del canal de recombinación que procede, vía la disociación, hacia los productos $C_2Cl_3 + Cl$. De acuerdo al mecanismo descrito, los productos mayoritarios serían $CHCl_3$ y C_2Cl_4 , y los minoritarios C_2Cl_3 , CCl_3 y CCl_4 . Las fracciones de $CHCl_3$ y C_2Cl_4 que se formen dependerán de la presión de HCl , y estarán determinadas principalmente por la competencia entre los mecanismos (9.9) y (9.13). Las constantes de velocidad de las reacciones de recombinación $CCl_2 + CCl_2$ y $CCl_2 + HCl$ fueron determinadas experimentalmente hallándose los valores: $k_1 = (5,7 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_3 = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. La constante de velocidad de las reacciones de asociación $C_2Cl_3 + Cl \rightarrow C_2Cl_4$ y $CCl_2 + Cl \rightarrow CCl_3$ fueron calculada por medio del formalismo SACM/CT, y se obtuvo para el límite de alta presión, a $T = 300 \text{ K}$, un valor de $k_2 = 7,25 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_5 = 4,79 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los detalles del cálculo se muestran en el Apéndice H. Se han hallado numerosos reportes en la literatura respecto de la cinética de la reacción $CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + HCl$. En uno de los trabajos más recientes, Nilsson et al. [92] estudiaron la cinética de dicha reacción en presencia de 1 atm de N_2 y encontraron que la constante de velocidad de la reacción en función de la temperatura en el intervalo 253 K - 313 K puede expresarse a través de la forma funcional, $k_4 = (3,77 \pm 0,32) \times 10^{-12} \exp[-(-1011 \pm 24)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finalmente, Ellerman [93] reporta para la constante de velocidad de la reacción $CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4$ a 298 K a 1 atm de presión, un valor de $k_6 = (6,5 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las presiones parciales de $CDCl_3$ disociado y de $CHCl_3$ y C_2Cl_4 formados fueron determinadas por medio de espectrometría IR. En la Figuras 9.10, 9.11, 9.12 y 9.13 se muestran las presiones de $CHCl_3$ y C_2Cl_4 formados, $\Delta[CHCl_3]$ y $\Delta[C_2Cl_4]$, respectivamente, en función de la presión de $CDCl_3$ consumido, $\Delta[CDCl_3]$, para distintas presiones de HCl .

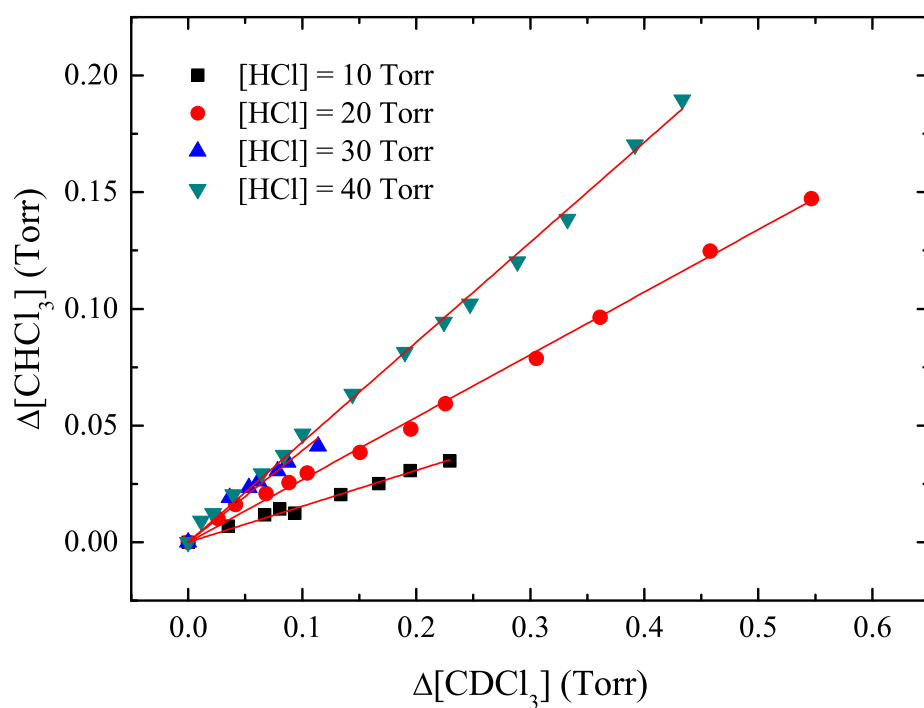


FIGURA 9.10: $\Delta[\text{CHCl}_3]$ en función de $\Delta[\text{CCl}_3]$ para las presiones de HCl, 10 Torr, 20 Torr, 30 Torr y 40 Torr.

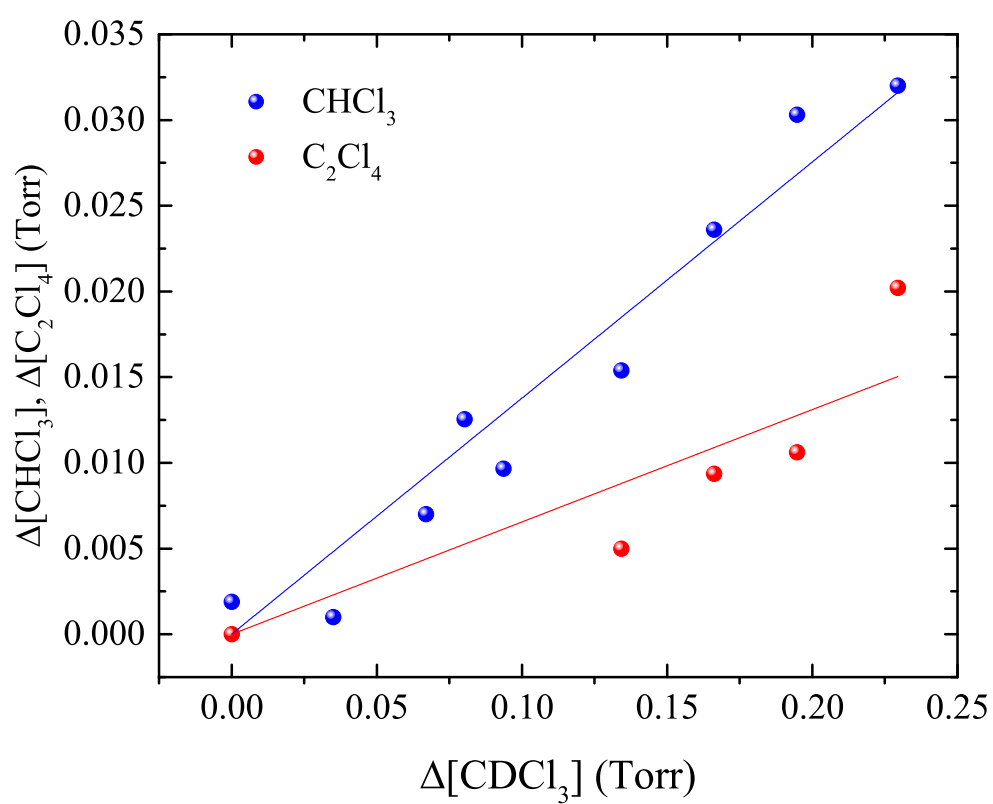


FIGURA 9.11: $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 10 Torr.

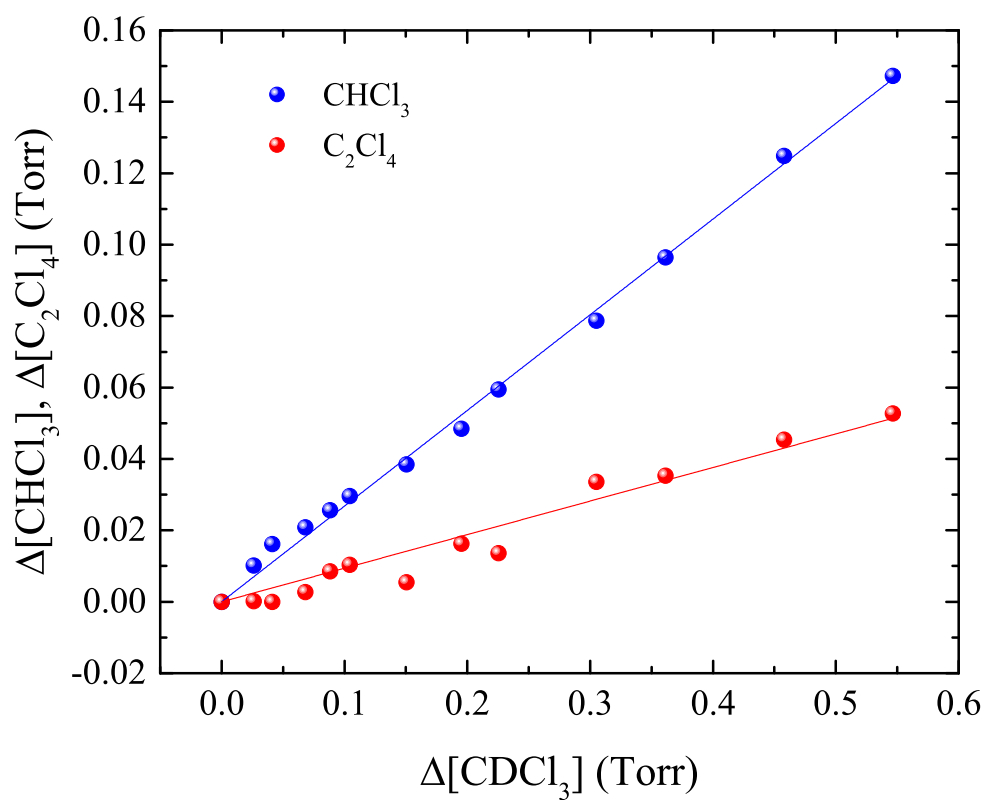


FIGURA 9.12: $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 20 Torr.

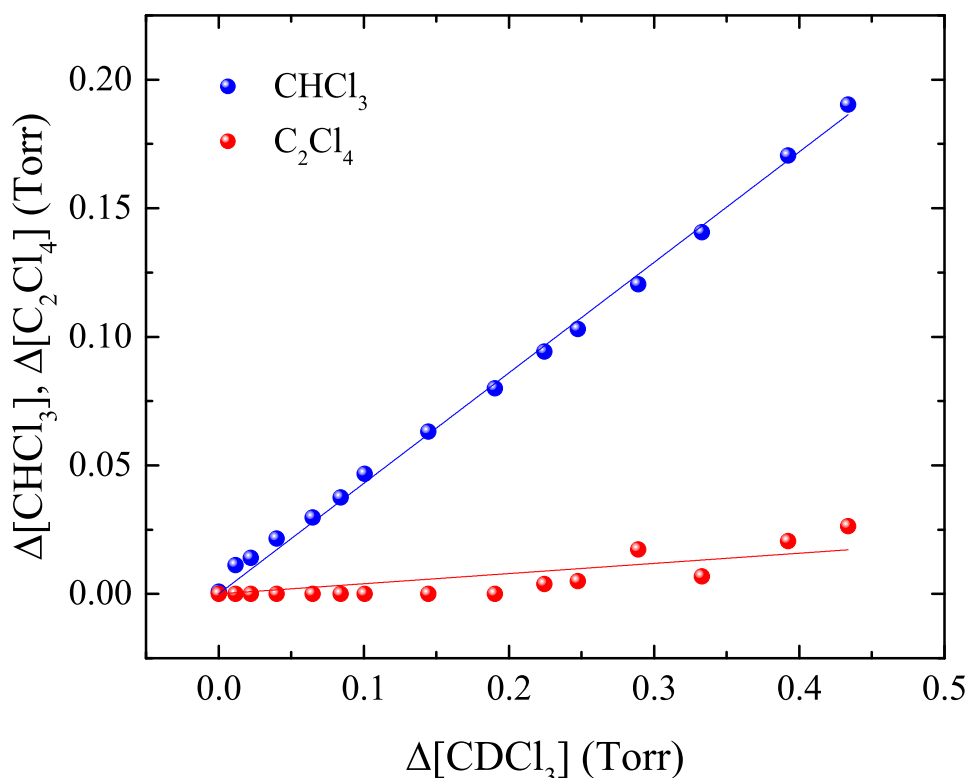
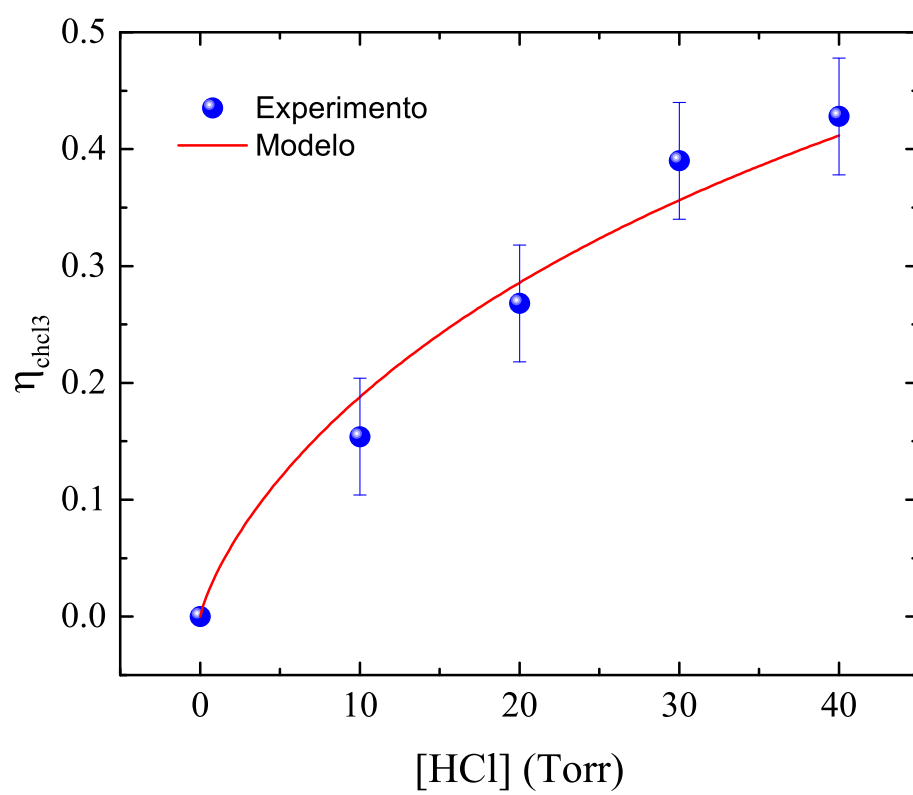
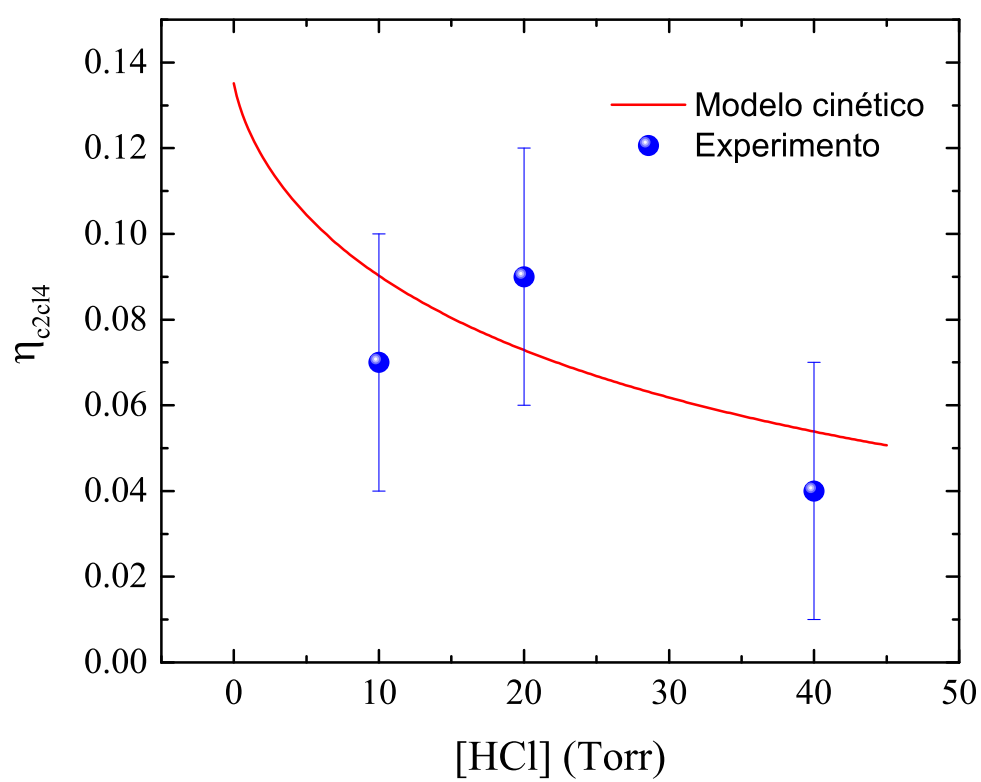


FIGURA 9.13: $\Delta[\text{CHCl}_3]$ y $\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ en función de $\Delta[\text{CDCl}_3]$ para una presión de HCl de 40 Torr.

Se definen las eficiencias de formación de CHCl_3 y C_2Cl_4 como $\eta_{\text{chcl3}} = \frac{\Delta[\text{CHCl}_3]}{\Delta[\text{CDCl}_3]}$ y $\eta_{\text{c2cl4}} = \frac{\Delta[\text{C}_2\text{Cl}_4]}{\Delta[\text{CDCl}_3]}$ y se obtienen de las pendientes de las regresiones lineales de las Figuras 9.11, 9.12 y 9.13. En las Figuras 9.14 y 9.15 se grafican dichas eficiencias en función de la presión de HCl. Puede observarse que, al aumentar la presión de HCl, η_{chcl3} aumenta mientras que η_{c2cl4} disminuye. En ambas figuras, la línea continua muestra el resultado obtenido con el modelo cinético propuesto utilizando ξ y k_1 como parámetros de ajuste, para k_3 se empleó el valor medido y, para el resto los valores calculados, y reportados en la literatura. De los ajustes se obtuvo $\xi \lesssim 0,10$ y $k_1 = 1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, k_1 , es aproximadamente un factor 3 mayor que la obtenida por medio de la técnica de FIL. Sin embargo, es consistente con la calculada por medio del modelo SSACM. El valor obtenido para el parámetro ξ muestra que la estabilización de la especie C_2Cl_4 excitada es muy ineficiente, y por lo tanto, en la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ una fracción minoritaria estabiliza hacia C_2Cl_4 , proviniendo una fracción mayor al 90 % del canal de recombinación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. Si se emplea el valor experimental $k_1 = 5,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, empleando ξ y k_3 como parámetros de ajuste, se obtiene un valor equivalente para ξ y $k_3 = 1,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, que resulta un factor 3 menor a la determinada por medio de la técnica de FIL.

FIGURA 9.14: Parámetro η_{chcl3} en función de la presión de HCl.

FIGURA 9.15: Parámetro η_{c2cl4} en función de la presión de HCl.

9.4. Resumen

Por medio de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser se obtuvo un valor de $k = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$. El valor de dicha constante fue asimismo calculado utilizando métodos de química cuántica y la teoría del estado de transición. Se optimizaron las geometrías moleculares empleando diversas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad, y se calculó la barrera de la reacción, ΔE_0 , en los niveles de teoría G4 y G4MP2 resultando en valores de $(0,67 \pm 0,20) \text{ kcal mol}^{-1}$ y $(1,24 \pm 0,21) \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente se calcularon a 300 K las constantes de velocidad de reacción en ambos niveles de teoría obteniéndose los valores $k_\infty(\text{G4MP2}) = (5,0 \pm 2,5) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_\infty(\text{G4}) = (1,28 \pm 0,63) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para el cálculo de la constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión, se empleó el formalismo factorizado de Troe con una energía intercambiada por colisión de $\langle |\Delta E| \rangle = 100 \text{ cm}^{-1}$ y se obtuvo para la dependencia de la temperatura, la expresión $k_0 = [\text{Ar}] 4,99 \times 10^{-28} (T/300 \text{ K})^{-5,6} \exp(-1538 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Los valores de la constante de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura calculados fueron empleados en el ajuste de la temperatura de la reacción de asociación, obteniendo para la misma $T = 520 \text{ K}$ (G4(MP2)) y $T = 700 \text{ K}$ (G4).

Se propuso un mecanismo compuesto de 7 reacciones para describir el consumo de CCl_2 y la formación de productos. Los valores de las concentraciones de CHCl_3 y C_2Cl_4 calculados a partir de la resolución de las ecuaciones cinéticas del mecanismo propuesto fueron comparados con los determinados experimentalmente por espectrometría IR. De dicha comparación se obtuvo para la constante de velocidad de recombinación entre radicales un valor $k_1 = 1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que resulta 3 veces mayor al experimental, y comparable al calculado a $T = 300 \text{ K}$ utilizando el formalismo SSACM. A través de los ajustes de los parámetros de eficiencia de formación de productos, η_{chcl_3} y $\eta_{\text{c}_2\text{cl}_4}$, se estimó que un 10 % de la reacción a través del canal de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ procede por la estabilización hacia C_2Cl_4 . Se encontró, a su vez, que el Cl formado en el canal de descomposición para generar los productos $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ reacciona principalmente con C_2Cl_3 para formar C_2Cl_4 , y con CCl_2 para dar lugar a la formación de CCl_3 . La constante de velocidad de la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{Cl}$ se estimó en $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Capítulo 10

Reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$

En el presente Capítulo se describen los experimentos y cálculos realizados en el estudio de la cinética de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$. En la Sección 10.1 se explican las características principales del desarrollo experimental, y en la Sección 10.2 se muestran los resultados obtenidos. En la Sección 10.3 se describen los resultados de los cálculos de la constante de velocidad de reacción, k_∞ , empleando diversas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad. La barrera de energía de la reacción se calculó empleando la teoría del funcional de la densidad y los modelos G4MP2 y G4. Finalmente, se comparan los resultados teóricos y experimentales y se discuten en relación a resultados previos reportados en la literatura.

10.1. Desarrollo Experimental

El dispositivo y la metodología experimental fueron descritos en detalle en el Capítulo 5. Se prepararon muestras de 1 Torr de CDCl_3 y presiones de O_2 entre 5 y 150 Torr. Los radicales CCl_2 fueron generados a partir de la irradiación de dichas muestras con un láser de CO_2 TEA, sintonizado en la línea 10P(48), resonante con el modo de vibración ν_4 de la molécula de CDCl_3 . Luego del proceso de disociación, $\text{CDCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCl}$, la cinética de reacción de los radicales CCl_2 se estudió empleando la técnica de fluorescencia inducida por láser. Dichos radicales fueron irradiados con la segunda armónica de un láser de Nd:YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$), resonante con la transición electrónica $\text{CCl}_2[\text{A}^1\text{B}_1(0,5,0)] \leftarrow \text{CCl}_2[\text{X}^1\text{A}_1(0,0,0)]$. La fluorescencia generada en el decaimiento radiativo de los mismos fue detectada por medio de un tubo fotomultiplicador. El pulso de excitación fue retardado respecto del de disociación y la cinética del radical CCl_2 fue estudiada registrando la intensidad de fluorescencia para tiempos de retardo entre $1 \mu\text{s}$ y 10 ms. La cinética de reacción de los radicales está determinada por la recombinación entre radicales CCl_2 y por la reacción de asociación con O_2 , dando lugar a la formación de CCl_2O y C_2Cl_4 . Las presiones de CDCl_3 , C_2Cl_4 y CCl_2O fueron determinadas por espectrometría FTIR. Se estudió la variación de la relación entre CCl_2O formado y CDCl_3 disociado con la presión de O_2 de forma de describir la competencia entre los diferentes mecanismos de consumo de CCl_2 .

10.2. Resultados

A partir de espectrometría FTIR se determinó que los productos mayoritarios de la DM-FIR de CDCl_3 en mezclas con O_2 son CCl_2O y C_2Cl_4 . En la Figura 10.1 se muestra un espectro IR característico. Pueden observarse los picos de absorción centrados en 914 cm^{-1} y 850 cm^{-1} correspondientes a las bandas de absorción del CDCl_3 y CCl_2O , respectivamente.

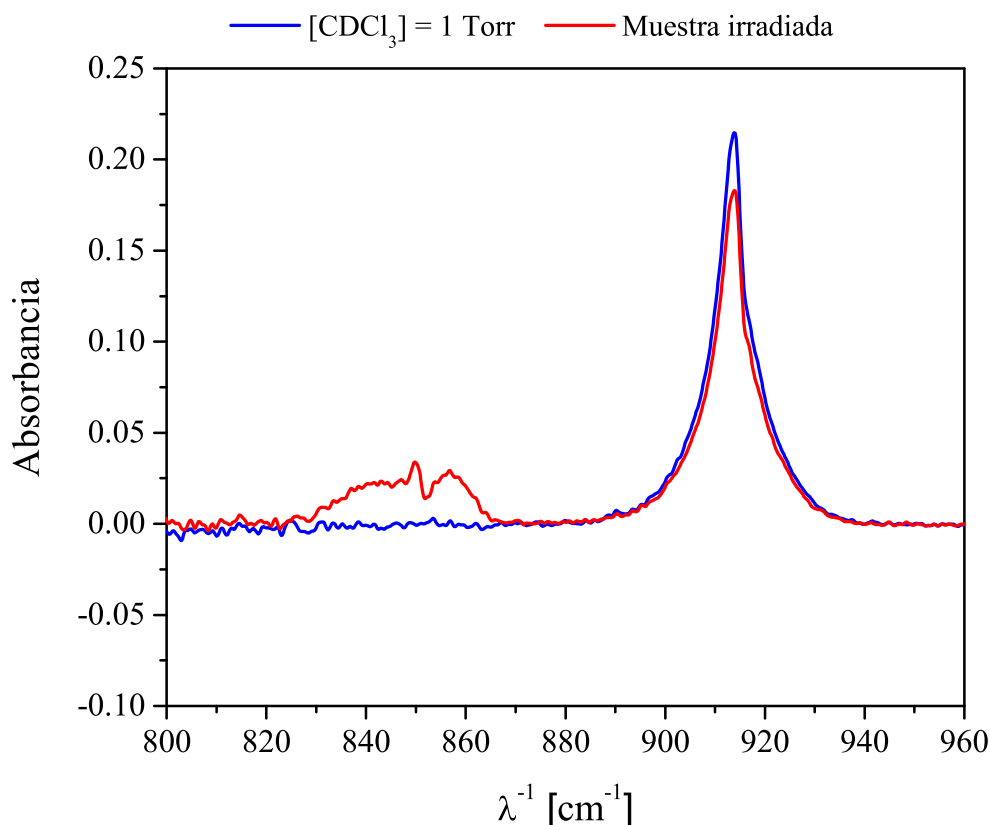


FIGURA 10.1: Espectro de absorbancia de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 5 Torr de O_2 . En azul se muestra el espectro antes de la irradiación y en rojo el de la muestra irradiada.

En la Figura 10.2 se muestra la fracción remanente de CDCl_3 , F_R , en función del número de pulsos para presiones de O_2 entre 5 Torr y 40 Torr. Del ajuste de dichas curvas con la ecuación (6.6) se obtuvo la fracción global de moléculas de CDCl_3 disociadas por pulso, γ , la cual se muestra en la Figura 10.3. Puede observarse que la fracción global de moléculas disociadas por pulso disminuye al aumentar la presión de O_2 debido a la relajación por colisiones de las moléculas de CDCl_3 excitadas con el láser de CO_2 .

Para cada presión de O_2 se caracterizó también la relación entre las presiones de CCl_2O formado y de CDCl_3 disociado. En la Figura 10.4 se muestra el resultado obtenido para una presión de O_2 de 20 Torr. De la regresión lineal se obtuvo el parámetro $\eta_{\text{ccl2o}} = \frac{\Delta[\text{CCl}_2\text{O}]}{\Delta[\text{CDCl}_3]}$ que se define como la eficiencia de formación de CCl_2O y en la Figura 10.5 se muestra η_{ccl2o} en función de la presión de O_2 .

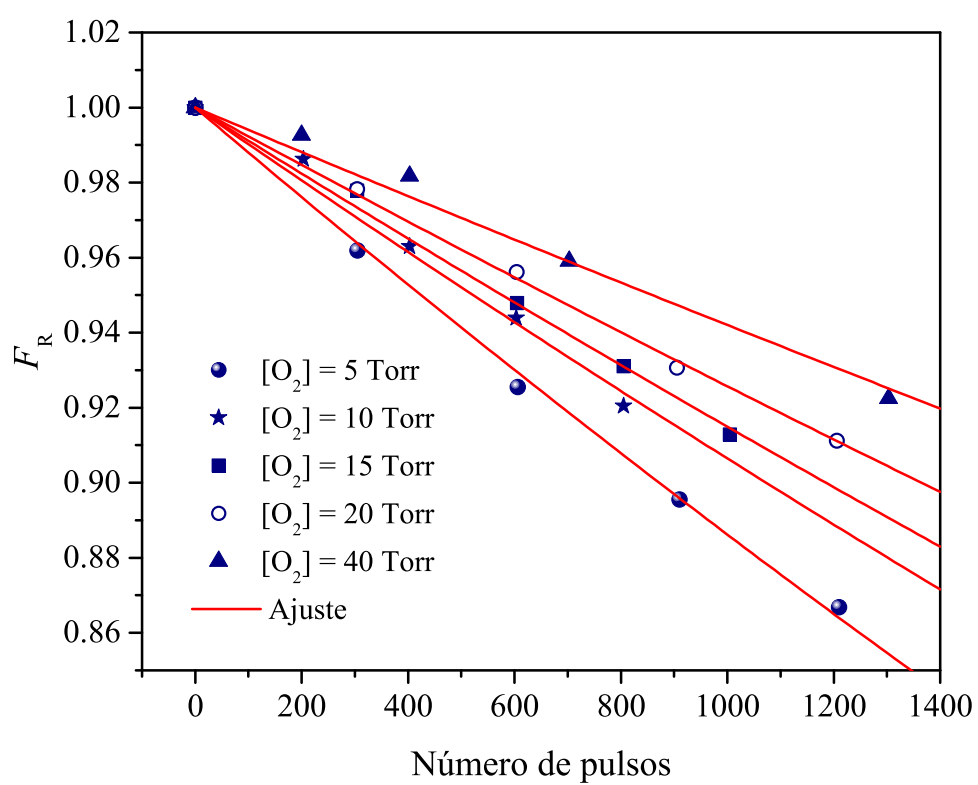


FIGURA 10.2: Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos para las distintas presiones de O_2 .

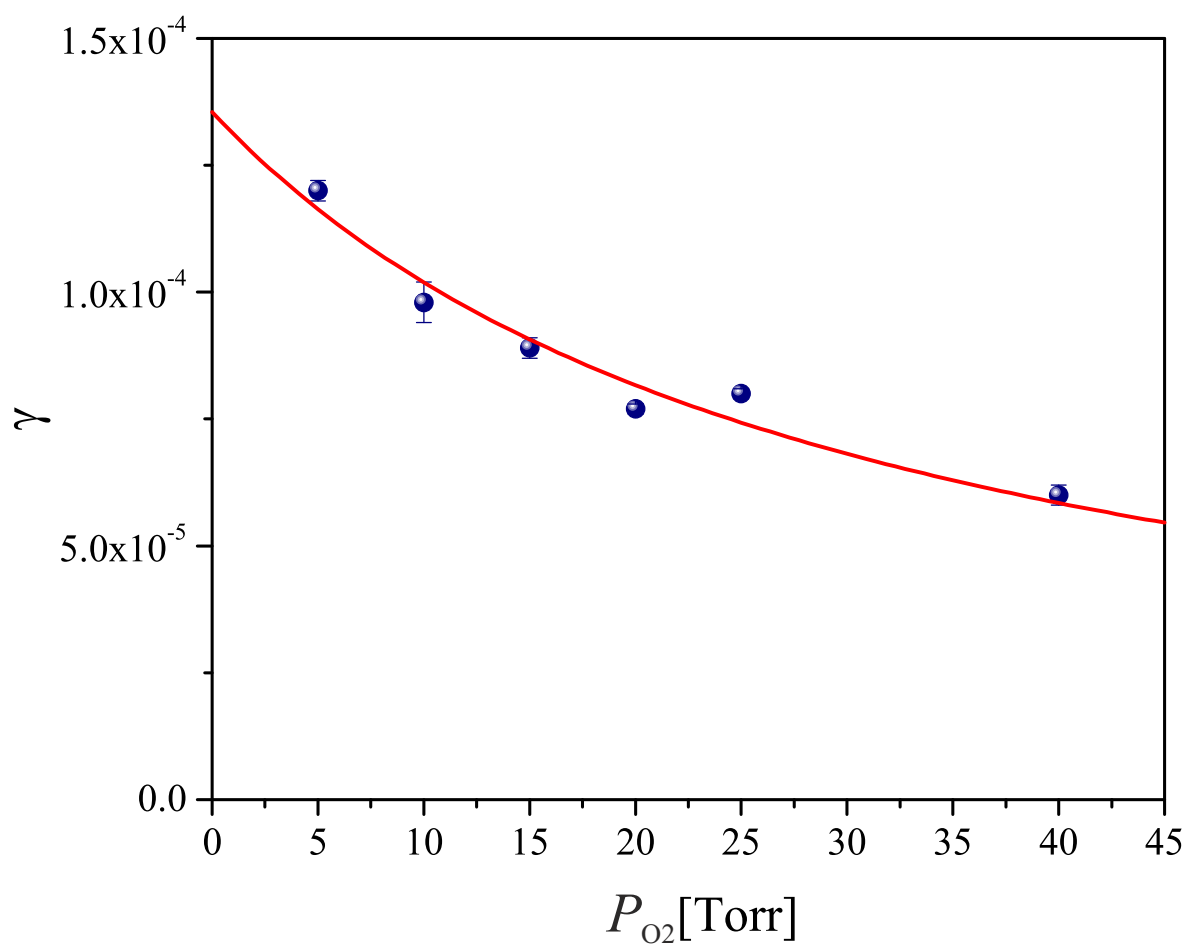


FIGURA 10.3: Fracción de moléculas de CDCl_3 disociadas por pulso en función de la presión de O_2 .

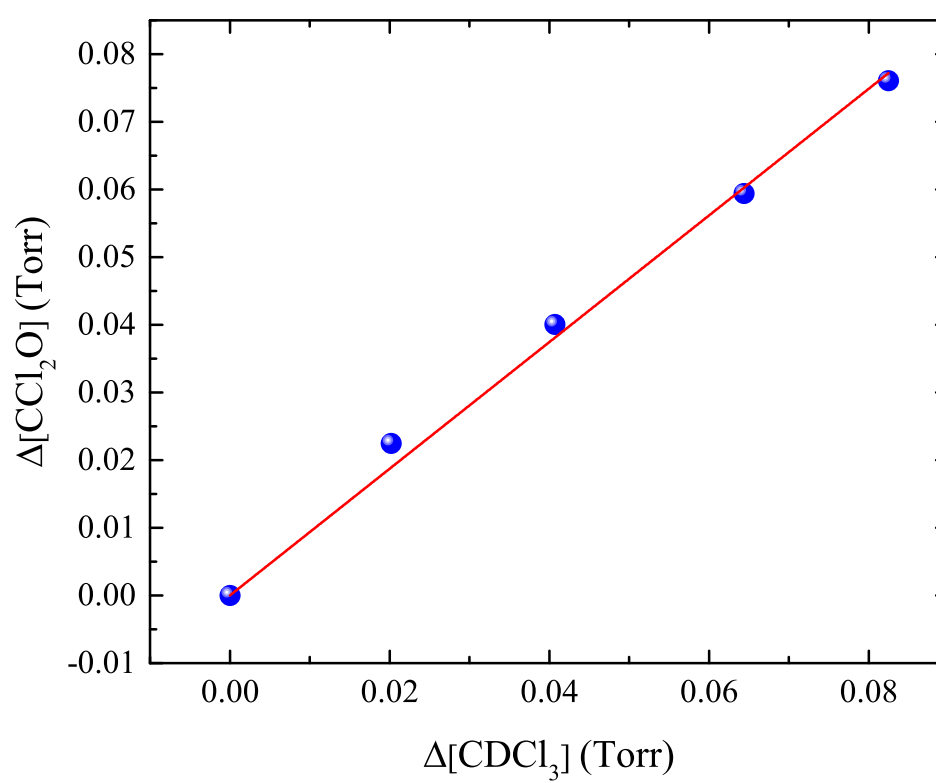
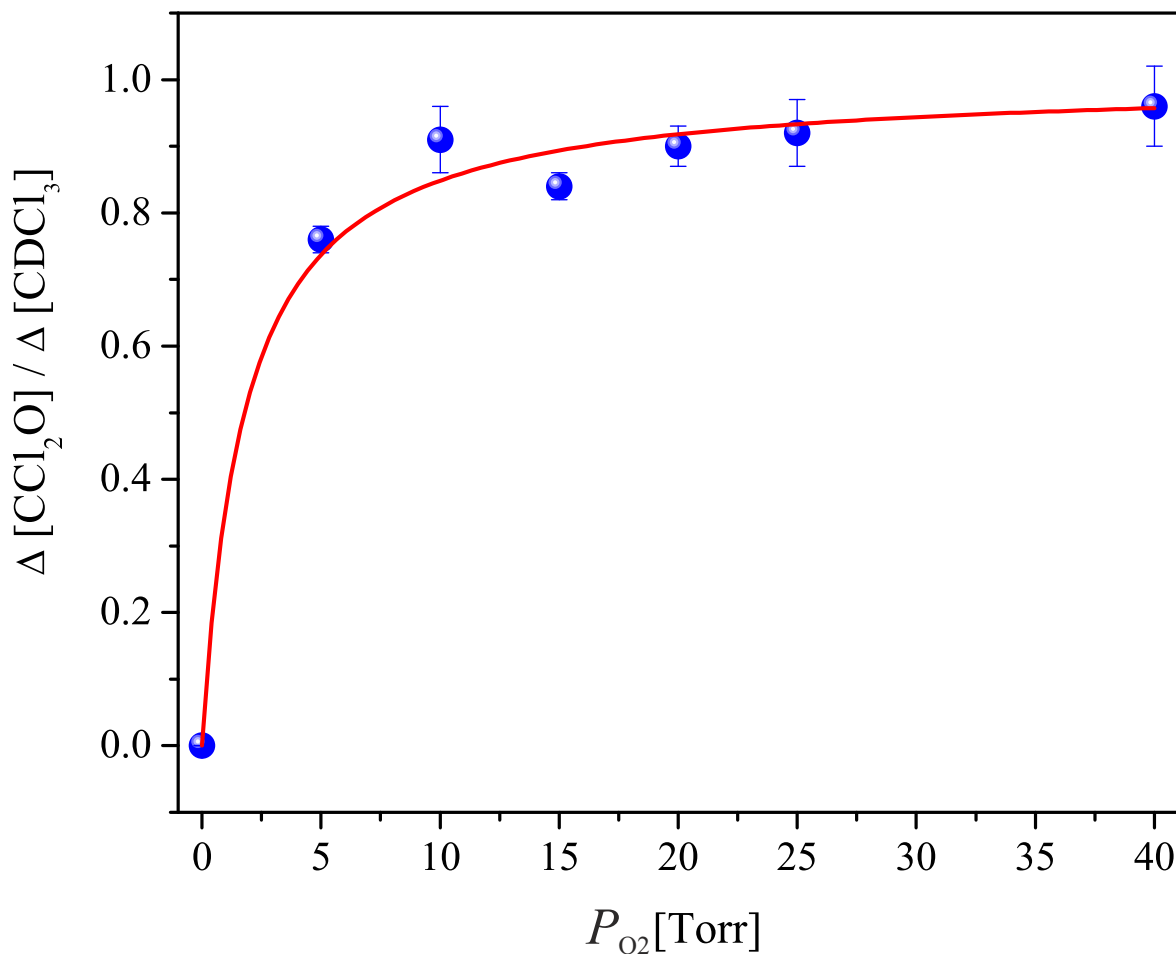


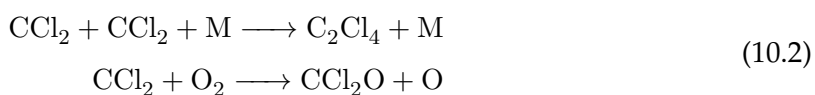
FIGURA 10.4: $\Delta[\text{CCl}_2\text{O}]$ en función de $\Delta[\text{CCl}_3]$ para una presión de O_2 de 20 Torr.

FIGURA 10.5: Parámetro $\eta_{\text{ccl}2\text{o}}$ en función de la presión de O_2 .

Los valores experimentales de $\eta_{\text{ccl}2\text{o}}$ fueron ajustados con una expresión de la forma,

$$\eta_{\text{ccl}2\text{o}} = \frac{1}{1 + \frac{P_c}{[\text{O}_2]}} \quad (10.1)$$

siendo P_c la presión de O_2 para la cual $\eta_{\text{ccl}2\text{o}} = 1/2$. Del ajuste se obtuvo $P_c = 1,2$ Torr, lo cual muestra que en todo el intervalo de presiones de O_2 de trabajo, la eficiencia de formación de CCl_2O resultó $\eta_{\text{ccl}2\text{o}} \approx 1$. En la Sección final del presente Capítulo se realiza un análisis de los resultados de las mediciones de dicha eficiencia en relación al mecanismo propuesto. Los experimentos referentes a estudios de la cinética del radical CCl_2 con O_2 fueron realizados en mezclas con 30, 60, 80, 100, 125 y 150 Torr de O_2 . A bajas presiones de O_2 se observó que la intensidad de fluorescencia en función del tiempo podía ser representada únicamente por una cinética de segundo orden asociada a la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$. En el intervalo de presiones utilizado la intensidad de fluorescencia en función del tiempo fue descrita por el mecanismo de las reacciones 10.2,



Luego, la cinética de la reacción de los radicales CCl_2 estará dada por la ecuación (10.3), y, de la resolución de la misma se obtiene la concentración de dichos radicales en función del tiempo, ecuación (10.4), siendo $k = k_{\text{O}_2}[\text{O}_2]$ la velocidad de la reacción con O_2 .

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]^2 - k_{\text{O}_2} [\text{CCl}_2] [\text{O}_2] \quad (10.3)$$

$$[\text{CCl}_2](t) = \frac{k [\text{CCl}_2]}{\exp(kt) (k + 2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]_0) - 2k_{\text{CCl}_2} [\text{CCl}_2]_0} \quad (10.4)$$

Para la determinación de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo se utilizó la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ obtenida a partir del formalismo SSACM en el Capítulo 8, y se emplearon como parámetros de ajuste la temperatura, T , y la velocidad de la reacción con O_2 , $k_{\text{O}_2}[\text{O}_2]$. En la Figura 10.6 se muestran los resultados experimentales y calculados empleando el modelo cinético detallado en (10.3) y (10.4), para las presiones de O_2 de 30, 60 y 150 Torr.

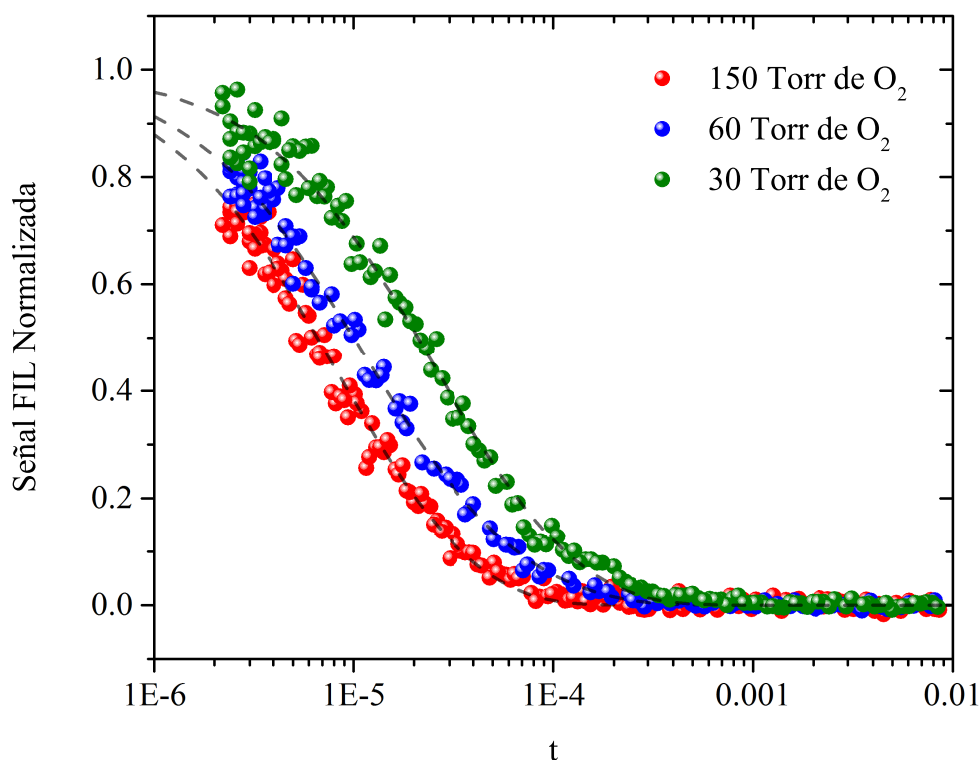


FIGURA 10.6: Intensidad de fluorescencia normalizada en función del tiempo para una presión de O_2 : (●) 30 Torr, (●) 60 Torr y (●) 150 Torr. (---): Modelo cinético.

De los cálculos para las distintas presiones de O_2 se obtuvo $T = (640 \pm 10) \text{ K}$ y $k_{\text{CCl}_2} = (1,37 \pm 0,42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, siendo la incerteza en los parámetros 1σ de los resultados obtenidos para las distintas presiones de O_2 . Los resultados de la velocidad de

la reacción con O_2 en función de la presión de O_2 se muestran en la Figura 10.7 y, de la pendiente de la regresión lineal, se obtuvo $k_{\text{O}_2} = (7,0 \pm 0,1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Al mismo tiempo, se observa que la temperatura resultante es consistente con la obtenida para las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ y $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ en los Capítulos 8 y 9, respectivamente.

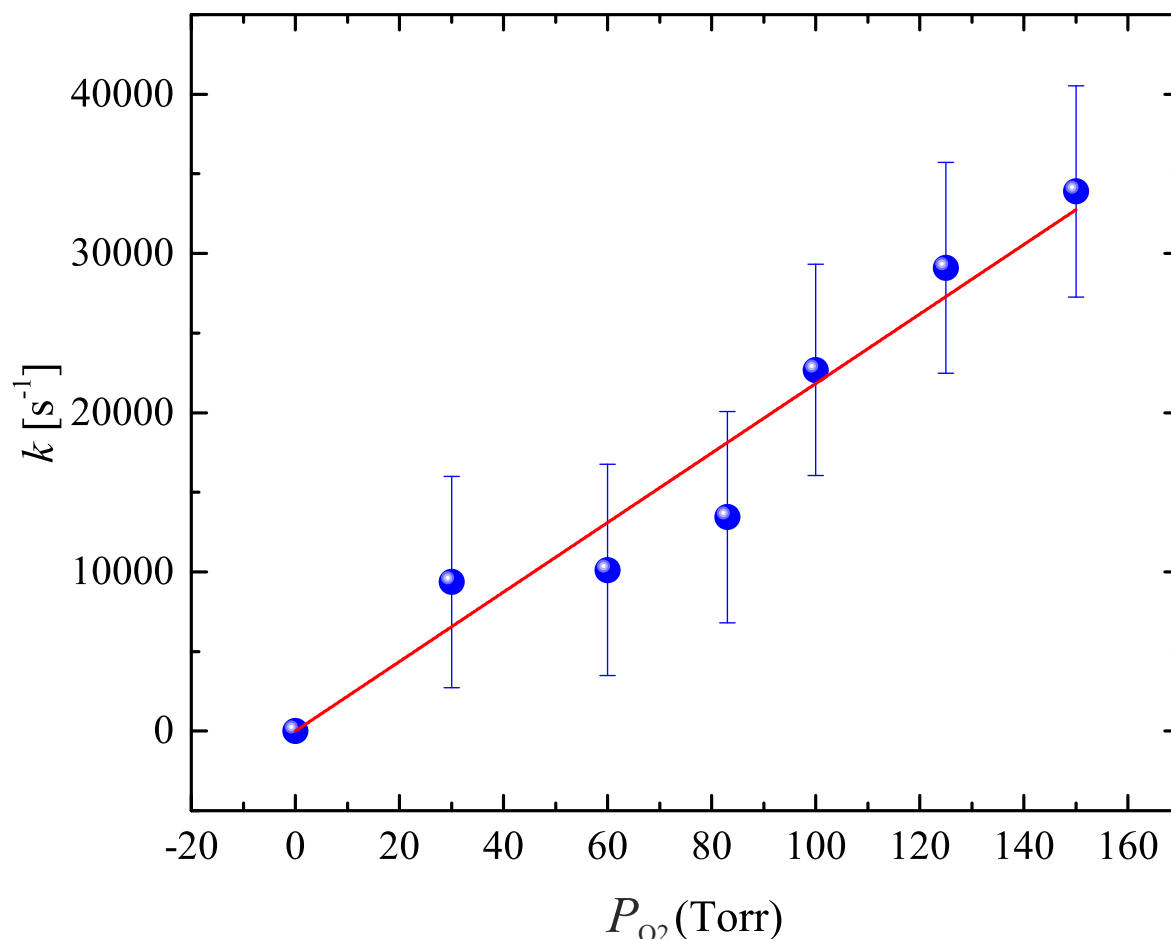


FIGURA 10.7: Velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ en función de la presión de O_2 .

La cinética de reacción de radicales halocarbonados con O_2 ha sido escasamente estudiada. En la referencia [94] Keating et al., en su estudio de la oxidación de C_2F_4 a altas temperaturas, evaluaron la cinética de la reacción del radical CF_2 con O_2 siguiendo la absorción del mismo en 280 nm y obtuvieron la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad en el intervalo 1670 K - 2500 K. En la referencia [95], Bauer et al. estudiaron la pirólisis y oxidación de diversos fluorocarbonos. Analizaron la formación de productos por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas y determinaron la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de la reacción $\text{CF}_2 + \text{O}_2$. Battin et al. [96] estudiaron la cinética de recombinación del radical CF_2 así como de la reacción del mismo con H_2 , O_2 , CH_4 y C_2H_4 . Hallaron que el radical es poco reactivo con las especies moleculares y determinaron, para una temperatura de 873 K, una cota superior de $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad con O_2 . En la referencia [9], Tsee et al. determinaron, empleando la técnica de fluorescencia inducida por láser, las constantes de velocidad de reacción de los

radicales CCl, CCl₂ y CCIF con diferentes gases aceptores a una temperatura de 298 K. Para la constante de velocidad de la reacción de CFCl con O₂ determinaron una cota superior de $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para la constante de velocidad de la reacción del radical CCl₂ con O₂ hallaron $k_{\text{O}_2} \leq 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor un tanto inferior al obtenido en este trabajo.

10.3. Cálculos

Los resultados experimentales fueron complementados con un estudio teórico de la reacción. La constante de velocidad de la reacción, k_{O_2} , se calculó por medio de la teoría del estado de transición complementada con resultados obtenidos mediante métodos mecano-cuánticos. Las estructuras moleculares y las frecuencias vibracionales de los reactivos y del estado de transición se determinaron con la teoría del funcional de la densidad combinada con la base 6-311+G(3df). Las energías electrónicas y la entalpía de la reacción se calcularon empleando los métodos ab- initio G4(MP2) y G4. En la Sección 10.3.1 se realiza una descripción de la geometría y de las propiedades termodinámicas del estado de transición. En la Sección 10.3.2 se muestran los cálculos de la constante de velocidad de la reacción obtenidos mediante distintas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad. En la Sección 10.3.3 se caracterizan los canales de mínima energía para la reacción del radical CCl₂ con O₂(³Σ_g⁻) y O₂(¹Δ), respectivamente, de forma de poder discriminar posibles canales mixtos de reacción o de entrecruzamiento de sistemas. En la Sección 10.3.4 se analiza el mecanismo de reacción propuesto comparando los resultados de las simulaciones de la cinética con los de la formación de productos determinados por espectrometría FTIR.

10.3.1. Geometría y propiedades termodinámicas del estado de transición

En la Figura 10.8 se muestra la geometría optimizada del estado de transición de la reacción.

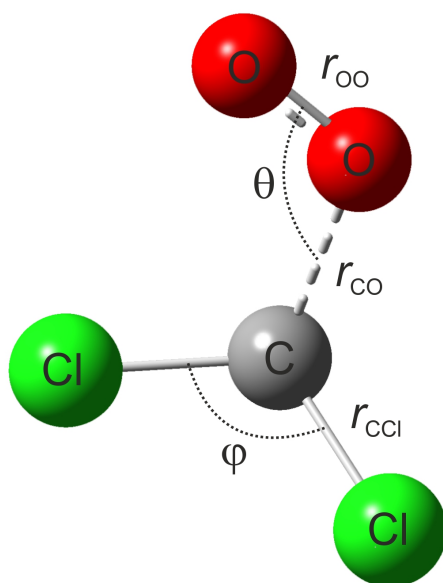


FIGURA 10.8: Geometría del estado de transición de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$. θ es el ángulo conformado por COO y ϕ por ClCCl. La longitud del enlace C-O es r_{CO} , la del enlace O-O r_{OO} y la del enlace C-Cl, r_{CCl} .

La misma se calculó empleando distintas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad. En la Tabla 10.1 se describen los parámetros de la geometría molecular obtenidos a partir de los distintos funcionales. La longitud del enlace C-O es r_{CO} , la del enlace O-O, r_{OO} , y la del enlace C-Cl, r_{CCl} . Por θ se define al ángulo conformado por los átomos C, O y O, por ϕ , al formado por los átomos Cl, C, Cl y ψ es el ángulo diedro ClCOO. Las frecuencias de vibración de los diferentes modos junto con la asociada a la coordenada de reacción y las constantes rotacionales se muestran en la Tabla 10.2. Los cálculos de la barrera de la reacción realizados por medio de la teoría del funcional de la densidad y métodos *ab-initio* se muestran en las Tablas 10.3, 10.4, 10.5 y 10.6.

TABLA 10.1: Parámetros de la geometría del estado de transición. (Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados).

Nivel de teoría	r_{CCl}	r_{OO}	r_{CO}	θ ($\angle$ C-O-O)	ϕ ($\angle$ Cl-C-Cl)	ψ ($\angle$ Cl-C-O-O)
B3LYP	1,71	1,22	2,06	113,16	114,58	138,72
BMK	1,70	1,22	2,06	113,07	114,64	138,81
M06-2X	1,70	1,20	1,96	112,40	113,57	139,13
M05-2X	1,70	1,20	1,98	112,36	114,06	138,32
B98	1,71	1,22	2,04	113,24	113,77	138,97
B97-1	1,71	1,22	2,05	113,12	113,64	138,02
B97-2	1,69	1,21	2,03	113,31	114,36	139,58
M06-HF	1,70	1,19	1,89	108,60	112,70	60,11
PBE1PBE	1,69	1,20	2,08	112,45	114,29	136,50
mPW1PW91	1,69	1,21	2,07	112,57	114,46	137,26
BH&HLYP	1,69	1,20	1,94	113,36	115,80	149,10
X3LYP	1,70	1,22	2,06	113,07	114,64	138,81

TABLA 10.2: Frecuencias de vibración y constantes rotacionales del estado de transición. Cálculos realizados con la teoría del funcional de la densidad y la base 6-311+G(3df).

Nivel de teoría	Frecuencias [cm^{-1}]	A [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]
B3LYP	-289, 71, 114 228, 321, 369 660, 829, 1458	0,123	0,079	0,050
BMK	-463, 71, 139 236, 319, 390 708, 889, 1545	0,124	0,081	0,051
M06-2X	-502, 67, 150 239, 325, 406 676, 851, 1549	0,128	0,084	0,052
M05-2X	-489, 75, 140 234, 327, 401 684, 862, 1548	0,127	0,083	0,052
B98	-317, 69, 121 228, 320, 373 665, 826, 1487	0,123	0,080	0,050
B97-1	-307, 71, 120 227, 320, 371 668, 828, 1488	0,123	0,079	0,050
B97-2	-317, 72, 120 237, 329, 384 682, 868, 1515	0,125	0,080	0,051
M06-HF	-864, 108, 195 207, 302, 490 675, 796, 1502	0,107	0,104	0,059
PBE1PBE	-289, 73, 114 221, 326, 367 691, 879, 1556	0,125	0,080	0,050
mPW1PW91	-299, 72, 114 223, 325, 370 688, 876, 1544	0,125	0,080	0,050
BH&HLYP	-567, 71, 138 249, 332, 414 703, 919, 1485	0,127	0,083	0,051
X3LYP	-301, 322, 372 228, 322, 371 663, 835, 1465	0,123	0,079	0,050

TABLA 10.3: Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando la teoría del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	ΔE_0 [kcal mol^{-1}]
B3LYP	5,4
BMK	8,6
M06-2X	8,6
M05-2X	7,9
B98	5,7
B97-1	5,1
B97-2	7,0
M06-HF	13,1
PBE1PBE	3,9
mPW1PW91	4,7
BH&HLYP	10,3
X3LYP	5,1
B3PW91	5,0
O3LYP	7,7
mPW1LYP	5,6
mPW1PBE	4,7
mPW3PBE	3,8
B3P86	3,4
CAM-B3LYP	6,4
LC-wPBE	7,0
TPSSh	2,3

TABLA 10.4: Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método G4MP2.

Nivel de teoría	ΔE_0 [kcal mol^{-1}]
G4MP2	10,3
G4MP2//B3LYP/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//BMK/6-311+G(3df)	10,6
G4MP2//M062X/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//B98/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//B97-1/6-311+G(3df)	10,3
G4MP2//B97-2/6-311+G(3df)	10,6
G4MP2//BH&HLYP/6-311+G(3df)	9,9
G4MP2//M06-HF/6-311+G(3df)	10,6
G4MP2//M05-2X/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//mPW1PW91/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//PBE1PBE/6-311+G(3df)	10,3
G4MP2//X3LYP/6-311+G(3df)	10,4
G4MP2//CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	10,6
G4MP2//TPSSh/6-311+G(3df)	8,4
G4MP2//B3P86/6-311+G(3df)	9,2
G4MP2//mPW1LYP/6-311+G(3df)	10,4

TABLA 10.5: Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método G4.

Nivel de teoría	ΔE_0 [kcal mol^{-1}]
G4	10,1
G4//B3LYP/6-311+G(3df)	10,2
G4//BMK/6-311+G(3df)	10,4
G4//M062X/6-311+G(3df)	10,2
G4//B98/6-311+G(3df)	10,2
G4//B97-1/6-311+G(3df)	10,2
G4//B97-2/6-311+G(3df)	10,4
G4//BH&HLYP/6-311+G(3df)	9,6
G4//M06-HF/6-311+G(3df)	10,3
G4//M05-2X/6-311+G(3df)	10,2
G4//mPW1PW91/6-311+G(3df)	10,2
G4//PBE1PBE/6-311+G(3df)	10,1
G4//X3LYP/6-311+G(3df)	10,3
G4//CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	10,4
G4//TPSSh/6-311+G(3df)	8,2
G4//B3P86/6-311+G(3df)	9,0
G4//mPW1LYP/6-311+G(3df)	10,2

TABLA 10.6: Barreras de energía de la reacción en kcal mol^{-1} calculadas utilizando el método CBS-QB3.

Nivel de teoría	ΔE_0 [kcal mol^{-1}]
CBS-QB3	6,7
CBS-QB3//B3LYP/6-311+G(3df)	6,6
CBS-QB3//B98/6-311+G(3df)	6,6
CBS-QB3//BMK/6-311+G(3df)	6,8
CBS-QB3//M06-2X/6-311+G(3df)	6,5
CBS-QB3//M05-2X/6-311+G(3df)	6,5
CBS-QB3//mPW1PW91/6-311+G(3df)	6,6
CBS-QB3//PBE1PBE/6-311+G(3df)	6,6
CBS-QB3//X3LYP/6-311+G(3df)	7,1
CBS-QB3//CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	6,7

A partir de los métodos del funcional de la densidad se obtiene un valor medio de barrera de la reacción $\Delta E_0 = (7,1 \pm 2,7) \text{ kcal mol}^{-1}$. Para todos los funcionales de la densidad se obtienen valores menores a 10 kcal mol^{-1} , excepto para las formulaciones BH&HLYP y M06-HF, a partir de las cuales se obtienen barreras de $10,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Si no se consideran estos funcionales, se obtiene para la barrera de reacción un valor de $\Delta E_0 = (6,2 \pm 1,7) \text{ kcal mol}^{-1}$. Por medio del método M06-HF se obtiene un valor de $\Delta E_0 = 13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para dicho método se obtiene una geometría del estado de transición que difiere significativamente de la obtenida por medio de otros métodos. Las longitudes de los enlaces C-O, C-Cl, y O-O son similares, sin embargo, para los ángulos $\angle \text{C-O-O}$ y $\angle \text{Cl-C-O-O}$, se obtienen valores de 109° y 60° , respectivamente, mientras que para los demás funcionales resultan valores de aproximadamente 113° y 140° , respectivamente. Por otra parte, para la frecuencia del modo de vibración asociado a la coordenada de reacción correspondiente al estado de transición se obtiene un valor de -864 cm^{-1} con en el método M06-HF, mientras que con los otros métodos DFT resultan valores entre -600 cm^{-1} y -300 cm^{-1} .

También se realizaron cálculos de punto fijo empleando las geometrías optimizadas con las formulaciones del funcional de la densidad y empleando los métodos *ab-initio* G4(MP2), G4 y CBS-QB3. Independientemente de la geometría molecular de los reactivos y del estado de transición, se obtuvieron valores de barrera de $(10,2 \pm 0,6) \text{ kcal mol}^{-1}$ empleando el nivel de teoría G4(MP2) y $(10,0 \pm 0,6) \text{ kcal mol}^{-1}$ con la teoría G4. En los cálculos con el método CBS-QB3 se obtuvo un valor de barrera de reacción similar al obtenido por medio de la teoría del funcional de la densidad, $\Delta E_0 = (6,7 \pm 0,2) \text{ kcal mol}^{-1}$. La dispersión hallada en los cálculos de la barrera de la reacción por medio de los diferentes métodos es comparable a la precisión de los distintos niveles de teoría descrita en el Capítulo 2.

Respecto a las discrepancias halladas, Karton et al. [97] han estudiado la eficiencia de diversos métodos *ab-initio* de alta precisión en el cálculo de la energía de atomización, hallando que los métodos G4(MP2) y G4 poseen errores de cálculo significativos en sistemas que incluyen enlaces altamente polares con O así como en sistemas altamente fluorados o clorados. Estas diferencias obtenidas para el valor de ΔE_0 y la eficiencia de los métodos *ab-initio* en el cálculo de parámetros termodinámicos serán analizadas en las siguientes secciones,

comparando los resultados experimentales de la constante de velocidad de la reacción con los calculados.

10.3.2. Determinación de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2}

En la Sección 3.7 se calculó la constante de velocidad de reacción empleando la teoría del estado de transición,

$$k = \frac{(RT)^2}{h} \frac{1}{p^\theta} \frac{\bar{q}_{C^\ddagger, m}^\theta}{q_{A, m}^\theta q_{B, m}^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (10.5)$$

y se definió el factor preexponencial como

$$\mathcal{A} = \frac{(RT)^2}{h} \frac{1}{p^\theta} \frac{\bar{q}_{C^\ddagger, m}^\theta}{q_{A, m}^\theta q_{B, m}^\theta} \quad (10.6)$$

siendo ΔE_0 la barrera de energía de la reacción, $\bar{q}_{C^\ddagger, m}^\theta$ la función de partición del estado de transición, $\text{CCl}_2\text{O}_2^\ddagger$, y $q_{A, m}^\theta$ y $q_{B, m}^\theta$ las funciones de partición de los reactivos, $A = \text{O}_2$ y $B = \text{CCl}_2$, respectivamente, calculadas empleando los parámetros termodinámicos descritos en la Sección anterior. En la Tabla 10.7 se muestran los cálculos de $\mathcal{A}$ y k_{O_2} a una temperatura de 300 K para los diferentes funcionales de la densidad. En la Tabla 10.8 pueden observarse los cálculos de la constante k_{O_2} empleando los métodos A G4, G4MP2 y CBS-QB3 y utilizando las geometrías optimizadas por medio de la teoría del funcional de la densidad con la base 6-311+G(3df). Se obtuvieron valores similares de $\mathcal{A}$ para los diferentes niveles de teoría, resultando $\mathcal{A} = (1,50 \pm 0,22) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Con los métodos del funcional de la densidad se obtuvo la constante de velocidad de reacción $k_{O_2} = (3,5 \pm 7,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que con los métodos *ab-initio* el valor de la misma resultó $k_{O_2} = (4,5 \pm 1,1) \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el método G4(MP2), $k_{O_2} = (5,8 \pm 1,5) \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el G4 y $k_{O_2} = (2,4 \pm 0,6) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el método CBS-QB3, donde las incertezas corresponden a 1σ de los resultados obtenidos para los diferentes funcionales de la densidad. Puede verse que la mayor variabilidad en el cálculo de k_{O_2} proviene del cálculo de la barrera de energía de la reacción. Se observa que los valores de k_{O_2} derivados de la información obtenida con los modelos DFT y los *ab-initio* son significativamente diferentes. No obstante ambos valores son consistentes con el límite superior medido por Tiee y colaboradores [9]. El valor de $(7,0 \pm 0,1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenido experimentalmente en el presente trabajo es mayor que los calculado con la teoría del funcional de la densidad o con los métodos *ab-initio* a 300 K. En las Tablas 10.9 y 10.10 se muestran los valores medios de k_{O_2} a diferentes temperaturas en el intervalo 300 K - 2000 K, calculados por medio de la teoría del funcional de la densidad y a partir de los métodos CBS-QB3, G4(MP2) y G4, respectivamente. En el Apéndice I se muestran los cálculos a partir de los cuales se derivan dichos resultados de las respectivas Tablas.

El valor de la constante de velocidad de la reacción medido es comparable al que resulta de los cálculos empleando el formalismo DFT a una temperatura de $(712 \pm 150) \text{ K}$. Por

TABLA 10.7: Cálculos del factor preexponencial $\mathcal{A}$ y de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Nivel de teoría	$\mathcal{F}$	k_{O_2}
B3LYP	$1,69 \times 10^{-13}$	$1,76 \times 10^{-17}$
BMK	$1,35 \times 10^{-13}$	$7,12 \times 10^{-20}$
M06-2X	$1,38 \times 10^{-13}$	$7,65 \times 10^{-20}$
M05-2X	$1,36 \times 10^{-13}$	$2,72 \times 10^{-19}$
B98	$1,62 \times 10^{-13}$	$1,12 \times 10^{-17}$
B97-1	$1,61 \times 10^{-13}$	$3,17 \times 10^{-17}$
B97-2	$1,57 \times 10^{-13}$	$1,27 \times 10^{-18}$
M06-HF	$8,13 \times 10^{-14}$	$2,62 \times 10^{-23}$
PBE1PBE	$1,74 \times 10^{-13}$	$2,64 \times 10^{-16}$
mPW1PW91	$1,74 \times 10^{-13}$	$6,63 \times 10^{-17}$
BH&HLYP	$1,42 \times 10^{-13}$	$4,79 \times 10^{-21}$
X3LYP	$1,66 \times 10^{-13}$	$3,34 \times 10^{-17}$
G4MP2	$1,57 \times 10^{-13}$	$4,98 \times 10^{-21}$
G4	$1,57 \times 10^{-13}$	$6,41 \times 10^{-21}$
CBS-QB3	$1,51 \times 10^{-13}$	$1,93 \times 10^{-18}$

TABLA 10.8: Cálculos del factor preexponencial $\mathcal{A}$ y de la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

DFT	G4MP2	G4	CBS-QB3
B3LYP	$4,39 \times 10^{-21}$	$5,63 \times 10^{-21}$	$2,56 \times 10^{-18}$
BMK	$2,53 \times 10^{-21}$	$3,32 \times 10^{-21}$	$1,59 \times 10^{-18}$
M06-2X	$3,52 \times 10^{-21}$	$5,01 \times 10^{-21}$	$2,79 \times 10^{-18}$
M05-2X	$3,83 \times 10^{-21}$	$5,65 \times 10^{-21}$	$2,80 \times 10^{-18}$
B98	$4,66 \times 10^{-21}$	$6,01 \times 10^{-21}$	$2,45 \times 10^{-18}$
B97-1	$5,32 \times 10^{-21}$	$6,71 \times 10^{-21}$	$2,67 \times 10^{-18}$
B97-2	$2,98 \times 10^{-21}$	$4,26 \times 10^{-21}$	$1,86 \times 10^{-18}$
PBE1PBE	$5,99 \times 10^{-21}$	$8,70 \times 10^{-21}$	$3,01 \times 10^{-18}$
mPW1PW91	$5,01 \times 10^{-21}$	$7,25 \times 10^{-21}$	$2,73 \times 10^{-18}$
X3LYP	$4,37 \times 10^{-21}$	$5,70 \times 10^{-21}$	$1,25 \times 10^{-18}$

medio de los métodos G4(MP2) y G4 se obtiene $T = (1040 \pm 30) \text{ K}$ y, utilizando el formalismo CBS-QB3, resulta $T = (750 \pm 20) \text{ K}$. En la Sección 8.3 se describieron los cálculos de la constante de velocidad de recombinación entre radicales CCl_2 en función de la presión y la temperatura. Las curvas de *fall off* calculadas fueron comparadas con las experimentales y se concluyó que los valores son consistentes en un intervalo de temperaturas entre 500 K y 700 K. En la Sección 9.3 se caracterizó la dependencia de la presión y la temperatura de la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$. El valor de ΔE_0 fue calculado a partir de los niveles de teoría G4(MP2) y G4 y se obtuvieron valores teóricos compatibles con los experimentales para temperaturas de 520 K y 700 K, respectivamente. De manera que, el intervalo de temperaturas hallado para la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ empleando los métodos del funcional de la densidad, es consistente con los correspondientes a las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ y $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$.

Al realizar el cálculo de k_{O_2} utilizando la temperatura que resulta de los ajustes, $T =$

TABLA 10.9: Constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, en función de la temperatura. Valores medios correspondientes a los cálculos realizados utilizando los métodos DFT. En la columna Δk_{O_2} se muestra la desviación estándar del cálculo de k_{O_2} para cada temperatura.

T [K]	k_{O_2}	Δk_{O_2}
300	$3,62 \times 10^{-16}$	$1,29 \times 10^{-15}$
500	$5,00 \times 10^{-15}$	$1,25 \times 10^{-14}$
1000	$1,05 \times 10^{-13}$	$1,48 \times 10^{-13}$
1250	$2,53 \times 10^{-13}$	$3,00 \times 10^{-13}$
1500	$5,02 \times 10^{-13}$	$5,18 \times 10^{-13}$
1750	$8,74 \times 10^{-13}$	$8,10 \times 10^{-13}$
2000	$1,39 \times 10^{-12}$	$1,18 \times 10^{-12}$

TABLA 10.10: Constante de velocidad de reacción, k_{O_2} , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, en función de la temperatura. Cálculos realizados utilizando los métodos G4MP2 y G4.

T [K]	$k_{G4(MP2)}$	$\Delta k_{G4(MP2)}$	k_{G4}	Δk_{G4}	$k_{CBS-QB3}$	$\Delta k_{CBS-QB3}$
300	$4,73 \times 10^{-21}$	$1,83 \times 10^{-21}$	$6,59 \times 10^{-21}$	$2,89 \times 10^{-21}$	$2,89 \times 10^{-18}$	$1,65 \times 10^{-18}$
500	$9,03 \times 10^{-18}$	$1,99 \times 10^{-18}$	$1,10 \times 10^{-17}$	$0,26 \times 10^{-17}$	$4,19 \times 10^{-16}$	$1,15 \times 10^{-16}$
1000	$5,61 \times 10^{-15}$	$0,82 \times 10^{-15}$	$6,17 \times 10^{-15}$	$0,92 \times 10^{-15}$	$3,84 \times 10^{-14}$	$0,46 \times 10^{-14}$
1250	$2,51 \times 10^{-14}$	$0,35 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-14}$	$0,38 \times 10^{-14}$	$1,18 \times 10^{-13}$	$0,12 \times 10^{-13}$
1500	$7,43 \times 10^{-14}$	$1,00 \times 10^{-14}$	$7,92 \times 10^{-14}$	$1,06 \times 10^{-14}$	$2,70 \times 10^{-13}$	$0,25 \times 10^{-13}$
1750	$1,71 \times 10^{-13}$	$0,22 \times 10^{-13}$	$1,81 \times 10^{-13}$	$0,24 \times 10^{-13}$	$5,20 \times 10^{-13}$	$0,46 \times 10^{-13}$
2000	$3,35 \times 10^{-13}$	$0,43 \times 10^{-13}$	$3,52 \times 10^{-13}$	$0,45 \times 10^{-13}$	$8,88 \times 10^{-13}$	$0,77 \times 10^{-13}$

640 K, se obtuvo $k_{O_2} = 1,74 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ para la teoría del funcional de la densidad, $k_{O_2} = 1,27 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ para el método G4(MP2), $k_{O_2} = 1,47 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ para el método G4 y $k_{O_2} = 2,14 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ con el modelo CBS-QB3. Por lo tanto, el valor de k_{O_2} hallado experimentalmente resulta comparable a los calculados por medio de los niveles de teoría DFT y CBS-QB3.

El error en el cálculo de ΔE_0 puede estimarse en $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ en los modelos que emplean los niveles de teoría CBS-QB3 [98], G4(MP2) [20] y G4 [21], mientras que para la teoría del funcional de la densidad, como puede verse de la Tabla 2.6, se estima un error teórico de $\pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Los errores de cálculo reportados resultan comparables a la desviación estándar de la barrera de reacción calculada empleando los formalismos DFT o *ab-initio*. Por lo tanto, en el cálculo de la constante de velocidad de reacción utilizando los métodos DFT o *ab-initio* se estima un error teórico de hasta un factor 5 en el intervalo de temperaturas 500 - 700 K. Luego, los resultados obtenidos empleando el formalismo del funcional de la densidad y el modelo CBS-QB3 son comparables al valor de k_{O_2} experimental, $7,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. En particular, este valor es muy próximo al que resulta de los cálculos de k_{O_2} , empleando el nivel de teoría B3LYP, $k_{O_2}(T = 640 \text{ K}) = 6,86 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Para la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura se obtuvieron las expresiones

$$k_{\infty}(\text{B3LYP}) = 3,60 \times 10^{-14} (T/300)^{2,48} \exp(-2300 \text{ K}/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10.7)$$

$$k_{\infty}(\text{CBS-QB3}) = 3,01 \times 10^{-14} (T/300)^{2,47} \exp(-2900 \text{ K}/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10.8)$$

Los cálculos empleando los métodos G4 y G4MP2 subestiman el valor de la constante de velocidad de reacción, o, equivalentemente, sobrestiman el valor de temperatura necesario para compatibilizar los resultados experimentales con los calculados. Esto último se debe a que para la barrera de la reacción se obtiene un valor de aproximadamente 10 kcal mol^{-1} por medio de los métodos G4(MP2) y G4, mientras que empleando el formalismo del funcional de la densidad se obtiene un valor medio de ΔE_0 de $6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, similar al calculado utilizando el método CBS-QB3. Luego, al comparar los resultados teóricos con el valor determinado en el experimento, especulamos con la posibilidad de que los métodos G4 y G4MP2, introduzcan errores elevados en el cálculo de la barrera de la reacción, similares a los hallados en la referencia [97] para la energía de atomización de las especies de la base de datos W4-17, en particular en óxidos de azufre y compuestos altamente fluorados o clorados. Respecto a los métodos G4(MP2) y G4, como se describió en el Capítulo 2, éstos incluyen cálculos de energía de punto fijo al nivel CCSD(T)/6-31G(*d*) y suman términos de corrección al nivel MP2 y MP4, donde las geometrías son optimizadas al nivel B3LYP/6-31G(2*df*,*p*). Los cálculos de los distintos términos para el método G4 empleando las geometrías moleculares optimizadas con las teorías B3LYP, BMK y M06-2X se muestran en la Tabla 10.11. Puede observarse que los cálculos de ΔE_0 están determinados principalmente por el término de la barrera de reacción calculado al nivel CCSD(T)/6-31G(*d*) y que, los términos de corrección calculados al nivel MP4, al igual que el factor $E(\text{HLC})$, contribuyen de forma minoritaria al valor de la barrera de la reacción. Por lo tanto, los errores en la determinación de la barrera de energía de la reacción se asocian al cálculo CCSD(T) con una base reducida, aunque no se descarta que pueda haber errores asociados a la determinación de la geometría del estado de transición, como se halló en los sistemas $\text{H} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{HF} + \text{F}$ y $\text{HF} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{H}$ empleando la teoría G4 [98]. En la referencia [98] Curtiss et al. hallaron errores importantes en la determinación de las barreras de energía de dichas reacciones, los que se corrigieron empleando en la teoría G4 las geometrías de estados de transición optimizadas al nivel QCISD/MG3. Finalmente, en la referencia [22], Montgomery et al. caracterizaron la precisión del método CBS-QB3, mostrando que es muy confiable para el cálculo de propiedades de estados de transición, incluyendo variaciones de la energía de punto cero evaluada en la coordenada de reacción intrínseca.

TABLA 10.11: Factores que intervienen en el cálculo de energía empleando el método G4. Se realizaron cálculos de punto fijo empleando diferentes formulaciones de la teoría del funcional de la densidad con la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).

Nivel de Cálculo	DFT	CCl ₂ O ₂ [‡] hartree	CCl ₂ hartree	O ₂ hartree	Δ kcal mol ⁻¹
CCSD(T)	B3LYP	-1107,082893	-957,136575	-149,960813	9,10
	M06-2X	-1107,080357	-957,135907	-149,9592	9,26
	BMK	-1107,082189	-957,136693	-149,960396	9,35
ΔE ⁺	B3LYP	-0,018259	-0,008609	-0,008908	-0,47
	M06-2X	-0,018159	-0,008753	-0,008864	-0,34
	BMK	-0,018135	-0,008514	-0,008893	-0,46
ΔE(2df, p)	B3LYP	-0,239203	-0,145272	-0,094211	0,18
	M06-2X	-0,24082	-0,145465	-0,095019	-0,21
	BMK	-0,239861	-0,145285	-0,094458	-0,074
ΔE(G3LargeXP)	B3LYP	-0,923693	-0,766386	-0,159007	1,07
	M06-2X	-0,92446	-0,766833	-0,159399	1,11
	BMK	-0,923464	-0,766138	-0,159127	1,13
ΔE(HF)	B3LYP	-0,043361	-0,025226	-0,018922	0,49
	M06-2X	-0,043246	-0,02522	-0,018909	0,55
	BMK	-0,043308	-0,025222	-0,018917	0,52
E(HLC)	B3LYP	-0,104674	-0,062523	-0,040522	-1,02
	M06-2X	-0,104674	-0,062523	-0,040522	-1,02
	BMK	-0,104674	-0,062523	-0,040522	-1,02
E(ZPE)	B3LYP	0,009228	0,004065	0,003748	0,89
	M06-2X	0,009711	0,004334	0,004052	0,83
	BMK	0,009791	0,00425	0,004005	0,96
G4	B3LYP	-1108,402855	-958,140526	-150,278635	10,23
	M06-2X	-1108,402005	-958,140367	-150,277861	10,18
	BMK	-1108,40184	-958,140125	-150,278308	10,41

En la Sección 10.3.3 se muestran los cálculos de la superficie de energía potencial en función de la distancia entre los átomos de carbono y oxígeno, r_{co} , optimizando el resto de los parámetros de la geometría molecular. Se describen los mecanismos de las reacciones del radical CCl₂ con O₂(³Σ_g⁻) y O₂(¹Δ), se encuentra una región de entrecruzamiento de ambos sistemas, y se discuten las posibles implicancias cinéticas del mismo. En la Sección 10.3.4 se realiza un estudio de la factorización de la barrera de energía de la reacción en los términos de correlación e intercambio de la teoría del funcional de la densidad. Y en la Sección 10.3.5 se describe el efecto de incluir la corrección por dispersión en el cálculo de la misma.

10.3.3. Canales de mínima energía para la reacción del radical CCl₂ con O₂(³Σ_g⁻) y O₂(¹Δ)

A partir de la identificación del estado de transición se calculó la coordenada de reacción intrínseca, identificando los reactivos y el intermediario de la reacción. En la Figura 10.9 se muestran las longitudes de los enlaces C-O y O-O y en la Figura 10.10 los ángulos θ y ψ en

función de la coordenada intrínseca de reacción s . Puede observarse que la misma queda determinada principalmente por la longitud del enlace C-O, r_{CO} .

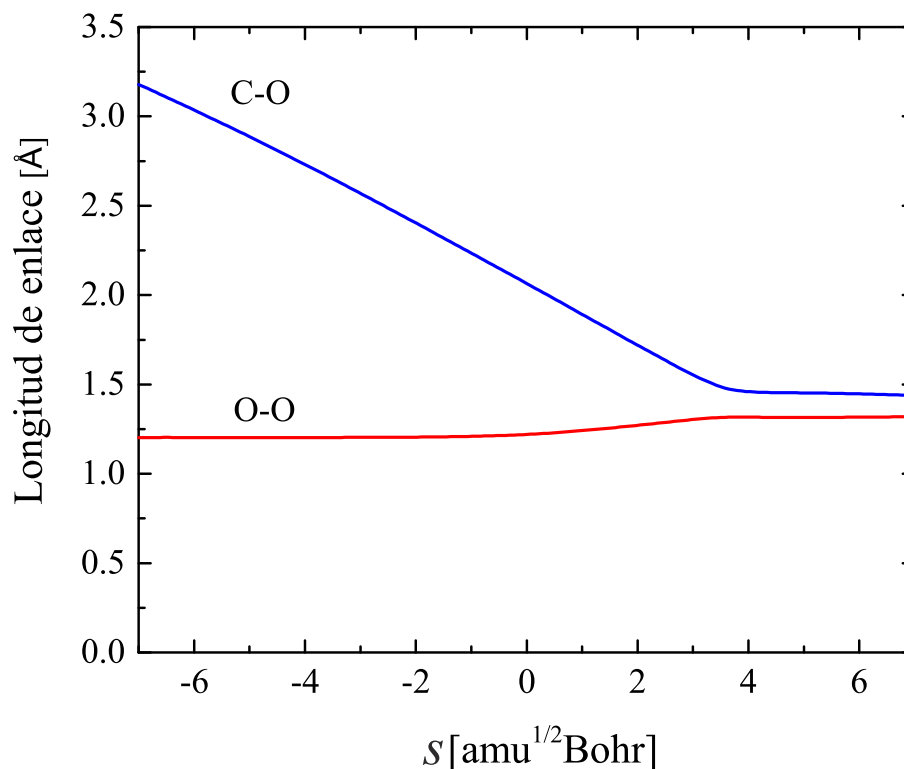


FIGURA 10.9: Longitudes de enlace r_{CO} y r_{OO} en función de la coordenada intrínseca de reacción s .

En la Tabla 10.12 se muestran las entalpías de los reactivos, intermediarios, estados de transición y productos correspondientes al mecanismo de la reacción del radical CCl_2 con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ y $\text{O}_2(^1\Delta)$ calculadas empleando la teoría del funcional de la densidad. En la Figura 10.11 se muestra el mecanismo y los cálculos utilizando el nivel de teoría B3LYP.

TABLA 10.12: Entalpías de reacción en kcal mol⁻¹ a 0 K relativas a CCl₂+O₂(³Σ_g⁻)

Nivel de teoría	O ₂ (¹ Δ _g)	[CCl ₂ O ₂] [#] (TS1)	CCl ₂ O ₂ (T)	[CCl ₂ O - -O] [#] (TS2)	CCl ₂ +O ₂ (³ P)	CCl ₂ O ₂ (S)	[CCl ₂ - -OO] [#] (TS3)	Didlorodioxirano
B3LYP	38,47	5,45	-12,60	-11,87	-43,74	-35,34	-17,60	-57,33
BMK	37,20	8,59	-15,49	-12,52	-50,94	-38,40	-19,94	-66,33
M06-2X	37,00	8,56	-15,44	-11,53	-48,66	-37,67	-19,20	-67,72
M05-2X	40,05	7,85	-16,85	-13,57	-50,32	-37,02	-18,79	-65,49
B98	38,92	5,73	-12,87	-11,54	-43,52	-35,37	-17,71	-59,60
B97-1	38,46	5,10	-12,93	-11,54	-42,37	-36,03	-18,27	-60,38
B97-2	39,80	7,01	-10,88	-9,24	-42,16	-34,40	-15,68	-59,27
PBE1PBE	40,81	3,88	-17,59	-14,96	-46,20	-38,19	-19,38	-64,11
mPW1PW91	40,69	4,71	-16,75	-14,44	-47,09	-37,04	-18,50	-62,61
X3LYP	38,81	5,09	-13,63	-12,72	-44,46	-35,86	-18,12	-58,21

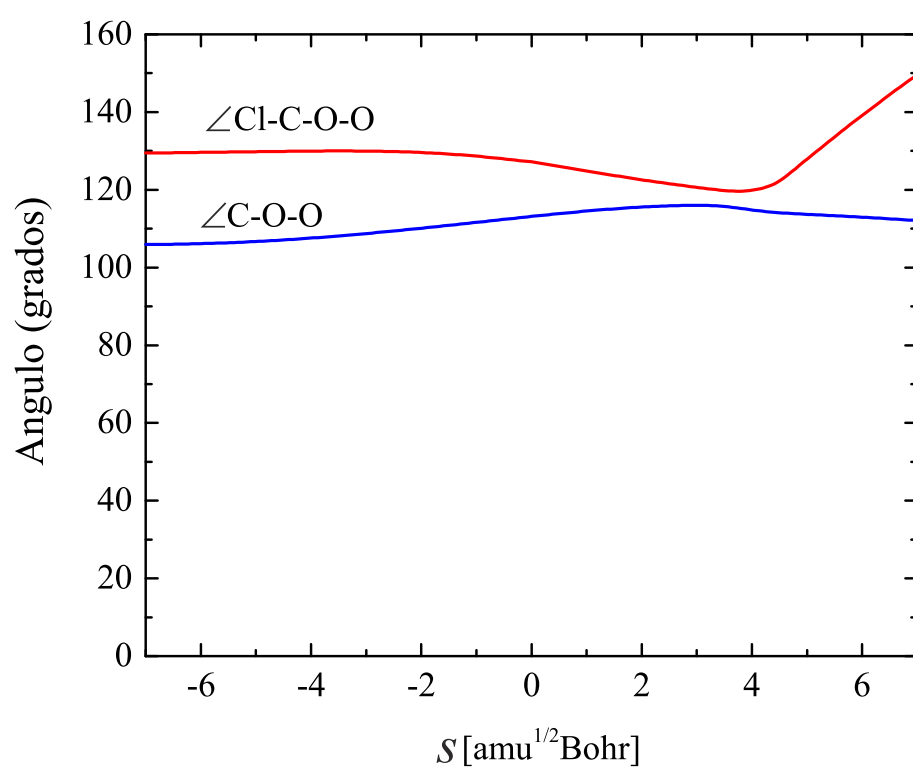


FIGURA 10.10: Ángulos de enlace $\theta = \angle \text{C-O-O}$ y $\psi = \angle \text{Cl-C-O-O}$ en función de la coordenada intrínseca de reacción s .

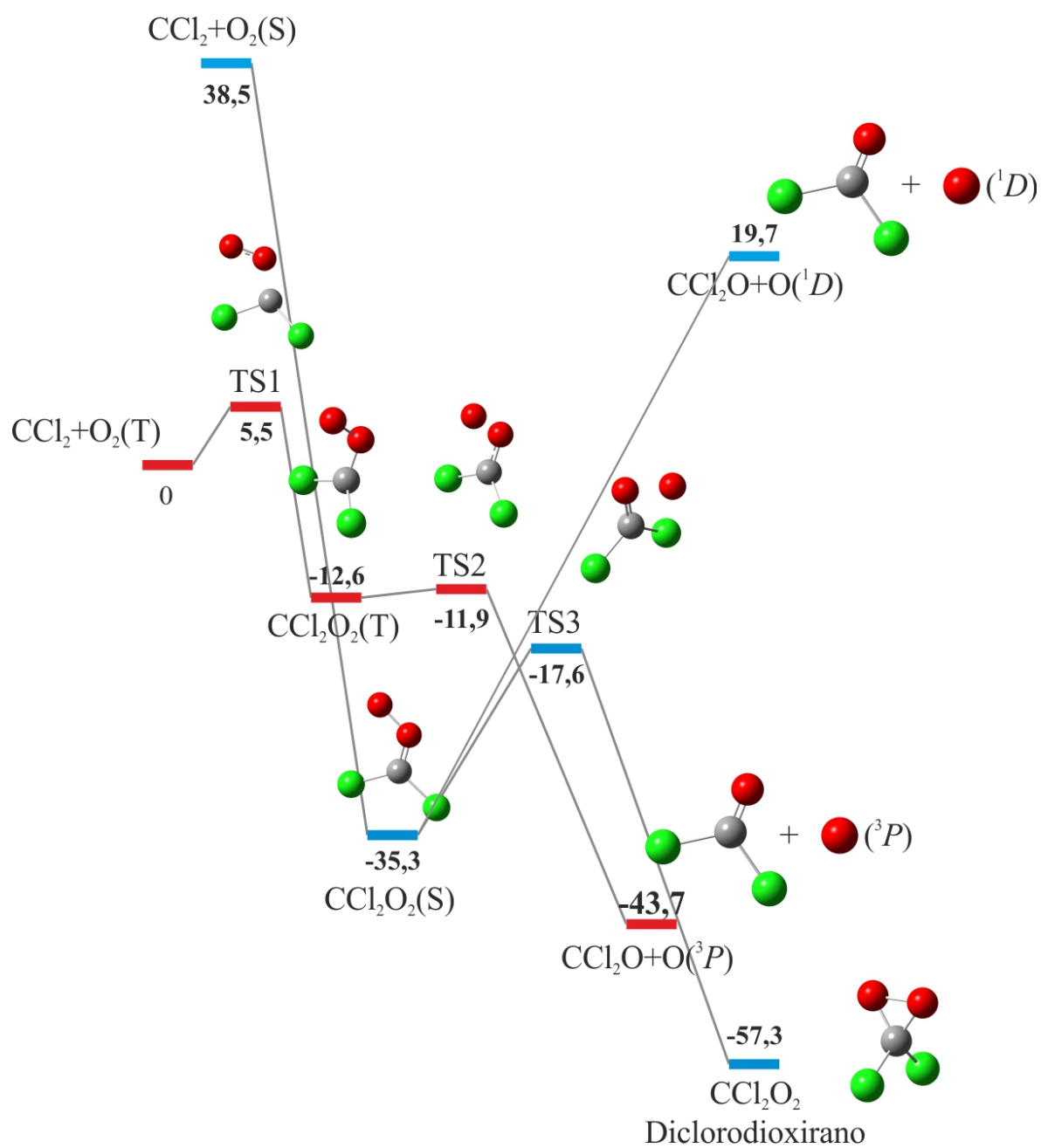


FIGURA 10.11: Mecanismo de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ (—) y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1\Delta)$ (—). Cálculos realizados con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

A partir del nivel de cálculo B3LYP/6-311+G(3df) se observa que la reacción con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ se inicia sobrepasando la barrera electrónica en la cual se localiza el estado de transición (Figura 10.8), $5,45 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del nivel de energía de los reactivos. La reacción del radical con $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ transcurre sin barrera y, la energía de los reactivos en la configuración de spin singlete es $38,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que la de los reactivos en la configuración de spin triplete. La energía del intermediario $\text{CCl}_2\text{O}_2(\text{T})$ se encuentra $12,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la de los reactivos $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, formándose con un alto grado de excitación vibracional. Luego de sobrepasada la barrera de $0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ correspondiente al estado de transición TS2, el aducto se disocia rápidamente a través de un proceso de fisión simple formando los productos $\text{CCl}_2\text{O} + \text{O}(^3P)$, cuya energía se encuentra $43,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la de los reactivos. La energía del intermediario en la configuración de spin singlete, $\text{CCl}_2\text{O}_2(\text{S})$ se halla $73,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la de los reactivos $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ y conduce a la formación de diclorodioxirano a través de una barrera de $17,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ correspondiente al estado de transición TS3, resultando $57,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que los reactivos $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$. No se hallan reportes en la literatura de este compuesto y, la geometría optimizada del mismo se muestra en la Figura 10.12. También, a partir del intermediario $\text{CCl}_2\text{O}_2(\text{S})$ y, por medio de un proceso de fisión simple, pueden obtenerse los productos $\text{CCl}_2\text{O} + \text{O}(^1D)$, ubicándose la energía de los mismos $19,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la de los reactivos $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, y resultando el diclorodioxirano 77 kcal mol^{-1} más estable. Luego, el único canal que conduce a la formación de fosgeno, CCl_2O , es el de reacción del radical CCl_2 con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$.

El intermediario CCl_2O_2 en la configuración singlete posee una estabilidad $22,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que el intermediario en la configuración triplete, lo que probablemente determina un entrecruzamiento de ambas configuraciones. En la Figura 10.13 se muestra un esquema de las geometrías de los intermediarios de reacción singlete y triplete optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). El intermediario singlete posee una configuración planar, mientras que el triplete posee un ángulo diedro $\angle\text{C-O-O-Cl} = 138,72^\circ$ como se detalló en la Tabla 10.1. Las longitudes de enlace en la configuración singlete resultan $r_{\text{CO}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{OO}} = 1,37 \text{ \AA}$ y $r_{\text{CCl}} = 1,68 \text{ \AA}$. Y para los ángulos en la geometría optimizada se obtuvieron valores de $\angle\text{Cl-C-Cl} = 120,44^\circ$, $\angle\text{C-O-O} = 119,27^\circ$, $\angle\text{C-O-O-Cl} = 180^\circ$ y $\angle\text{Cl-C-O} = 122,32^\circ$. Se observan diferencias significativas en los parámetros optimizados de la configuración triplete, para la cual se obtuvieron longitudes de enlace $r_{\text{CO}} = 1,37 \text{ \AA}$, $r_{\text{OO}} = 1,35 \text{ \AA}$ y $r_{\text{CCl}} = 1,71 \text{ \AA}$ y ángulos $\angle\text{Cl-C-Cl} = 119,18^\circ$, $\angle\text{C-O-O} = 113,20^\circ$, $\angle\text{C-O-O-Cl} = 74,29^\circ$ y $\angle\text{Cl-C-O} = 116,38^\circ$.

Es de importancia caracterizar la región de cruce de ambas configuraciones debido a que esto podría resultar en una disminución de la barrera de energía requerida para la reacción. Este tipo de comportamiento ha sido observado por Yoshizawa et al. [99] en su estudio de la conversión de metano en metanol por FeO^+ . Encontraron un cruce de las superficies de energía potencial de las configuraciones de spin 6 y 4. Realizaron cálculos al nivel de teoría B3LYP, y encontraron que dicho cruce llevaba a una disminución significativa de la barrera de reacción, de $31,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $22,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. En el presente trabajo, se realizaron cálculos de las curvas de energía potencial electrónica en función de la longitud de enlace r_{co} en las configuraciones triplete y singlete, optimizando el resto de los parámetros de la

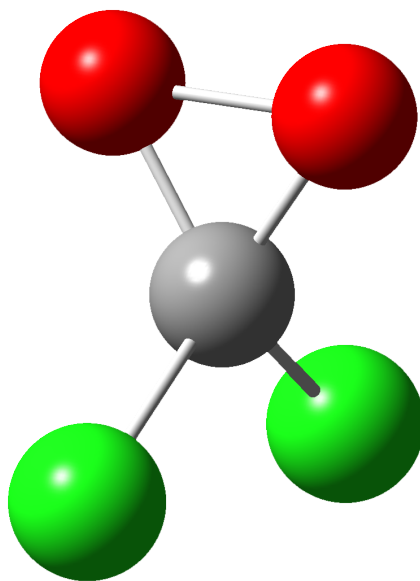


FIGURA 10.12: Esquema de la geometría del diclorodioxirano optimizada al nivel B3LYP/6-311+G(3df).

geometría molecular. En la Figura 10.14 se muestran los resultados obtenidos al emplear diferentes modelos del funcional de la densidad. Puede observarse que el entrecruzamiento de las superficies triplete y singlete se produce para una longitud del enlace CO menor a la correspondiente al estado de transición de la configuración triplete. Esto permitiría inferir que, de producirse el entrecruzamiento de sistemas, éste ocurriría una vez sobrepasada la barrera electrónica.

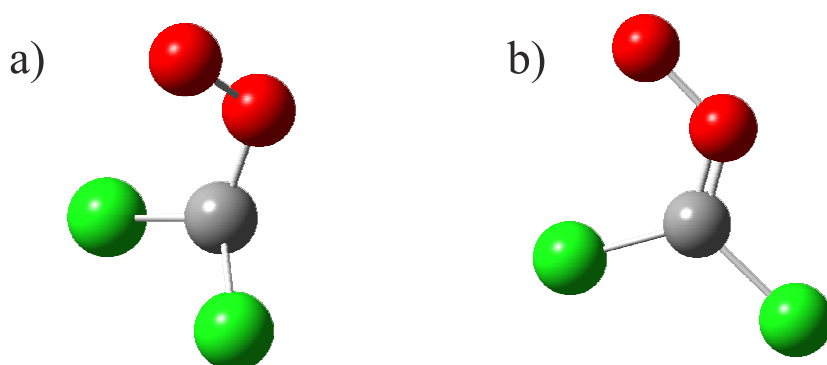


FIGURA 10.13: a) Intermediario de la reacción en la configuración de spin triplete. b) Intermediario de la reacción en la configuración de spin singlete.

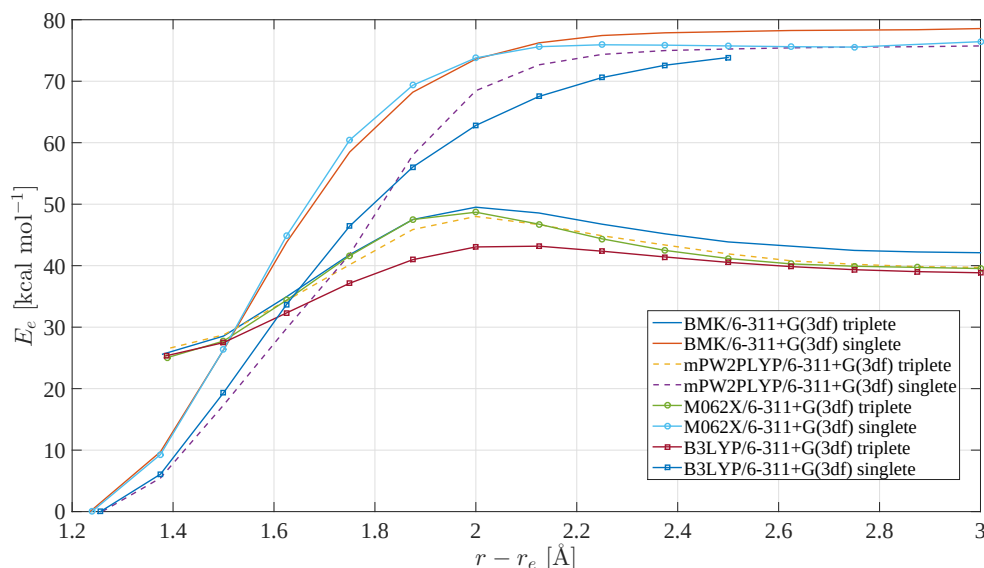


FIGURA 10.14: Potencial electrónico en función de la longitud del enlace CO, r_{CO} . Las energías son relativas a la del intermediario en la configuración singlete.

También se realizaron cálculos *ab-initio*, con el nivel de teoría $\text{BD(T)}/6\text{-}311\text{+G(3df)}/\text{B2P-LYP}/6\text{-}311\text{+G(3df)}$, obteniéndose resultados equivalentes a los de los modelos DFT, como puede verse en la Figura 10.15. Sin embargo, no se descartan implicancias sobre la cinética de la reacción, producidas por la proximidad de las superficies de energía potencial. Tampoco se descarta la posibilidad de que la reacción encuentre mecanismos que esquiven el estado de transición, como ocurre en las denominadas reacciones vagabundas, de las siglas en inglés, *roaming reactions*. Este tipo de mecanismo ha sido identificado en las reacciones de descomposición: $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ [100], $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ [101], [102], y $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ [103]. Los caminos de este tipo de reacciones han sido identificados mediante cálculos de trayectorias. La reacción comienza como un proceso de fisión simple.

Luego, el fragmento de la fisión comienza a desplazarse libremente y produce la abstracción de otro fragmento dando lugar a la eliminación de un compuesto molecular con alta energía vibracional.

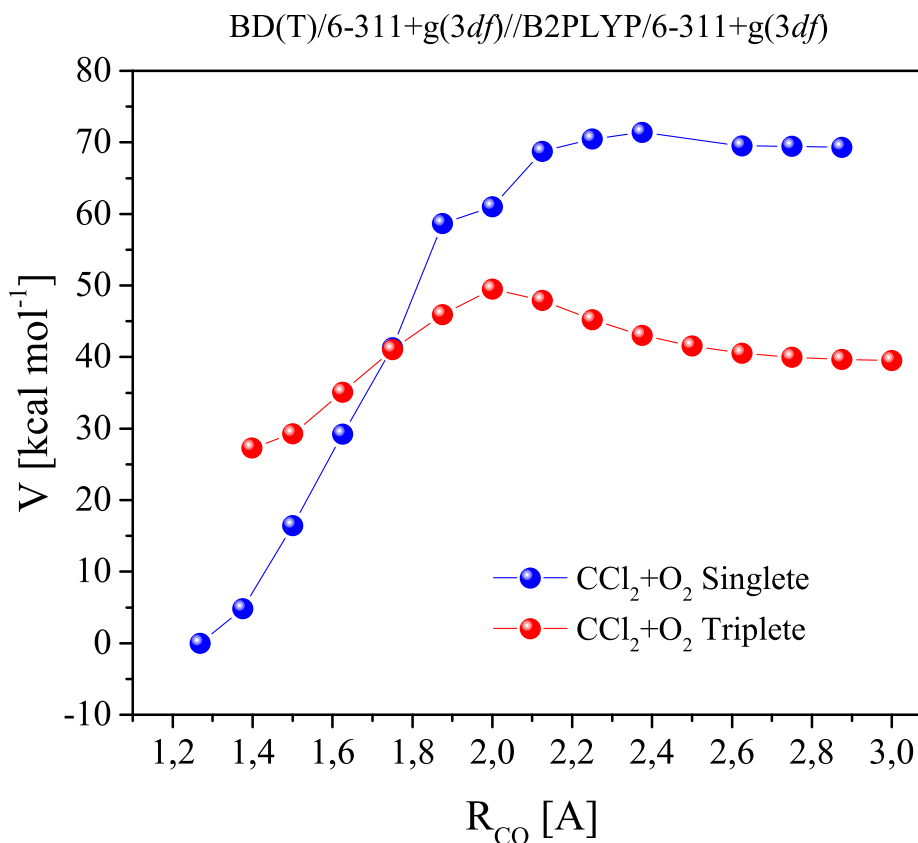


FIGURA 10.15: Energía electrónica en función de la coordenada r_{co} , calculada empleando el método BD(T)/6-311+G(3df) // B2PLYP/6-311+G(3df).

10.3.4. Caracterización de los factores que contribuyen a la barrera electrónica de la reacción $CCl_2 + O_2$ en DFT.

Como se describió en la Sección 2.2, en el formalismo del funcional de la densidad la energía electrónica molecular está determinada por la energía cinética de los electrones (E_T), la energía de atracción electrón-núcleo (V_{ne}), la energía de repulsión electrón-electrón (V_{ee}), la energía de repulsión núcleo-núcleo (V_{nn}) y la energía de correlación y de intercambio, E_{xc} . En la Figura 10.16 se muestran las curvas de energía electrónica en función de la distancia del enlace C-O para algunos de los funcionales empleados, todos los valores son relativos a la energía del intermediario de la reacción CCl_2O_2 .

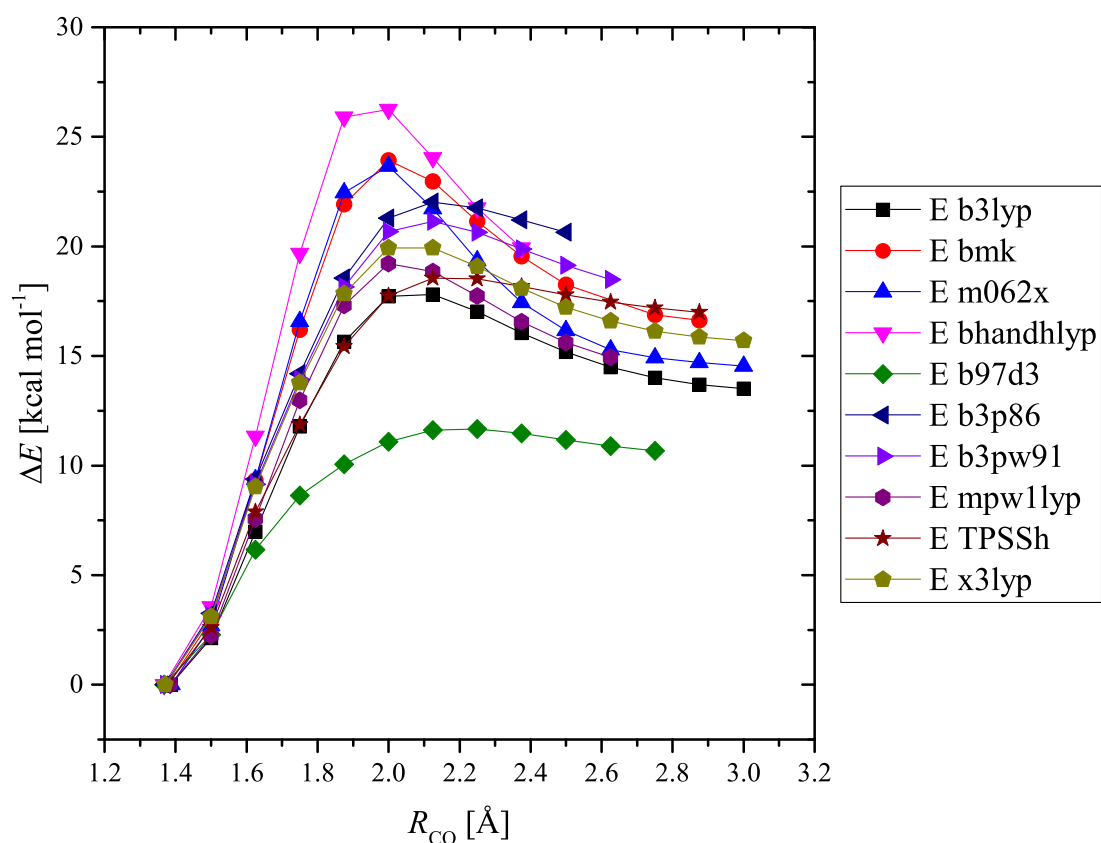


FIGURA 10.16: Energía electrónica en función de la longitud del enlace CO, R_{CO} . Cálculos realizados empleando distintos funcionales de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).

Puede observarse que la barrera ΔE_0 aumenta al disminuir la longitud del enlace C-O del estado de transición, R_{CO} . Esto puede explicarse a partir de los potenciales de repulsión nuclear y electrónico. La dependencia de ΔE_0 con R_{CO} se muestra en la Figura 10.17.

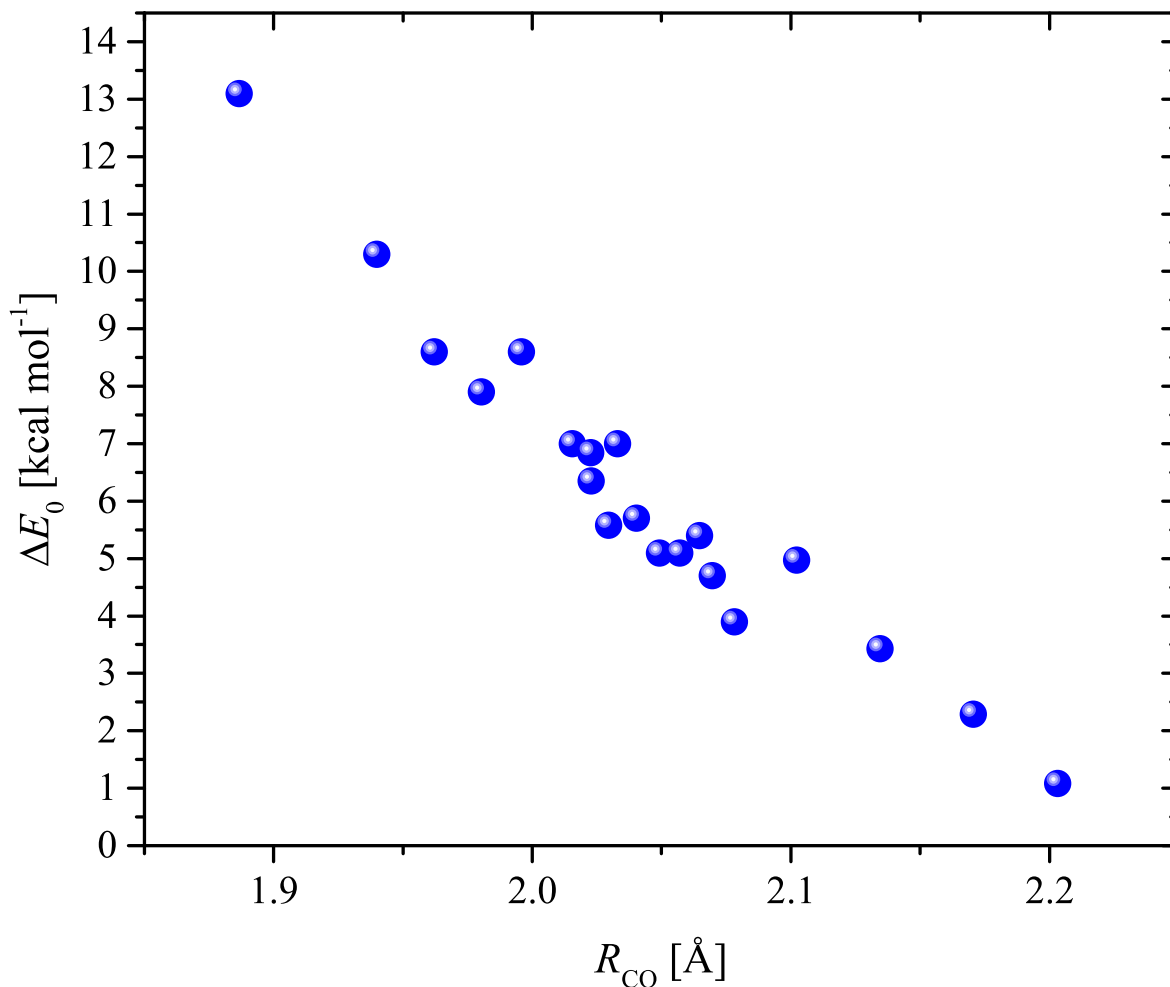


FIGURA 10.17: Barrera de reacción en función de la longitud del enlace C-O. Cálculos realizados a partir de diversas formulaciones del funcional de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).

Los términos que contribuyen a la energía electrónica son $E^* = E_T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ y el de correlación más intercambio $E_{xc} = E_x + E_c$. La dependencia de ΔE_0 con R_{CO} puede explicarse principalmente a partir de los términos de repulsión nuclear y electrónica, $V_{ee} + V_{nn}$, respectivamente. En la Figura 10.18 se muestran las contribuciones a la energía electrónica, $\Delta E = E^* + E_{xc}$, de los términos $E^* = E_T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ y $E_{xc} = E_x + E_c$. Puede observarse que ambos términos contribuyen de manera comparable en valor absoluto a la energía de la reacción, siendo E^* negativo y E_{xc} positivo. En la Figura 10.19 se ilustran los términos de intercambio E_x y de correlación E_c en función de la coordenada de reacción R_{CO} . Puede observarse que el término de correlación es aproximadamente un 10 % del término de intercambio.

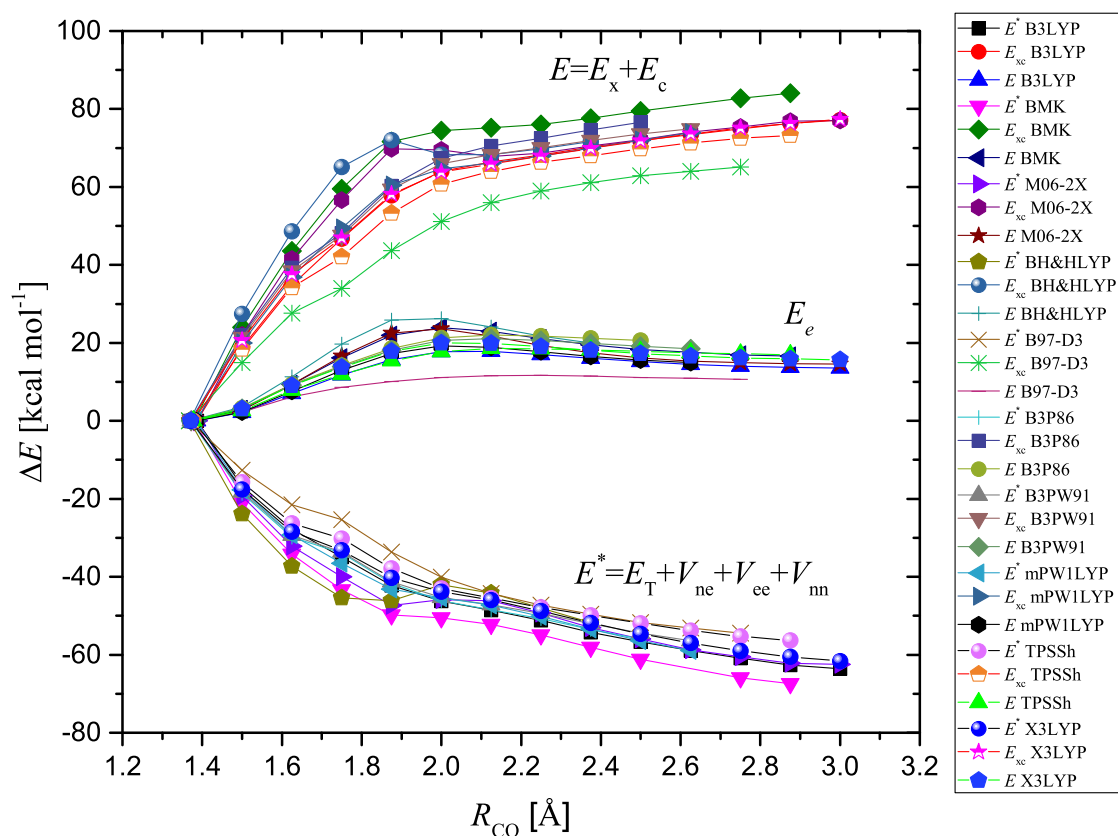


FIGURA 10.18: Factorización de la energía electrónica, E_e , en los términos E^* y E_{xc} . Cálculos realizados utilizando distintas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad y la base de funciones de Pople 6-311+G(3df).

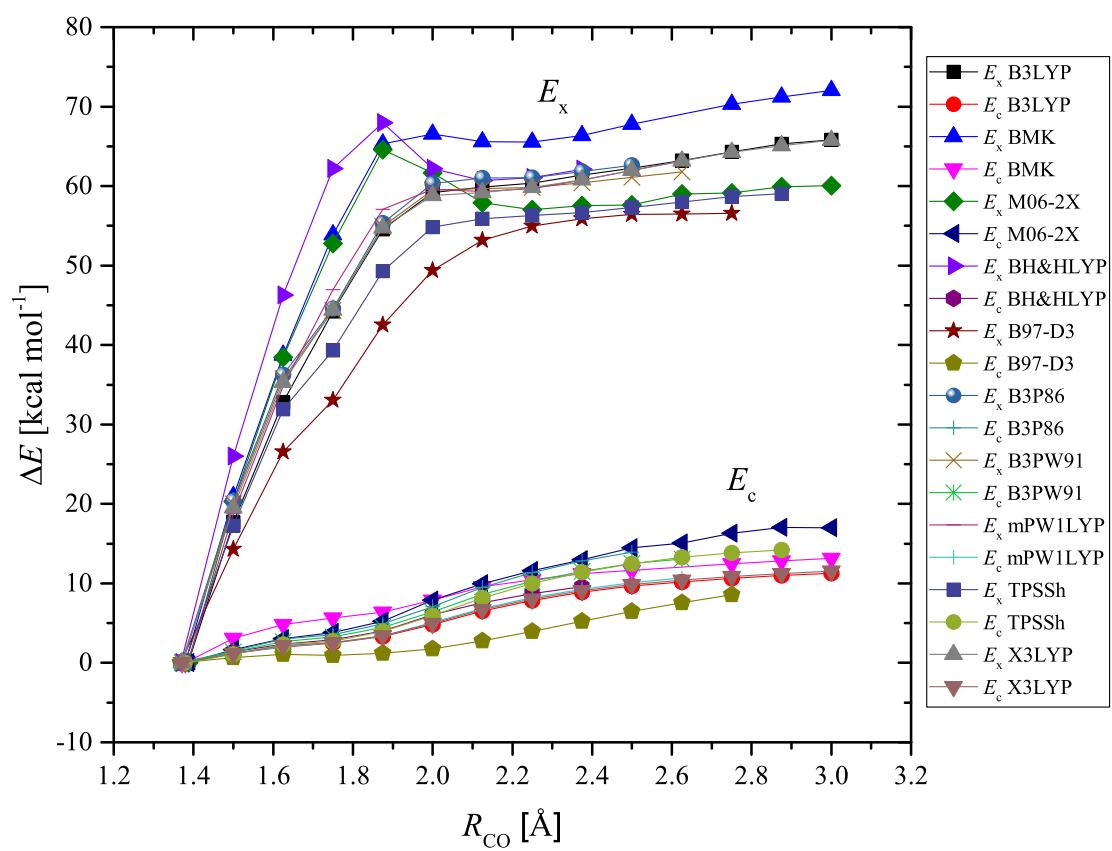


FIGURA 10.19: Energía de intercambio, y de correlación en función de la longitud del enlace C-O, R_{CO} .

En la Tabla 10.13 se muestra la contribución de cada término a la barrera de la reacción para los distintos funcionales, donde se definen los parámetros $\Delta E^* = \Delta E_T + \Delta V_{ne} + \Delta V_{ee} + \Delta V_{nn}$ y $\Delta E_{xc} = \Delta E_x + \Delta E_c$. ΔE_{zp} denota la contribución de la energía de punto cero a la barrera de energía de la reacción. A partir de los valores de la columna 2 correspondientes a ΔE^* se obtiene $\Delta E^* = (17,9 \pm 2,1)$ kcal mol⁻¹. La variación en la energía de correlación resulta negativa para todos los funcionales y se obtiene un valor $\Delta E_c = (-9,1 \pm 3,1)$ kcal mol⁻¹. Para el término de intercambio se obtiene $\Delta E_x = (-3,2 \pm 4,9)$ kcal mol⁻¹, encontrándose por medio de los distintos métodos DFT valores positivos y negativos como puede verse en la columna 3 de la Tabla 10.13. Y para el término de energía de punto cero se obtuvo $\Delta E_{zp} = (0,87 \pm 0,05)$ kcal mol⁻¹. Puede observarse que las variaciones relativas en ΔE_{zp} son las menores. Las variaciones en la energía de intercambio y de correlación, ΔE_x y ΔE_c , resultan similares para la mayoría de los funcionales, sin embargo para algunos funcionales la contribución a la barrera de la reacción del término de correlación, ΔE_c , es muy superior en valor absoluto a la correspondiente al término de intercambio, ΔE_x . Las fluctuaciones en los parámetros ΔE^* y ΔE_{xc} contribuyen a las fluctuaciones halladas en el cálculo de la barrera electrónica de reacción utilizando los distintos métodos del funcional de la densidad. Para la barrera electrónica de reacción se obtiene una fluctuación relativa del 40 %, mientras que para los términos ΔE^* , ΔE_{xc} y ΔE_{zp} se obtienen fluctuaciones del 10 %, 13 % y 6 %, respectivamente. Las variaciones en ΔE^* pueden explicarse a partir de las diferencias halladas en las geometrías optimizadas para el estado de transición de la reacción, y las fluctuaciones en ΔE_{xc} se deben a los distintos funcionales empleados en las teorías para tratar los términos de correlación e intercambio. La fluctuación relativa del término ΔE_x es mucho menor a la de los términos ΔE_x y ΔE_c . Esto último se debe a la correlación negativa de los términos ΔE_x y ΔE_c . En la Figura 10.20 se muestran los parámetros ΔE_{xc} , ΔE_x y ΔE_c para los métodos DFT empleados y en la Figura 10.21 se ilustra ΔE_c en función de ΔE_x , de donde puede observarse la correlación negativa entre los parámetros ΔE_x y ΔE_c .

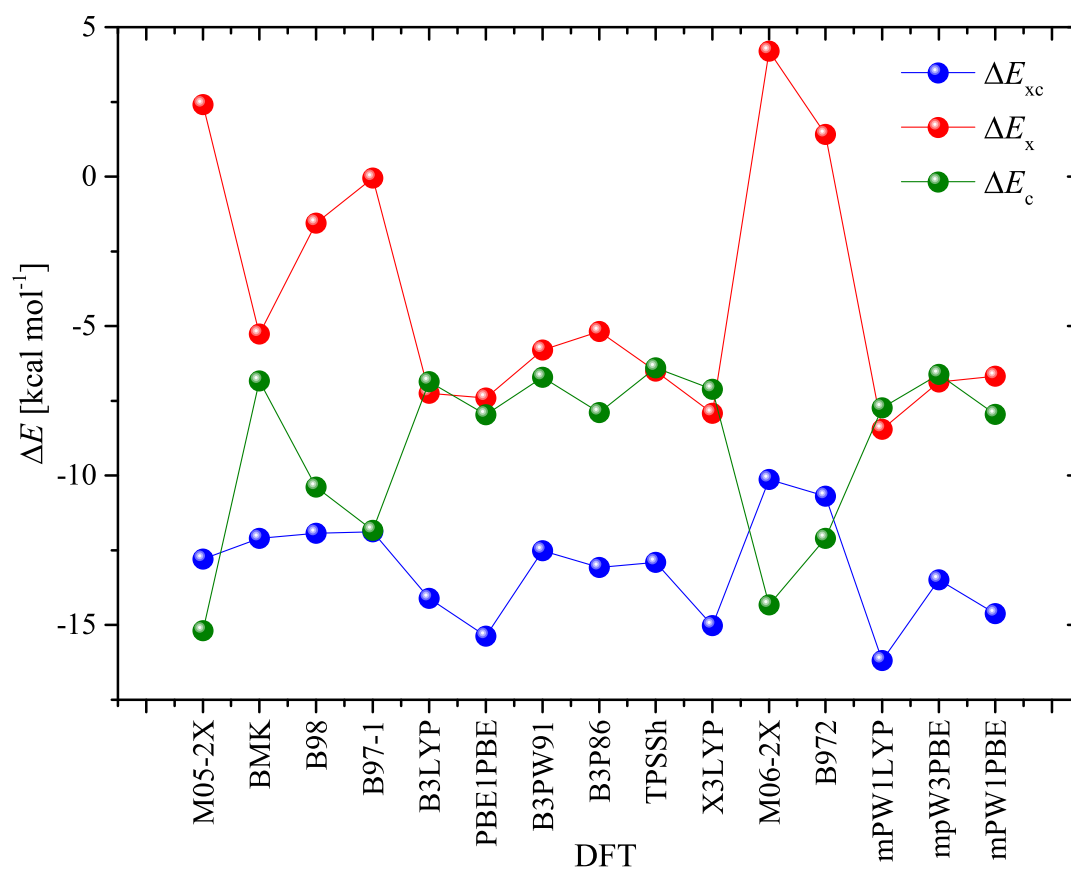


FIGURA 10.20: Contribución a la barrera de energía de la reacción ΔE_0 de los términos ΔE_{xc} , ΔE_x y ΔE_c para los métodos DFT empleados.

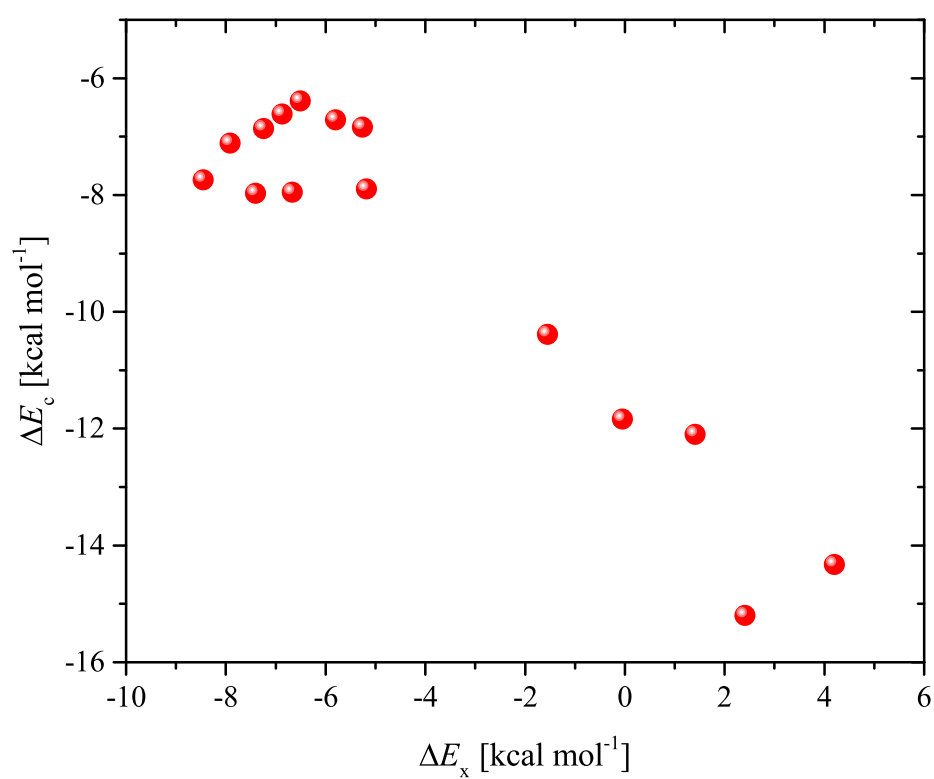
FIGURA 10.21: ΔE_c en función de ΔE_x .

TABLA 10.13: Contribuciones a la barrera de reacción ΔE_0 de los términos ΔE^* , ΔE_x y ΔE_c . Las energías se expresan en kcal mol⁻¹.

DFT	ΔE^*	ΔE_x	ΔE_c	ΔE_{zp}
B3LYP	18,66	-7,24	-6,86	0,89
B3PW91	16,63	-5,80	-6,71	0,87
B98	16,78	-1,55	-10,38	0,89
B97-1	16,10	-0,05	-11,84	0,89
B97-2	16,78	1,41	-12,10	0,92
B3P86	15,67	-5,18	-7,89	0,83
X3LYP	19,22	-7,91	-7,11	0,89
M05-2X	19,85	2,41	-15,20	0,79
M06-2X	17,86	4,20	-14,33	0,83
BMK	19,73	-5,26	-6,84	0,96
PBE1PBE	18,38	-7,41	-7,97	0,88
TPSSh	14,41	-6,51	-6,39	0,78
mPW1LYP	20,88	-8,45	-7,74	0,89
mPW1PBE	18,39	-6,67	-7,95	0,88
mPW3PBE	16,38	-6,87	-6,61	0,85

Los funcionales B3LYP, X3LYP, mPW1LYP y O3LYP incluyen el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr. Se encontraron valores de barrera de reacción similares excepto con el método O3LYP para el cual se calculó una barrera de aproximadamente 2 kcal mol⁻¹ mayor. Para el funcional TPSSh se obtuvo la mayor longitud del enlace C-O del estado de transición, 2,17 Å, y la menor barrera de reacción, $\Delta E_0 = 2,3$ kcal mol⁻¹. Dicha variación respecto de los otros métodos del funcional de la densidad empleados se debe al menor valor calculado para el parámetro ΔE^* . Los funcionales B3PW91 y B3P86 incluyen, al igual que el B3LYP, el funcional de intercambio de Becke. Los mismos difieren en el funcional de correlación donde se incluye la correlación de Perdew 86 para el método B3P86, y la correlación de Perdew-Wang 91 en el funcional B3PW91. Empleando los funcionales B3P86 y B3PW91 se obtuvieron valores de ΔE_0 menores que el calculado a partir del formalismo B3LYP. Esto se debe a la competencia establecida entre el parámetro ΔE^* , y los términos de intercambio y correlación ΔE_x y ΔE_c .

En la siguiente sección analizaremos las modificaciones que experimentan las barreras de energía cuando se incluyen correcciones por dispersión. Normalmente, estas correcciones resultan de importancia en sistemas que presentan interacciones del tipo Van der Waals y que, por lo tanto, resultan útiles para describir interacciones de largo alcance en sistemas extensos, moléculas no directamente ligadas y estados de transición.

10.3.5. Inclusión de la corrección por dispersión, ΔE_{disp} .

Los funcionales para los cuales se incluyeron las correcciones debidas a las energías de dispersión son B3LYP, BMK, M06-2X, M05-2X, PBE1PBE, B3PW91, CAM-B3LYP y LC-wPBE. En la Figura 10.22 se muestra la energía electrónica en función de la coordenada de reacción y la corrección al incluir el término de dispersión, E_{disp} , en los cálculos realizados a partir del método B3LYP. Puede observarse que en la región repulsiva del potencial electrónico, la

energía de dispersión le confiere al potencial un carácter atractivo. En la Figura 10.22 y la Tabla 10.23 se muestran los resultados de los cálculos de la barrera de reacción incluyendo u omitiendo la corrección por dispersión. En particular los funcionales B97-D3, M06-2X y M05-2X incluyen el término de dispersión.

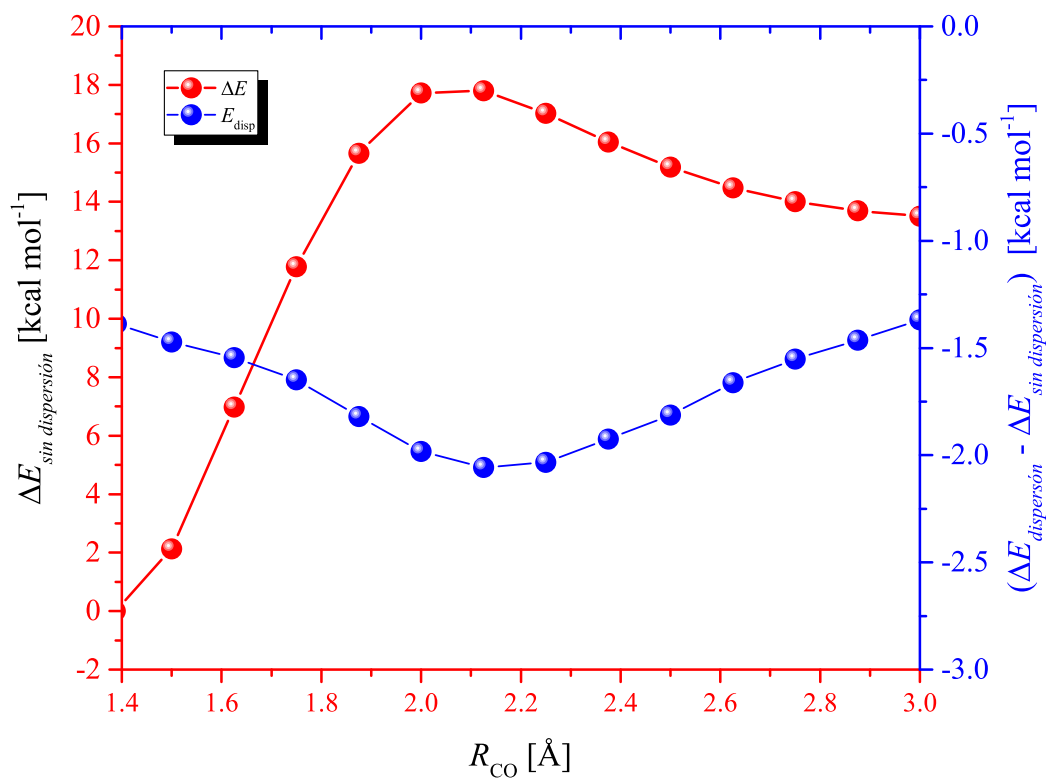


FIGURA 10.22: Energía electrónica y de dispersión en función de la longitud del enlace R_{CO} .

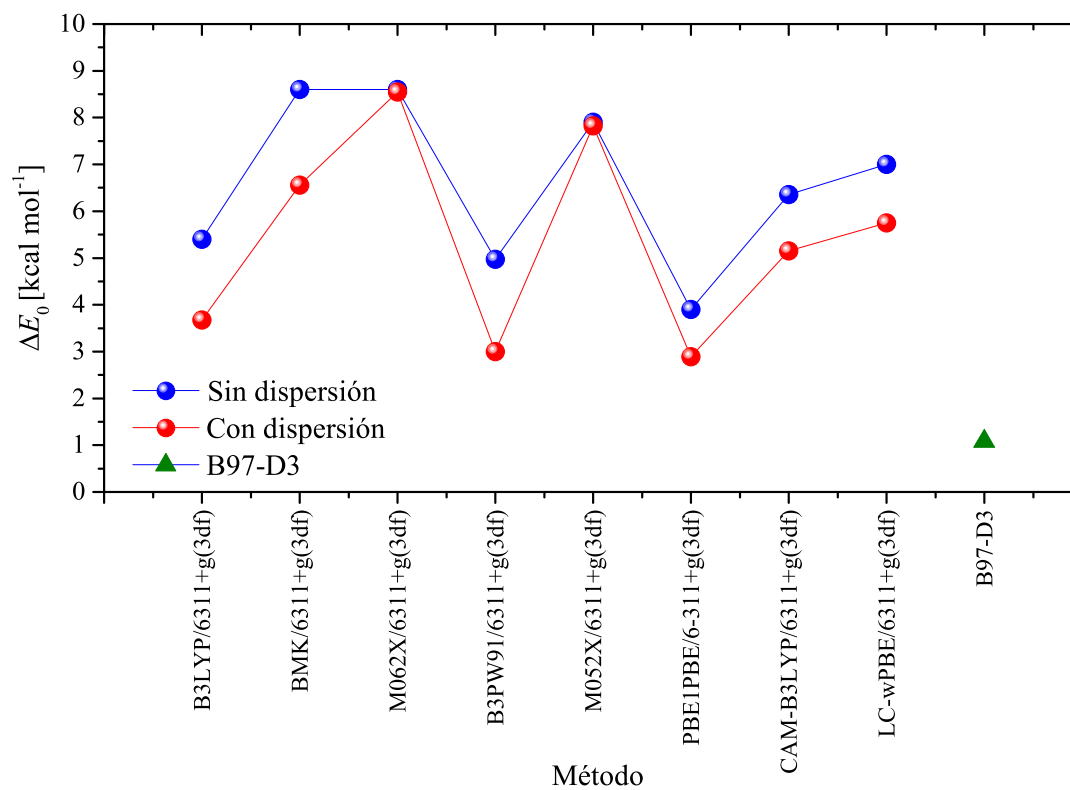


FIGURA 10.23: Resultados de ΔE_0 considerando u omitiendo la energía de dispersión.

TABLA 10.14: Valores de ΔE_0 obtenidos considerando u omitiendo la energía de dispersión.

DFT	ΔE_0 (sin dispersión) kcal mol ⁻¹	ΔE_0 (con dispersión) kcal mol ⁻¹
B3LYP	5,4	3,7
BMK	8,6	6,6
M06-2X	8,6	8,6
B3PW91	5,0	3,0
M05-2X	7,9	7,8
PBE1PBE	3,9	2,9
CAM-B3LYP	6,4	5,2
LC-wPBE	7,0	5,7
B97-D3	—	1,1

Para los otros modelos DFT, la barrera de reacción disminuye en aproximadamente 2 kcal mol^{-1} al incluir la corrección por dispersión. Lo cual es consistente con el carácter atractivo que le confiere la energía de dispersión al potencial de la reacción. En la Figura 10.24 se muestra la barrera de reacción incluyendo la corrección por dispersión en función de la barrera de reacción calculada sin la misma.

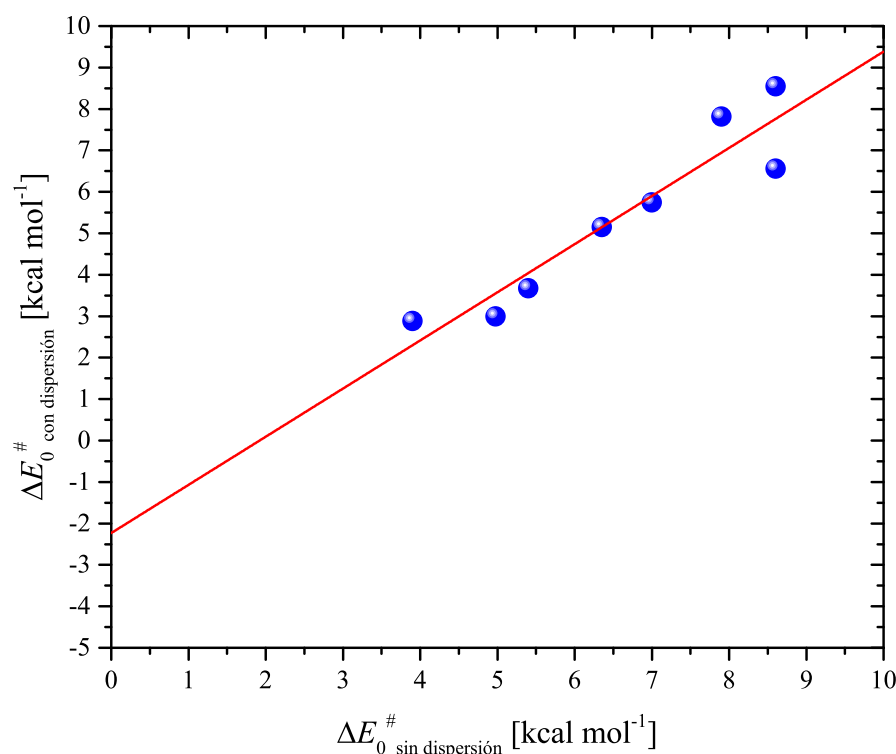


FIGURA 10.24: ΔE_0 (con dispersión) en función de ΔE_0 (sin dispersión). A partir de la regresión lineal se obtuvo el valor de $1,2 \pm 0,2$ para la pendiente y $-2,2 \pm 1,1$ para la ordenada al origen.

La geometría del estado de transición no se ve significativamente afectada al incluir el término E_{disp} . La longitud del enlace C-O optimizada al nivel B3LYP/6-311+G(3df) resulta ser $R_{\text{CO}} = 2,065 \text{ \AA}$ sin incluirla y $R_{\text{CO}} = 2,058 \text{ \AA}$ al incluirla. Por otra parte, para la frecuencia vibracional asociada a la coordenada de reacción se obtuvo -289 cm^{-1} sin dispersión y -291 cm^{-1} con dispersión. Por lo tanto, el factor preexponencial, A , de la constante de velocidad no varía de forma significativa al incluir el término de dispersión debido a que las funciones de partición de los reactivos y del estado de transición no varían de forma relevante. Contrariamente, el término exponencial resulta muy sensible a variaciones en el parámetro ΔE_0 , variando la constante de velocidad, en un orden de magnitud a temperaturas cercanas a 300 K al modificarse ΔE_0 en 2 kcal mol^{-1} . Por ejemplo, utilizando el formalismo B3LYP se obtiene para la barrera de reacción el valor $\Delta E_0 = 5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ y para el factor preexponencial a 300 K, $A = 1,69 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por otra parte, sumando la corrección por dispersión se obtiene $\Delta E_0 = 3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $A = 1,58 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De

esta manera, a $T = 300$ K la constante de velocidad de reacción resulta ser $k_{O_2} = 1,88 \times 10^{-17}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ sin dispersión y $k_{O_2} = 3,38 \times 10^{-16}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ con dispersión. En la Tabla 10.15 se muestran los resultados de los cálculos a 300 K del factor preexponencial A y de la constante de velocidad de reacción k_{O_2} utilizando o no la corrección por dispersión. Puede observarse que, a partir de los métodos B3PW91, B97-D3 y PBE1PBE se obtienen valores similares al experimental.

TABLA 10.15: Factor preexponencial $\mathcal{A}$ y constante de velocidad de reacción k_{O_2} a 300 K, con y sin la corrección por dispersión. $\mathcal{A}$ y k_{O_2} están en unidades $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

DFT	$\mathcal{A}$ (sin dispersión)	$\mathcal{A}$ (con dispersión)	k_{O_2} (sin dispersión)	k_{O_2} (con dispersión)	$\frac{k_{\text{O}_2}(\text{condispersin})}{k_{\text{O}_2}(\text{sin dispersin})}$
B3LYP	$1,69 \times 10^{-13}$	$1,58 \times 10^{-13}$	$1,88 \times 10^{-17}$	$3,38 \times 10^{-16}$	17,98
BMK	$1,35 \times 10^{-13}$	$1,24 \times 10^{-13}$	$7,77 \times 10^{-20}$	$2,15 \times 10^{-18}$	27,67
M06-2X	$1,38 \times 10^{-13}$	$1,47 \times 10^{-13}$	$8,38 \times 10^{-20}$	$9,10 \times 10^{-20}$	1,09
B3PW91	$1,92 \times 10^{-13}$	$1,78 \times 10^{-13}$	$4,69 \times 10^{-17}$	$1,18 \times 10^{-15}$	25,16
M05-2X	$1,36 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{-13}$	$2,72 \times 10^{-19}$	$2,89 \times 10^{-19}$	1,06
PBE1PBE	$1,74 \times 10^{-13}$	$1,69 \times 10^{-13}$	$2,64 \times 10^{-16}$	$1,35 \times 10^{-15}$	5,11
CAM-B3LYP	$1,57 \times 10^{-13}$	$1,50 \times 10^{-13}$	$3,83 \times 10^{-18}$	$2,72 \times 10^{-17}$	7,10
LC-wPBE	$1,57 \times 10^{-13}$	$1,49 \times 10^{-13}$	$1,31 \times 10^{-18}$	$1,00 \times 10^{-17}$	7,63
B97-D3		$2,61 \times 10^{-13}$		$4,28 \times 10^{-14}$	

Finalmente, el valor de k_{O_2} calculado con el valor de temperatura resultante de los ajustes de la intensidad de fluorescencia ($T = 640$ K) con el modelo B3LYP con dispersión es $2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resultado un factor 3,5 mayor al experimental. Si se emplea el modelo BMK con dispersión a la misma temperatura se obtiene $k_{O_2} = 1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor que se aproxima al medido y consistente con la cota reportada por Tíe et al. El valor más próximo al medido se obtiene a partir de los modelos CAM-B3LYP y LC-wPBE, $k_{O_2} = 7,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{O_2} = 4,6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Con estos modelos, para la dependencia de k_{O_2} con la temperatura resulta

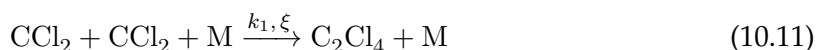
$$k_{\infty}(\text{CAM-B3LYP/Disp}) = 3,00 \times 10^{-14} (T/300)^{2,48} \exp(-2100 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10.9)$$

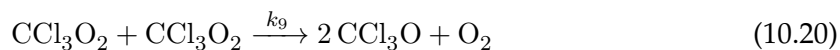
$$k_{\infty}(\text{LC-wPBE/Disp}) = 2,98 \times 10^{-14} (T/300)^{2,48} \exp(-2397 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10.10)$$

Destacamos en la Sección 10.3.2 que el valor de k_{O_2} obtenido experimentalmente es comparable al calculado por medio del formalismo del funcional de la densidad a una temperatura de aproximadamente 700 K. La inclusión del término de energía de dispersión, E_{disp} , disminuye el valor calculado de la barrera de energía permitiendo obtener un valor de k_{O_2} comparable al experimental a una temperatura de $T = (570 \pm 150)$ K. Este valor es coincidente, dentro de la incerteza experimental y de cálculo, con los obtenidos en esta tesis para las reacciones de recombinación de los radicales CCl_2 con CCl_2 y con HCl , Capítulos 8 y 9.

10.3.6. Mecanismo de reacción y discusión

Como se describió en la Sección 10.2, los productos mayoritarios detectados a partir de espectrometría FTIR fueron CCl_2O y C_2Cl_4 . El modelo cinético propuesto para explicar la formación de dichos productos se detalla a continuación:





En este mecanismo se desprecian las reacciones que ocurren fuera del volumen de disociación, una vez finalizados los procesos de difusión de éste al volumen total de la celda. Entre dichas reacciones se encuentran: $\text{CDCl}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{OD}$, $\text{CDCl}_3 + \text{OD} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ y $\text{CDCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{DCl}$. Todas llevan a la formación de CCl_3 el cual, a través de las reacciones (10.18) y (10.19), conduce a la formación de CCl_2O . En el mecanismo propuesto el canal principal de formación de CCl_3 es la reacción (10.16). El canal de reacción (10.12) lleva a la formación de C_2Cl_3 que, a su vez, reacciona con O_2 para formar los productos CCl_2O y CClO . Sin embargo, de generarse CCl_2O sólo a partir de la reacción (10.15), la eficiencia $\eta_{\text{ccl}_2\text{o}}$ saturaría en un valor de 0,5, y no en 1 como se observa en la Figura 10.5. Por lo tanto, debe haber otros canales de formación de CCl_2O . Estos serían las reacciones (10.14), (10.18), (10.19), (10.20) y (10.21).

Se compararon las determinaciones de formación de CCl_2O en función de la presión de O_2 realizadas por espectrometría FTIR con las obtenidas a través del modelo cinético propuesto, en el que se varió el parámetro k_3 . El valor de k_1 se fijó en $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, consistentemente con los resultados experimentales de la cinética de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$. Para las constantes de velocidad k_2 y k_5 se emplearon los resultados del cálculo a 298 K, $7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y, para las constantes de velocidad de reacción k_4 y k_{6-10} se utilizaron los valores reportados en la literatura. Russell et al. [104] estudiaron la cinética de reacción de radicales clorados con O_2 y para la reacción $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{CClO}$ encontraron $k_4 = 8,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como se describió en el Capítulo anterior, Ellerman [93] reportó para la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_4$ a 298 K y 1 atm de presión un valor de $k_6 = (6,5 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Seetula et al. [105] midieron la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$ y, a 298 K, obtuvieron $k_7 = 4,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Danis et al. [106] estudiaron la cinética de la reacción $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2$ en función de la presión y la temperatura hallando para la constante de velocidad en el régimen de alta presión a 298 K el valor $k_8 = 3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para la reacción de recombinación $\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{CCl}_3\text{O}_2$, Catoire et al. [107] determinaron a 1 atm de presión y 298 K, $k_9 = 4,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finalmente, para la constante de velocidad de descomposición de CCl_3O se utilizó, $k_{11} = 7,91 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [108]. En la Figura 10.25 se muestran los resultados experimentales de $\frac{\Delta[\text{CCl}_2\text{O}]}{\Delta[\text{CDCl}_3]}$ en función de la presión de O_2 junto a los del modelo cinético empleando el valor de k_3 medido. Puede observarse que a través del modelo se explica cerca del 80 % del CCl_2O formado.

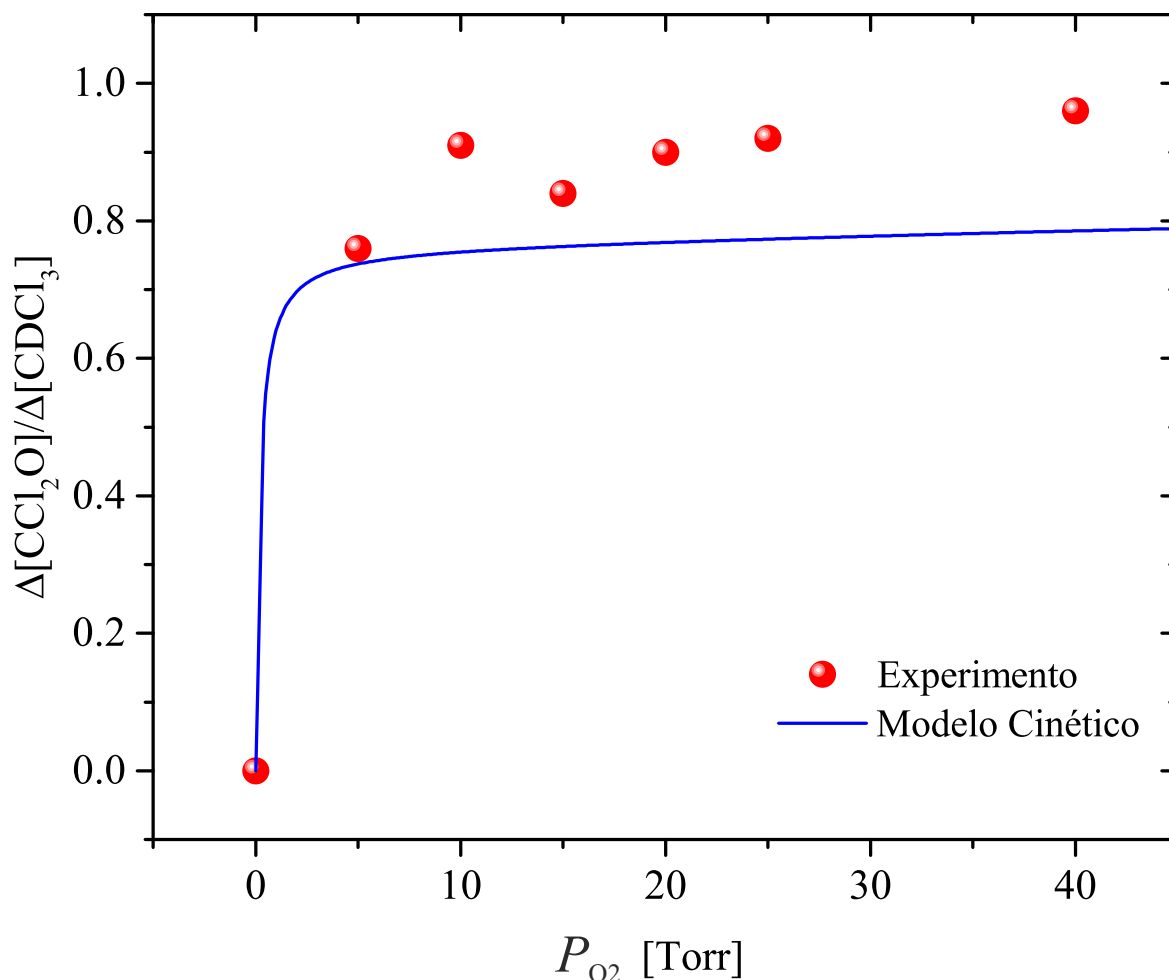


FIGURA 10.25: Eficiencia de formación de CCl_2O , η_{ccl_2o} , en función de la presión de O_2 . Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por medio del modelo cinético.

En la Figura 10.26 se muestran los resultados experimentales y los obtenidos por medio del modelo cinético variando el parámetro k_3 . El valor de ajuste obtenido fue $k_3 = 2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resultado mucho mayor que el calculado con los métodos DFT y que el determinado en los experimentos de fluorescencia inducida por láser, $k_3 = 7 \times 10^{-15}$. Esto podría deberse a la simplificación del mecanismo propuesto, en el que se despreciaron las reacciones que tienen lugar fuera del volumen de disociación. Estas reacciones favorecen la formación de CCl_2O , y, por lo tanto, al despreciarlas en el modelo propuesto, se requiere un valor de k_3 mayor para poder explicar la relación entre las cantidades de CCl_2O formado y $CDCl_3$ consumido. Por ejemplo, si se incluyen las reacciones $CDCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + DCl$ ($k = 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $CDCl_3 + O \rightarrow CCl_3 + OD$ ($k = 1,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$) [109], $CDCl_3 + OD \rightarrow CCl_3 + D_2O$ ($k = 1,68 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$) [110] en el mecanismo, se obtiene un parámetro de ajuste $k_3 \lesssim 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, más próximo al determinado experimentalmente.

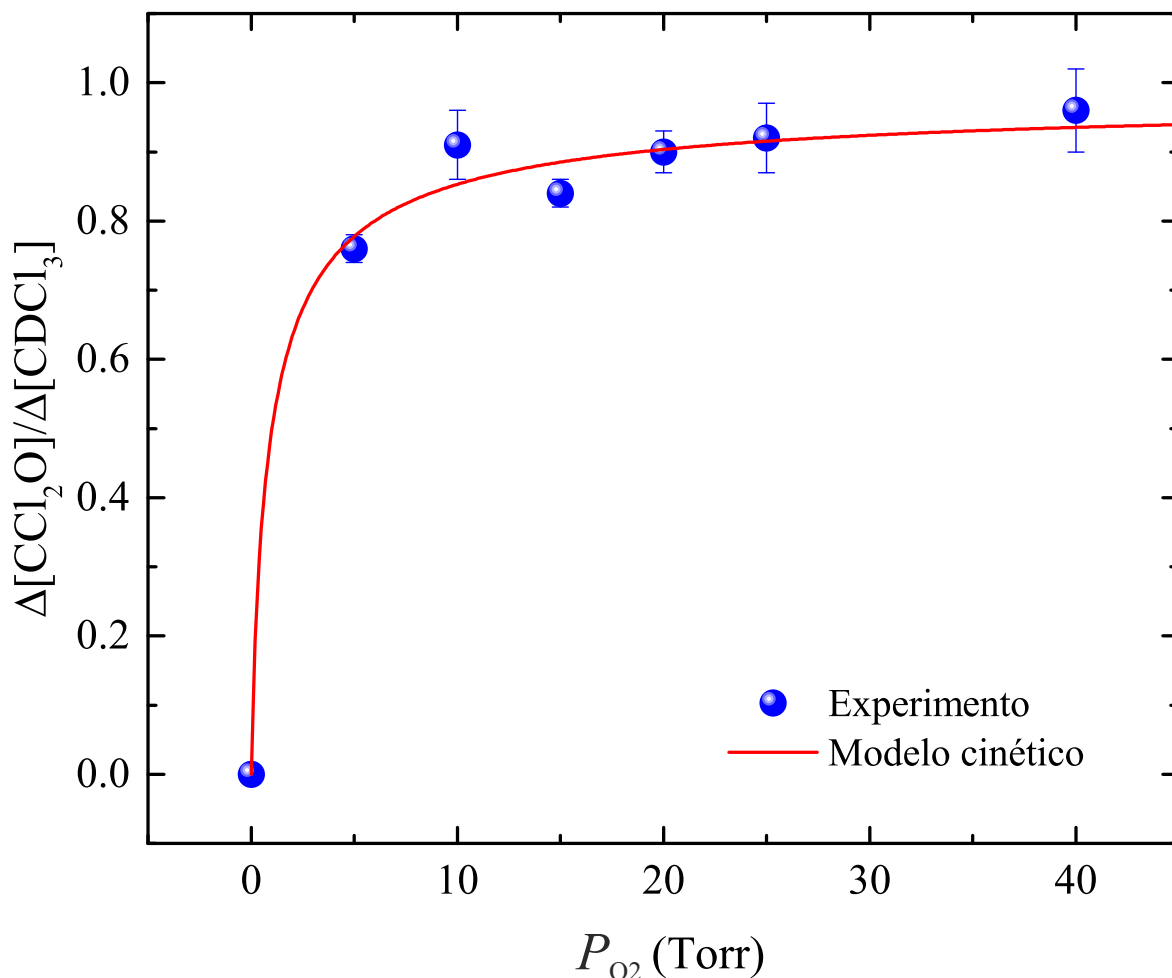


FIGURA 10.26: Eficiencia de formación de CCl_2O , η_{ccl2o} , en función de la presión de O_2 . Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por medio del ajuste con el modelo cinético propuesto.

10.4. Resumen

Se calculó la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ utilizando la teoría del estado de transición complementada con métodos de química cuántica. Se calculó la barrera de la reacción, ΔE_0 , empleando distintos métodos del funcional de la densidad y los niveles de teoría G4(MP2), G4 y CBS-QB3. Con las formulaciones del funcional de la densidad se obtuvo $\Delta E_0 = (6,2 \pm 1,7)$ kcal mol $^{-1}$, a partir del método G4(MP2) se obtuvo $\Delta E_0 = (10,2 \pm 0,6)$ kcal mol $^{-1}$, empleando la teoría G4 resultó $\Delta E_0 = (10,0 \pm 0,6)$ kcal mol $^{-1}$ y utilizando el nivel de teoría CBS-QB3 se calculó $\Delta E_0 = (6,7 \pm 0,2)$ kcal mol $^{-1}$. Posteriormente, se calculó la constante de velocidad de la reacción a 300 K resultando en $(3,5 \pm 7,5) \times 10^{-17}$ cm 3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$ con los métodos DFT y en $(4,3 \pm 1,1) \times 10^{-21}$ cm 3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$ con la teoría G4(MP2), $(5,8 \pm 1,5) \times 10^{-21}$ cm 3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$ con la teoría G4 y $(2,37 \pm 0,59) \times 10^{-18}$ cm 3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$ con la teoría CBS-QB3. Los resultados de los cálculos de la constante de velocidad de reacción a diferentes temperaturas con los métodos DFT y G4(MP2), G4 y CBS-QB3 muestran que los valores teóricos son compatibles con los experimentales a temperaturas de (712 ± 150) K y (1050 ± 30) K, (1040 ± 30) y (750 ± 150) K, respectivamente.

De los ajustes de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo se determinó $k_{O_2} = 7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{CCl_2} = (1,37 \pm 0,42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $T = (640 \pm 10) \text{ K}$.

Se calculó el diagrama de energías de las reacciones del radical CCl_2 con $O_2(^3\Sigma_g^-)$ y $O_2(^1\Delta)$. La reacción con $O_2(^3\Sigma_g^-)$ se inicia sobrepasando la barrera electrónica correspondiente al estado de transición y conduce a la formación de CCl_2O . Y la reacción con $O_2(^1\Delta)$ ocurre sin barrera y lleva a la formación de diclorodioxirano, CCl_2O_2 . La estabilidad del intermediario CCl_2O_2 es $22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor en la configuración singlete que en la triplete, y se observa un entrecruzamiento de ambas configuraciones. Se verificó que el mismo se produce a una longitud del enlace C-O menor a la correspondiente al estado de transición. Por lo tanto, el entrecruzamiento de sistemas ocurriría una vez sobrepasada la barrera electrónica.

Se propuso un mecanismo de 11 reacciones para describir el consumo de CCl_2 y la formación de CCl_2O . Los valores de las concentraciones de CCl_2O formado y $CDCl_3$ consumido fueron comparados con los determinados experimentalmente por espectrometría FTIR. Se encontró que el canal principal de formación de CCl_3 es la reacción $CCl_2 + Cl$. El C_2Cl_4 se forma a partir de la reacción de recombinación $CCl_2 + CCl_2$, la reacción $CCl_3 + Cl$ conduce a la formación de CCl_4 y, los canales de formación de CCl_2O , son las reacciones $CCl_2 + O_2$, $C_2Cl_3 + O_2$, $CCl_3 + O$ y $CCl_3 + O_2$. El mecanismo propuesto empleando los parámetros cinéticos conocidos y los determinados en el presente trabajo subestima la formación de CCl_2O , requiriendo un valor de la constante de velocidad de reacción entre CCl_2 y O_2 muy superior al determinado en los experimentos de fluorescencia o los cálculos de la presente Tesis. Esto podría deberse al hecho de haber despreciado la cinética de formación de CCl_2O fuera del volumen de disociación y de observación de fluorescencia.

Parte IV

Conclusiones

Capítulo 11

Conclusiones

Si bien los halometanos son compuestos ampliamente utilizados en la industria, la información reportada en la literatura respecto de la combustión o incineración de los mismos, es bastante incompleta. Es por ello que, para la elaboración de modelos cinéticos que permitan la comprensión de los mecanismos involucrados y el desarrollo de herramientas de control y predicción, se requiere conocer los valores de las constantes de velocidad de las reacciones que intervienen en dichos procesos. En consecuencia, la cinética de los radicales obtenidos en la descomposición de los compuestos halocarbonados resulta de gran interés. En particular, la de los carbenos que, por ser intermediarios altamente reactivos, constituyen especies de gran importancia tanto en la eliminación de desechos industriales como en la química atmosférica. Un ejemplo de ello es el diclorocarbeno, CCl_2 , generado en el proceso de descomposición del cloroformo el cual es utilizado en numerosos procesos industriales como la fabricación de colorantes, pesticidas o propelentes. Este compuesto es empleado también como molécula precursora en la investigación y el desarrollo de técnicas de separación de isótopos de hidrógeno por láser, en las cuales las reacciones del radical CCl_2 afectan fuertemente la eficiencia del proceso de enriquecimiento. Por un lado, es limitada la información reportada respecto de la reacción de recombinación de los radicales CCl_2 para producir el producto final estable, C_2Cl_4 . Por otra parte, la reacción con HCl afecta fuertemente la cantidad final de producto enriquecido en el isótopo deseado. Y, la reacción con O_2 , que aparece comúnmente como contaminante en las líneas de producción, ha sido poco estudiada y como producto de la misma se obtiene CCl_2O (fosgeno) el cual es un compuesto con alta toxicidad.

En la presente Tesis se estudió la cinética de reacción del radical CCl_2 obtenido como producto de la DMFIR del cloroformo deuterado, CDCl_3 , y se determinaron de forma experimental y teórica las constantes de velocidad de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$. Los estudios presentados resultan de gran importancia para entender el proceso de disociación de CDCl_3 y la cinética del radical CCl_2 . Se aporta información relevante sobre aspectos mecanísticos, completando de esta manera la información hallada en la literatura respecto de la cinética de dicho radical con diferentes moléculas. Asimismo, se aportan datos de gran importancia para el control de las condiciones de la fotólisis, combustión o incineración de CHCl_3 . Para la realización de los experimentos se optimizó una facilidad de flash-fotólisis con detección por Fluorescencia Inducida por Láser del laboratorio de la División Fotofísica Láser en Gases del Departamento de Investigaciones en Láseres

y Aplicaciones de CITEDEF y se aplicó a la detección de radicales CCl_2 . Se determinaron el espectro de absorción de los mismos y las constantes de velocidad de las reacciones mencionadas. Se caracterizó la eficiencia de la formación de la especie CCl_2 partir de la DMFIR de CDCl_3 . La gran sensibilidad de dicha técnica permitió el seguimiento en el tiempo de la concentración de los radicales y la determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones de interés de manera independiente del mecanismo de reacción completo. Los estudios experimentales fueron complementados con estudios teóricos empleando métodos de química cuántica. Los estudios teóricos se basaron en cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y con la teoría del funcional de la densidad. Las estructuras moleculares y las frecuencias vibracionales de los reactivos, productos y estados de transición se determinaron con diversas formulaciones del funcional de la densidad. Las respectivas barreras y entalpías de reacción se obtuvieron empleando los métodos *ab initio* G4(MP2) y G4. Las constantes de velocidad de reacción se determinaron a partir de modelos bien establecidos y corroborados en diversos sistemas. Los cálculos de la energética de las respectivas reacciones permitieron caracterizar los posibles canales de las mismas, identificando los intermediarios, productos y estados de transición correspondientes. El estudio teórico-experimental realizado aportó datos fundamentales para la comprensión de los detalles de los mecanismos de las reacciones estudiadas. Permitted describir los parámetros cinéticos de las reacciones en función de la presión y la temperatura, lo cual resulta de gran importancia para el control de las condiciones experimentales de las mismas así como de futuros estudios de cinética en fase gaseosa. En particular, los cálculos de química cuántica permitieron la identificación de posibles efectos térmicos asociados a la DMFIR de CDCl_3 . Los radicales CCl_2 generados en este proceso con un elevado grado de excitación vibracional seguirían luego procesos de relajación que podrían producir un aumento de la temperatura en la región de fotólisis o disociación. A su vez, los experimentos permitieron poner a prueba la precisión y exactitud de los cálculos.

11.1. Probabilidad de disociación por pulso en la DMFIR de CDCl_3

Se caracterizó la probabilidad de disociación por pulso de la DMFIR de CDCl_3 . La misma fue bien descrita por una distribución del tipo log-normal acumulada. Se determinaron los parámetros de dicha distribución para el CDCl_3 obteniéndose $\Phi_{1/2} = (18 \pm 1) \text{ J cm}^{-2}$ y $\sigma = (0,60 \pm 0,02)$. También se caracterizó la eficiencia de la disociación de CDCl_3 en las mezclas con Ar. Se determinó la dependencia de la presión de los parámetros $\Phi_{1/2}$ y σ , y se obtuvieron valores de $\sigma = (0,64 \pm 0,03)$ y $\Phi_{1/2} = AP^\alpha$ con los parámetros de ajuste $A = (18 \pm 2) \text{ J cm}^{-2} \text{ Torr}^{-\alpha}$ y $\alpha = 0,12 \pm 0,03$.

El proceso de la DMFIR de CDCl_3 fue modelizado por medio de un sistema de ecuaciones cinéticas que describe la distribución de energía vibracional de las moléculas de CDCl_3 . Como parámetro del modelo se empleó la energía perdida por colisiones con Ar, $\langle \Delta E \rangle$. Dicho parámetro se caracterizó en función de la fluencia de irradiación Φ_0 , y se obtuvo $\langle \Delta E \rangle = 500 \text{ cm}^{-1} \exp(-\frac{9 \text{ J cm}^{-2}}{\Phi})$.

La probabilidad de disociación de CDCl_3 en función de la fluencia es muy poco sensible a la presión de Ar. Esto puede inferirse del hecho que durante el tiempo de irradiación de

las muestras, las colisiones con Ar y la energía intercambiada por colisión no son suficientes para evitar que las moléculas de CDCl_3 alcancen el umbral de disociación.

11.2. $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$

En el estudio de la reacción de recombinación de radicales diclorocarbena, $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, se determinó para la constante de velocidad en el régimen de alta presión el valor $k_\infty = (6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los cálculos de energía electrónica muestran que la reacción ocurre sin barrera y que, a bajas temperaturas o bajo nivel de excitación vibracional, el producto principal es C_2Cl_4 . Este es generado ya sea por recombinación directa o, a través de la formación de C_2Cl_3 seguida de la recombinación de dicho radical con Cl. Se calculó la constante de velocidad de reacción de recombinación en el régimen de alta presión empleando los formalismos SSACM y SACM/CT. La dependencia de la temperatura se expresó de la forma: $k_\infty(\text{SSACM}) = (1,7 \pm 1,0) \times 10^{-12} (T/300)^{(0,8 \pm 0,1)} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_\infty(\text{SACM/CT}) = (5,4 \pm 3,0) \times 10^{-13} (T/300)^{(0,7 \pm 0,1)} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Puede observarse que, dentro de las incertezas correspondientes a la utilización de diferentes funcionales de la densidad, los resultados obtenidos son comparables. De los cálculos de la constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión se obtuvo una dependencia de la temperatura de la forma $k_0 = [\text{Ar}] 2,6 \times 10^{-23} (T/300 \text{ K})^{-8,7} \exp(-1560 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Posteriormente, con el formalismo detallado en la Sección 3.4, se determinó la dependencia de la constante de velocidad de reacción de la presión y la temperatura realizando una interpolación entre los límites de alta y baja presión. Para el factor de ensanchamiento central se obtuvo $F_{\text{cent}} = \exp(-T/1800 \text{ K}) + 0,88[\exp(-T/170 \text{ K}) - \exp(-T/1800 \text{ K})] + \exp(-8100 \text{ K}/T)$. Al comparar los resultados de los cálculos con los experimentales, se observó que los mismos son consistentes para valores de temperatura en el intervalo 500 K-700 K y $k_\infty = (7,2 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como se describió en el Capítulo 8, los efectos térmicos evidenciados a partir de los valores calculados podrían deberse a la relajación por colisiones de los productos de la DMFIR de CDCl_3 generados con un elevado grado de excitación vibracional y rotacional. En resumen, los estudios realizados permitieron discriminar los diferentes canales de la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 , logrando una comprensión más completa de la misma. Los resultados experimentales se encuentran en muy buen acuerdo con los teóricos.

11.3. $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$

Respecto de la cinética de la reacción de los radicales diclorocarbena con HCl, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$, no se han hallado en la literatura reportes de la constante de velocidad de dicha reacción y, los valores de la barrera electrónica publicados, presentan discrepancias. Por ejemplo, Zhu et al. [4] y Kumaran et al. [2] reportan valores de $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

En el presente trabajo, se determinó que la reacción del radical CCl_2 con HCl ocurre una vez sobrepasada la barrera electrónica correspondiente al estado de transición de la misma. Se optimizó la geometría molecular y se calcularon las propiedades termodinámicas del estado de transición empleando diferentes formulaciones del funcional de la densidad. Luego, se calculó la barrera de energía de la reacción a partir de los niveles de teoría G4MP2 y G4, realizando cálculos de punto fijo usando las geometrías optimizadas para los diferentes funcionales de la densidad. Los resultados obtenidos fueron $\Delta E_0(\text{G4(MP2)}) = (1,24 \pm 0,21)$ kcal mol⁻¹ y $\Delta E_0(\text{G4}) = (0,67 \pm 0,20)$ kcal mol⁻¹, donde las incertezas corresponden a 1σ de los valores correspondientes a los cálculos con las diferentes geometrías. El error de los modelos empleados para el cálculo de la barrera electrónica se estima en ± 1 kcal mol⁻¹, por lo cual, los resultados obtenidos con los métodos G4 y G4(MP2) resultan comparables.

Habiendo determinado la barrera electrónica, la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión se calculó por medio de la teoría del estado de transición. Los resultados de los cálculos a 300 K fueron: $k_\infty(\text{G4(MP2)}) = (5,0 \pm 2,5) \times 10^{-14}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y $k_\infty(\text{G4}) = (1,28 \pm 0,63) \times 10^{-13}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ donde, al igual que para el cálculo de la barrera de reacción, las incertezas corresponden a 1σ de los valores calculados para las diferentes geometrías moleculares.

La constante de velocidad de reacción, k , fue medida utilizando la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser, obteniéndose $k = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Dentro de las incertezas, el valor experimental es consistente con el de la teoría a 300 K. La constante de velocidad de reacción en el régimen de baja presión se calculó utilizando el formalismo simplificado de Troe explicado en la Sección 3.5. La dependencia de la temperatura hallada fue $k_0 = [\text{HCl}] 1,56 \times 10^{-28} (T/300 \text{ K})^{-5,6} \exp(-1538 \text{ K}/T)$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Posteriormente, interpolando entre los valores de k_0 y k_∞ se calculó la constante de velocidad de reacción en función de la presión y la temperatura. A partir del cálculo de la misma, se determinó la velocidad de la reacción en función de la presión. Se compararon los resultados teóricos con los experimentales, empleando como parámetro de ajuste la temperatura, resultando $T = 520$ K para el modelo G4(MP2) y $T = 700$ K para el G4. Dichos valores de temperatura son consistentes con el intervalo de temperaturas hallado en los ajustes de los datos experimentales para la reacción de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$.

En resumen, en esta Tesis se presentan los primeros estudios teóricos y experimentales de la cinética de reacción del radical CCl_2 con HCl , completando la información encontrada en la literatura. El valor de la barrera de reacción fue determinado con los métodos de cálculo más precisos de química cuántica, hallando un valor consistente con el reportado por Zhu et al., [4] y bastante menor al reportado por Kumaran et al. [2].

11.4. $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$

En los estudios de la DMFIR de CDCl_3 en mezclas con O_2 , se determinó por espectrometría FTIR que el fosgeno, CCl_2O , es el producto mayoritario, evidenciando la eficiencia del canal de recombinación, $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$. La información hallada en la literatura

respecto de la cinética de radicales halocarbonados con O_2 es escasa. En particular, la reacción del radical CCl_2 con O_2 ha sido poco estudiada, y el único reporte es el de Tiee et al. [9], donde determinan una cota superior para la constante de velocidad de la reacción de $k_{\text{O}_2} \leq 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A partir de los cálculos realizados en la presente Tesis se determinó que la reacción con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ se inicia sobrepasada la barrera electrónica correspondiente al estado de transición y que el mecanismo lleva a la formación de CCl_2O . Las estructuras moleculares y las frecuencias vibracionales de los reactivos, intermediarios, productos y del estado de transición se determinaron con diversas formulaciones del funcional de la densidad. Por medio de las mismas se calculó $\Delta E_0 = (7,1 \pm 2,7) \text{ kcal mol}^{-1}$ y, en los cálculos de punto fijo con los métodos G4 y G4MP2, se obtuvo $\Delta E_0 = (10,3 \pm 0,2) \text{ kcal mol}^{-1}$ y con el método CBS-QB3, $\Delta E_0 = (6,7 \pm 0,2) \text{ kcal mol}^{-1}$. Estas diferencias en los valores calculados de la barrera de energía de la reacción se reflejan luego en los valores calculados de la constante de velocidad que resultaron a 300 K: $(3,5 \pm 7,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con los métodos DFT, $(4,5 \pm 1,3) \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con los métodos G4(MP2) y G4 y $(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a con el método CBS-QB3. Si bien con una gran dispersión, los valores de los cálculos son consistentes con la cota reportada en el trabajo de Tiee et al. [9].

La intensidad de fluorescencia en función del tiempo determinada en los experimentos de Fluorescencia Inducida por Láser, fue modelizada calculando la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ a partir del formalismo SSACM, con T y $k = k_{\text{O}_2}[\text{O}_2]$ como variables de ajuste. De los ajustes para las distintas presiones de O_2 se obtuvo que los resultados experimentales son compatibles con los calculados para $T = (640 \pm 10) \text{ K}$ y $k_{\text{O}_2} = 7,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Luego, empleando el valor de la temperatura de los ajustes en el cálculo de la constante de velocidad de la reacción se obtuvieron valores de $k_{\text{O}_2} = 1,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por medio de los métodos DFT, $k_{\text{O}_2} = 1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con los métodos G4(MP2)//DFT y G4//DFT, y $k_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con el método CBS-QB3//DFT. Por lo tanto, los modelos que más se aproximan al valor experimental son la teoría del funcional de la densidad y el CBS-QB3. En particular, por medio del método B3LYP se obtuvo un valor muy similar al experimental, $k_{\text{O}_2}(640 \text{ K}) = 6,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Al sumar la corrección por dispersión en los cálculos de la barrera de la reacción utilizando la teoría del funcional de la densidad, el valor calculado de ΔE_0 disminuye en 2 kcal mol^{-1} permitiendo reproducir el valor de k_{O_2} experimental a temperaturas menores a la obtenida del ajuste, en particular para $T = (570 \pm 150) \text{ K}$ los valores calculados y el experimental resultan comparables.

De los cálculos de la energía electrónica se determinó que la reacción de asociación del radical CCl_2 con $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ocurre sin barrera y conduce a la formación de diclorodioxirano, no hallándose reportes en la literatura de este compuesto. Se encontró que el intermediario CCl_2O_2 de la configuración singlete posee una estabilidad $22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que el intermediario de la configuración triplete, lo que determina un entrecruzamiento de las superficies de energía potencial de ambas configuraciones de spin. Se caracterizó la región de cruce de ambas configuraciones hallándose que este se produciría una vez sobrepasada la barrera para la reacción. No obstante, no se descartan implicancias sobre la cinética de la

reacción producto de la proximidad de las superficies de energía potencial.

Se observa una diferencia significativa entre las constantes de velocidad de reacción calculadas por medio de los niveles de teoría DFT y *ab initio*. Las discrepancias halladas podrían estar asociadas a los errores en la determinación de las energías de atomización de compuestos que incluyen O, F y Cl hallados en los métodos compuestos basados en cálculos CCSD(T). Tampoco se descartan posibles errores en el cálculo de la barrera de la reacción debidos a errores en la determinación de la geometría del estado de transición, similares a los hallados en las reacciones $\text{H} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{HF} + \text{F}$ y $\text{FCl} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{Cl}$ [98]. En este caso los autores corrigieron los errores en el cálculo de la barrera de la reacción obtenidos con el método G4 calculando las geometrías de los estados de transición con el nivel de teoría QCISD/MG3.

En resumen, los resultados de la presente Tesis son de gran importancia para lograr una comprensión de los mecanismos y la cinética de la reacción del radical CCl_2 con O_2 . Se ha encontrado una importante diferencia entre los resultados de la cinética de reacción obtenidos por medio de los métodos *ab initio* (G4(MP2) y G4) y los que resultan de la teoría del funcional de la densidad. Cabe resaltar que, si bien los métodos *ab initio* G4 y G4(MP2) se encuentran entre los métodos de química cuántica más precisos para el cálculo de propiedades termoquímicas, éstos han sido optimizados para el cálculo de propiedades termodinámicas de especies en el equilibrio y, por lo tanto, no puede generalizarse su precisión o exactitud para el cálculo de barreras de reacción a todos los sistemas.

11.5. Constantes de velocidad

Se midieron las constantes de velocidad de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ obteniéndose los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} k_{\text{CCl}_2} &= (6,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{HCl}} &= (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{O}_2} &= (7,0 \pm 0,1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (11.1)$$

Se observa que, la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 es la más eficiente de todas, y la reacción de asociación con O_2 la menos eficiente.

Con respecto a los cálculos de las constantes de velocidad de reacción en el intervalo de temperaturas 300 - 2000 K, para la reacción de recombinación entre radicales se obtuvieron los valores,

$$k_{\infty}(\text{SSACM}) = (1,7 \pm 1,0) \times 10^{-12} (T/300)^{(0,8 \pm 0,1)} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.2)$$

$$k_{\infty}(\text{SACM/CT}) = (5,4 \pm 3,0) \times 10^{-13} (T/300)^{(0,7 \pm 0,1)} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.3)$$

$$k_0 = [\text{Ar}] 2,6 \times 10^{-23} (T/300 \text{ K})^{-8,7} \exp(-1560 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.4)$$

$$F_{\text{cent}} = 0,12 \exp(-T/1800 \text{ K}) + 0,88 \exp(-T/170 \text{ K}) + \exp(-8100 \text{ K}/T) \quad (11.5)$$

para la reacción de asociación $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$

$$k_{\infty}(\text{G4(MP2)}/\text{DFT}) = (4,5 \pm 2,1) \times 10^{-14} (T/300 \text{ K})^{2,20 \pm 0,08} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.6)$$

$$k_{\infty}(\text{G4}/\text{DFT}) = (9,5 \pm 4,3) \times 10^{-14} (T/300 \text{ K})^{1,84 \pm 0,07} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.7)$$

$$k_0 = [\text{HCl}] 1,56 \times 10^{-28} (T/300 \text{ K})^{-5,6} \exp(-1538 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.8)$$

$$F_{cent} = 0,15 + 0,85 \exp(-T/285 \text{ K}) + \exp(-8393 \text{ K}/T) \quad (11.9)$$

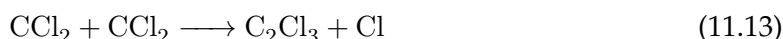
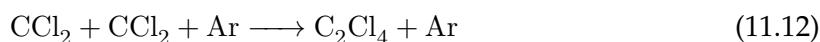
y para la reacción con O_2

$$k_{\infty}(\text{B3LYP}) = 3,60 \times 10^{-14} (T/300)^{2,48} \exp(-2300 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.10)$$

$$k_{\infty}(\text{CBS-QB3}) = 3,01 \times 10^{-14} (T/300)^{2,47} \exp(-2900 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11.11)$$

11.6. Mecanismos de reacción

En los experimentos de espectrometría FTIR se determinó que el producto mayoritario de la disociación en las muestras de CDCl_3 puro es C_2Cl_4 . Por medio de los cálculos de energética, se determinó que la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 procede vía la formación de C_2Cl_4 o $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. El Cl reacciona con C_2Cl_3 para formar C_2Cl_4 y con CCl_2 para formar CCl_3 , estando el mecanismo de reacción determinado por,



Las constantes de velocidad de las reacciones (11.14) y (11.15) se calcularon en el límite de alta presión por medio del formalismo SACM/CT obteniéndose

$$\begin{aligned} k_3 &= 7,25 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_4 &= 4,79 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (11.16)$$

En los experimentos con HCl además de la reacción de recombinación entre radicales CCl_2 , debe tenerse en cuenta la reacción para formar CHCl_3 según el mecanismo,



Los experimentos de espectrometría FTIR muestran que el canal de estabilización hacia C_2Cl_4 es muy ineficiente y que la reacción de recombinación entre radicales procede principalmente vía la formación de $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. Luego, se incluyó en el mecanismo la reacción entre

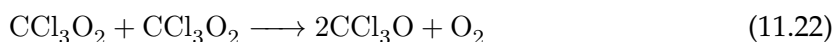
el Cl producido en la reacción (11.13) y el CHCl_3 producido en (11.17) dada por la ecuación (11.18)



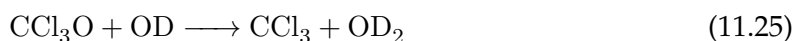
En los experimentos con O_2 se observa que la formación de CCl_2O es muy eficiente. Pudo determinarse que el 80 % del CCl_2O producido puede explicarse a partir de las reacciones (11.19) y (11.20)



y el 20 % restante pudo explicarse por medio de la reacción del radical CCl_3 con O_2 , que da lugar al mecanismo determinado por las reacciones (11.21)-(11.23).



Además de generarse en la reacción (11.15), el CCl_3 podría formarse a partir de la reacción (11.24), y el OD obtenido como producto de ésta también reaccionará con CDCl_3 según la reacción (11.25)



11.7. Perspectivas

Los estudios de la presente Tesis aportan datos fundamentales sobre la cinética del radical CCl_2 . Los parámetros cinéticos descriptos constituyen herramientas esenciales para el desarrollo de modelos cinéticos para el control y la predicción de la eficiencia de los procesos de descomposición de halometanos. Dada su alta sensibilidad, la facilidad de flash-fotólisis con detección por Fluorescencia Inducida por Láser optimizada resulta de gran utilidad para el estudio de la cinética y la espectroscopía de radicales libres. La principal ventaja de la aplicación de esta técnica de detección para la medición de la concentración de radicales en función del tiempo es la de permitir una determinación directa de las constantes de velocidad de reacción. Puesto que la separación de isótopos de Si es un tema de sumo interés para la industria de los semiconductores, se prevé aplicar en un futuro próximo dicha técnica al estudio de la cinética de los radicales SiF_2 y SiF_3 resultantes de la DMFIR de distintas moléculas precursoras. Asimismo, se llevarán a cabo estudios teóricos con los formalismos cinéticos y métodos de química cuántica aplicados en la presente Tesis para determinar las constantes de velocidad de reacción de dichos radicales con diferentes moléculas.

En síntesis, los experimentos llevados a cabo y los modelos teóricos utilizados en la presente Tesis, ponen de manifiesto el potencial de estas técnicas para ser aplicadas al estudio de la cinética de sistemas similares.

Parte V

Apéndice

Apéndice A

Cálculos de la energía de las moléculas y los estados de transición

TABLA A.1: Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales B3LYP, M06-2X, BMK, M05-2X y M06-HF. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.

Molécula	B3LYP	M062-X	BMK	M052-X	M06-HF
CCl ₂	-958,464534	-958,386461	-958,156809	-958,409354	-958,423801
HCl	-460,832333	-460,794798	-460,685079	-460,803544	-460,810257
O ₂	-150,37574	-150,314841	-150,300643	-150,348758	-150,316292
CHCl ₃	-1419,37864	-1419,274689	-1418,93471	-1419,308737	-1419,339038
[CHCl ₃] [#]	-1419,301532	-1419,183294	-1418,843307	-1419,216087	-1419,231811
[CCl ₂ O ₂] ^{#1}	-1108,831595	-1108,687657	-1108,443756	-1108,745601	-1108,719259
CCl ₂ O ₂	-1108,86035	-1108,725901	-1108,482132	-1108,784957	-1108,773184
[CCl ₂ O ₂] ^{#2}	-1108,859186	-1108,719669	-1108,477406	-1108,779741	-1108,764582
CCl ₂ O	-1033,81906	-1033,716923	-1033,483184	-1033,757813	-1033,75662
O	-75,090915	-75,06192	-75,055453	-75,080488	-75,068642

TABLA A.2: Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales BH&HLYP, B97-1, B97-2, B98. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.

Molécula	BH&HLYP	B97-1	B97-2	B98
CCl ₂	-958,404183	-958,334238	-958,490674	-958,332563
HCl	-460,812481	-460,767093	-460,850611	-460,771339
O ₂	-150,299854	-150,333273	-150,324154	-150,319835
CHCl ₃	-1419,304529	-1419,187766	-1419,425878	-1419,189452
[CHCl ₃] [#]	-1419,215412	-1419,107846	-1419,345901	-1419,109761
[CCl ₂ O ₂] ^{#1}	-1108,68764	-1108,659376	-1108,80365	-1108,643262
CCl ₂ O ₂	-1108,729755	-1108,688122	-1108,832172	-1108,672915
[CCl ₂ O ₂] ^{#2}	-1108,725511	-1108,685909	-1108,829551	-1108,670792
CCl ₂ O	-1033,722836	-1033,668448	-1033,820011	-1033,660118
O	-75,071353	-75,066587	-75,062009	-75,061641

TABLA A.3: Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando los funcionales X3LYP, PBE1PBE, mPW1PW91. Energía en unidades de Hartree y cálculos realizados con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.

Molécula	X3LYP	PBE1PBE	mPW1PW91
CCl ₂	-958,349136	-958,083436	-958,462248
HCl	-460,780521	-460,780521	-460,835154
O ₂	-150,326912	-150,220821	-150,334077
CHCl ₃	-1419,213006	-1418,836232	-1419,387895
[CHCl ₃] [#]	-1419,134894	-1418,751871	-1419,304229
[CCl ₂ O ₂] ^{#1}	-1108,667935	-1108,298069	-1108,788822
CCl ₂ O ₂	-1108,697768	-1108,33229	-1108,823019
[CCl ₂ O ₂] ^{#2}	-1108,696311	-1108,328093	-1108,819339
CCl ₂ O	-1033,68006	-1033,364971	-1033,799628
O	-75,066847	-75,012915	-75,071744

TABLA A.4: Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando el nivel de teoría G4MP2. Energía en unidades de Hartree. Los cálculos de las geometrías moleculares se realizaron con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.

Molécula	G4MP2	G4MP2//B3LYP	G4MP2//M06-2X	G4MP2//BMK
CCl ₂	-957,480916	-957,481147	-957,480841	-957,480847
HCl	-460,369167	-460,369095	-460,36894	-460,368987
O ₂	-150,190987	-150,190977	-150,190249	-150,190666
CHCl ₃	-1417,93635	-1417,936181	-1417,935775	-1417,935505
[CHCl ₃] [#]	-1417,848743	-1417,848701	-1417,847527	-1417,847405
[CCl ₂ O ₂] ^{#1}	-1107,65556	-1107,655582	-1107,654533	-1107,654664
CCl ₂ O ₂	-1107,691542	-1107,691472	-1107,690174	-1107,690058
[CCl ₂ O ₂] ^{#2}	-1107,687602	-1107,687719	-1107,680696	-1107,679463
CCl ₂ O	-1032,745225	-1032,745217	-1032,744741	-1032,744377
O	-75,002483	-75,002483	-75,002483	-75,002483

TABLA A.5: Cálculos de la energía de las distintas especies moleculares y estados de transición utilizando el nivel de teoría G4. Energía en unidades de Hartree. Los cálculos de las geometrías moleculares se realizaron con la base 6-311++g(3df,3pd) para los compuestos con H y 6-311+g(3df) para los compuestos sin H.

Molécula	G4	G4//B3LYP	G4//M06-2X	G4//BMK
CCl ₂	-958,140131	-958,140525	-958,140368	-958,140126
HCl	-460,678717	-958,140524	-460,678526	-460,678491
O ₂	-150,278656	-150,278636	-150,277861	-150,278308
CHCl ₃	-1418,907245	-1418,90714	-1418,906941	-1418,906464
[CHCl ₃] [#]	-1418,818394	-1418,818505	-1418,817533	-1418,817094
[CCl ₂ O ₂] ^{#1}	-1108,402667	-1108,402855	-1108,402005	-1108,401841
CCl ₂ O ₂	-1108,439367	-1108,439404	-1108,438282	-1108,437951
[CCl ₂ O ₂] ^{#2}	-1108,435603	-1108,435811	-1108,428959	-1108,427533
CCl ₂ O	-1033,449633	-1033,449703	-1033,449384	-1033,448852
O	-75,045501	-75,045501	-75,045501	-75,045501

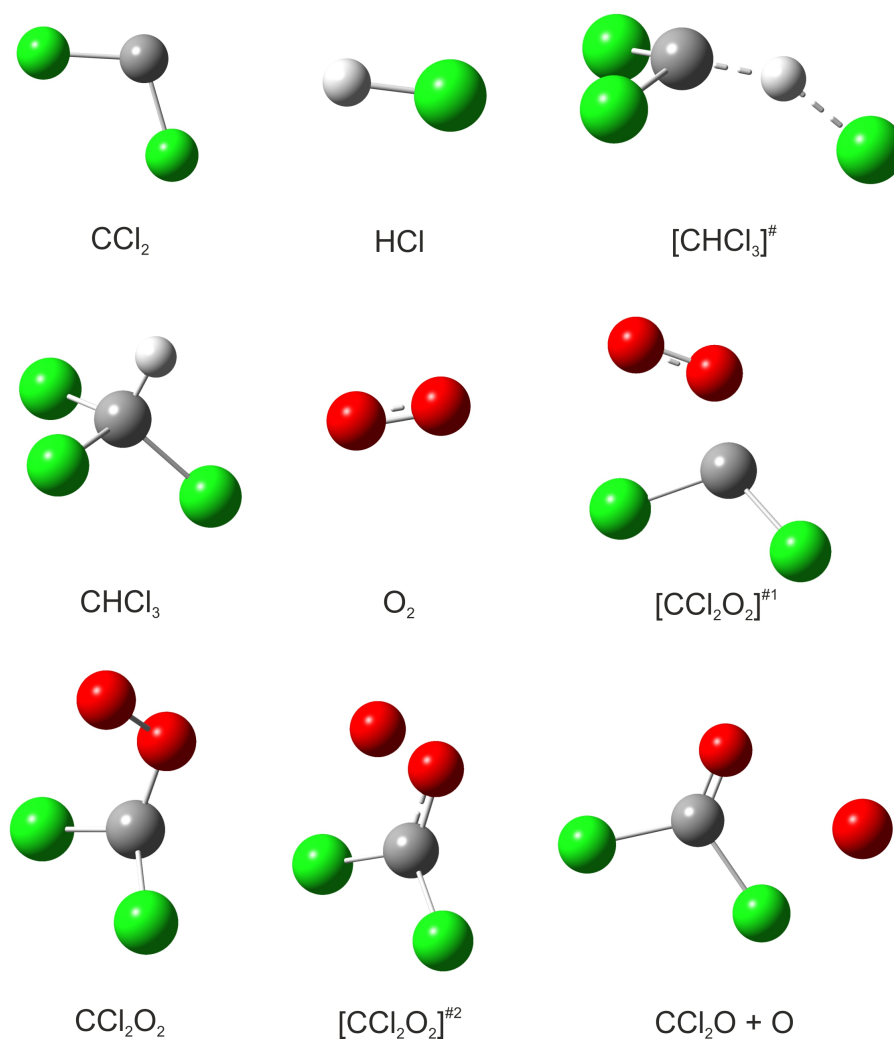


FIGURA A.1: Estructuras moleculares de los reactivos, intermediarios y productos de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$ y $\text{CCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3$. Gris: Carbono. Rojo: Oxígeno. Blanco: Hidrógeno. Verde: Cloro.

Apéndice B

Teoría de canales estadísticamente adiabáticos, cálculos de k_{∞}

TABLA B.1: $k_{\infty}^{pst} = A Q_{cent}^*$ en función de la temperatura. Con $A = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2}$

T [K]	A [cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹]	Q_{cent}^*	k_{∞}^{pst} [cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹]
300	2,40 x 10 ⁻¹⁴	1,57 x 10 ⁴	3,76 x 10 ⁻¹⁰
400	2,08 x 10 ⁻¹⁴	2,08 x 10 ⁴	4,33 x 10 ⁻¹⁰
500	1,86 x 10 ⁻¹⁴	2,60 x 10 ⁴	4,83 x 10 ⁻¹⁰
600	1,70 x 10 ⁻¹⁴	3,12 x 10 ⁴	5,29 x 10 ⁻¹⁰
700	1,57 x 10 ⁻¹⁴	3,63 x 10 ⁴	5,70 x 10 ⁻¹⁰
800	1,47 x 10 ⁻¹⁴	4,15 x 10 ⁴	6,09 x 10 ⁻¹⁰
900	1,39 x 10 ⁻¹⁴	4,66 x 10 ⁴	6,46 x 10 ⁻¹⁰
1000	1,31 x 10 ⁻¹⁴	5,18 x 10 ⁴	6,80 x 10 ⁻¹⁰
1100	1,25 x 10 ⁻¹⁴	5,69 x 10 ⁴	7,12 x 10 ⁻¹⁰
1200	1,20 x 10 ⁻¹⁴	6,20 x 10 ⁴	7,44 x 10 ⁻¹⁰
1300	1,15 x 10 ⁻¹⁴	6,72 x 10 ⁴	7,74 x 10 ⁻¹⁰
1400	1,11 x 10 ⁻¹⁴	7,23 x 10 ⁴	8,03 x 10 ⁻¹⁰
1500	1,07 x 10 ⁻¹⁴	7,74 x 10 ⁴	8,31 x 10 ⁻¹⁰
1600	1,04 x 10 ⁻¹⁴	8,25 x 10 ⁴	8,56 x 10 ⁻¹⁰
1700	1,01 x 10 ⁻¹⁴	8,77 x 10 ⁴	8,84 x 10 ⁻¹⁰
1800	9,79 x 10 ⁻¹⁵	9,28 x 10 ⁴	9,09 x 10 ⁻¹⁰
1900	9,53 x 10 ⁻¹⁵	9,79 x 10 ⁴	9,33 x 10 ⁻¹⁰
2000	9,29 x 10 ⁻¹⁵	1,03 x 10 ⁵	9,57 x 10 ⁻¹⁰

TABLA B.2: Dependencia de los parámetros cinéticos del modelo SSACM con la temperatura.

T [K]	$\prod_{m=1}^6 Q_m^*$	Q_{rot}^*	$\prod_{j=1}^6 Q_j^*$	$Q_{vib}(\text{CCl}_2)$
300	$1,18 \times 10^6$	$1,82 \times 10^4$	2,25	1,32
400	$3,19 \times 10^6$	$2,81 \times 10^4$	3,68	1,64
500	$6,88 \times 10^6$	$3,92 \times 10^4$	6,04	2,07
600	$1,28 \times 10^7$	$5,18 \times 10^4$	9,77	2,61
700	$2,16 \times 10^7$	$6,50 \times 10^4$	15,49	3,26
800	$3,38 \times 10^7$	$7,94 \times 10^4$	24,00	4,04
900	$4,99 \times 10^7$	$9,47 \times 10^4$	36,34	4,96
1100	$9,63 \times 10^7$	$1,11 \times 10^5$	78,02	7,25
1200	$1,28 \times 10^8$	$1,46 \times 10^5$	$1,11 \times 10^2$	8,64
1300	$1,65 \times 10^8$	$1,64 \times 10^5$	$1,55 \times 10^2$	10,20
1400	$2,09 \times 10^8$	$1,84 \times 10^5$	$2,13 \times 10^2$	11,95
1500	$2,59 \times 10^8$	$2,04 \times 10^5$	$2,89 \times 10^2$	13,91
1600	$3,17 \times 10^8$	$2,25 \times 10^5$	$3,86 \times 10^2$	16,07
1700	$3,83 \times 10^8$	$2,46 \times 10^5$	$5,09 \times 10^2$	18,45
1800	$4,56 \times 10^8$	$2,68 \times 10^5$	$6,63 \times 10^2$	21,06
1900	$5,38 \times 10^8$	$2,91 \times 10^5$	$8,56 \times 10^2$	23,92
2000	$6,28 \times 10^8$	$3,14 \times 10^5$	$1,09 \times 10^3$	27,02

Apéndice C

Constante de velocidad de reacción en el régimen de alta presión, k_{∞}

TABLA C.1: Factor de rigidez, f_{rig} , en función de la temperatura. Cálculos realizados empleando el modelo SSACM y diferentes formalismos del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
BH&HLYP	$2,54 \times 10^{-3}$	$3,53 \times 10^{-3}$	$4,93 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-3}$
B98	$2,06 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$4,47 \times 10^{-3}$	$5,17 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-3}$
B97-2	$3,11 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$6,07 \times 10^{-3}$	$6,75 \times 10^{-3}$	$6,97 \times 10^{-3}$
mPW1LYP	$2,80 \times 10^{-3}$	$3,97 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-3}$	$6,24 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-3}$
X3LYP	$2,78 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-3}$	$5,54 \times 10^{-3}$	$6,23 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-3}$
mPW1PBE	$3,50 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^{-3}$	$6,70 \times 10^{-3}$	$7,38 \times 10^{-3}$	$7,56 \times 10^{-3}$
B1LYP	$2,21 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-3}$	$5,29 \times 10^{-3}$	$5,60 \times 10^{-3}$
PBELYP	$2,72 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-3}$	$6,17 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-3}$
mPW3PBE	$3,31 \times 10^{-3}$	$4,66 \times 10^{-3}$	$6,42 \times 10^{-3}$	$7,11 \times 10^{-3}$	$7,31 \times 10^{-3}$
PBEPBE	$3,20 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$	$6,85 \times 10^{-3}$	$7,04 \times 10^{-3}$
B97-D3	$7,58 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$
mPW1PW91	$3,55 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$6,76 \times 10^{-3}$	$7,44 \times 10^{-3}$	$7,62 \times 10^{-3}$
TPSSh	$6,94 \times 10^{-3}$	$9,11 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$
B97-1	$1,68 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-3}$	$4,53 \times 10^{-3}$	$4,88 \times 10^{-3}$
B3PW91	$3,01 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-3}$	$5,93 \times 10^{-3}$	$6,63 \times 10^{-3}$	$6,86 \times 10^{-3}$
BLYP	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-3}$	$3,97 \times 10^{-3}$	$4,33 \times 10^{-3}$
B3LYP	$2,31 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-3}$	$4,74 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-3}$	$5,68 \times 10^{-3}$
B3P86	$3,64 \times 10^{-3}$	$5,08 \times 10^{-3}$	$6,90 \times 10^{-3}$	$7,57 \times 10^{-3}$	$7,74 \times 10^{-3}$
PBE1PBE	$4,51 \times 10^{-3}$	$6,27 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-3}$	$9,12 \times 10^{-3}$	$9,22 \times 10^{-3}$
PBEh1PBE	$4,57 \times 10^{-3}$	$6,24 \times 10^{-3}$	$8,19 \times 10^{-3}$	$8,80 \times 10^{-3}$	$8,83 \times 10^{-3}$
APF	$3,42 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^{-3}$	$7,46 \times 10^{-3}$
APF-D	$8,84 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$
LC- w PBE	$1,50 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-3}$	$3,47 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$
CAM-B3LYP	$3,10 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-3}$	$6,01 \times 10^{-3}$	$6,69 \times 10^{-3}$	$6,89 \times 10^{-3}$
Promedio	$3,51 \times 10^{-3}$	$4,87 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-3}$	$7,22 \times 10^{-3}$	$7,37 \times 10^{-3}$

TABLA C.2: Constante de velocidad k_{∞} calculada empleando el formalismo SSACM y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
BH&HLYP	$9,48 \times 10^{-13}$	$1,70 \times 10^{-12}$	$3,34 \times 10^{-12}$	$4,60 \times 10^{-12}$	$5,53 \times 10^{-12}$
B98	$7,65 \times 10^{-13}$	$1,45 \times 10^{-12}$	$3,00 \times 10^{-12}$	$4,24 \times 10^{-12}$	$5,20 \times 10^{-12}$
B97-2	$1,17 \times 10^{-12}$	$2,12 \times 10^{-12}$	$4,13 \times 10^{-12}$	$5,62 \times 10^{-12}$	$6,69 \times 10^{-12}$
mPW1LYP	$1,05 \times 10^{-12}$	$1,91 \times 10^{-12}$	$3,77 \times 10^{-12}$	$5,18 \times 10^{-12}$	$6,21 \times 10^{-12}$
X3LYP	$1,04 \times 10^{-12}$	$1,90 \times 10^{-12}$	$3,76 \times 10^{-12}$	$5,17 \times 10^{-12}$	$6,20 \times 10^{-12}$
mPW1PBE	$1,32 \times 10^{-12}$	$2,38 \times 10^{-12}$	$4,58 \times 10^{-12}$	$6,17 \times 10^{-12}$	$7,28 \times 10^{-12}$
B1LYP	$8,20 \times 10^{-13}$	$1,52 \times 10^{-12}$	$3,11 \times 10^{-12}$	$4,36 \times 10^{-12}$	$5,31 \times 10^{-12}$
PBELYP	$1,02 \times 10^{-12}$	$1,87 \times 10^{-12}$	$3,72 \times 10^{-12}$	$5,10 \times 10^{-12}$	$6,11 \times 10^{-12}$
mPW3PBE	$1,25 \times 10^{-12}$	$2,26 \times 10^{-12}$	$4,38 \times 10^{-12}$	$5,93 \times 10^{-12}$	$7,03 \times 10^{-12}$
PBEPBE	$1,20 \times 10^{-12}$	$2,18 \times 10^{-12}$	$4,22 \times 10^{-12}$	$5,70 \times 10^{-12}$	$6,75 \times 10^{-12}$
B97-D3	$2,95 \times 10^{-12}$	$5,05 \times 10^{-12}$	$8,95 \times 10^{-12}$	$1,14 \times 10^{-11}$	$1,27 \times 10^{-11}$
mPW1PW91	$1,34 \times 10^{-12}$	$2,41 \times 10^{-12}$	$4,63 \times 10^{-12}$	$6,22 \times 10^{-12}$	$7,34 \times 10^{-12}$
TPSSh	$2,69 \times 10^{-12}$	$4,53 \times 10^{-12}$	$7,88 \times 10^{-12}$	$9,90 \times 10^{-12}$	$1,11 \times 10^{-11}$
B97-1	$6,19 \times 10^{-12}$	$1,20 \times 10^{-12}$	$2,56 \times 10^{-12}$	$3,69 \times 10^{-12}$	$4,59 \times 10^{-12}$
B3PW91	$1,13 \times 10^{-12}$	$2,06 \times 10^{-12}$	$4,04 \times 10^{-12}$	$5,51 \times 10^{-12}$	$6,57 \times 10^{-12}$
BLYP	$5,17 \times 10^{-13}$	$1,01 \times 10^{-12}$	$2,20 \times 10^{-12}$	$3,21 \times 10^{-12}$	$4,04 \times 10^{-12}$
B3LYP	$8,60 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-12}$	$3,20 \times 10^{-12}$	$4,45 \times 10^{-12}$	$5,40 \times 10^{-12}$
B3P86	$1,38 \times 10^{-12}$	$2,47 \times 10^{-12}$	$4,72 \times 10^{-12}$	$6,33 \times 10^{-12}$	$7,46 \times 10^{-12}$
PBE1PBE	$1,71 \times 10^{-12}$	$3,06 \times 10^{-12}$	$5,77 \times 10^{-12}$	$7,65 \times 10^{-12}$	$8,91 \times 10^{-12}$
PBEh1PBE	$1,74 \times 10^{-12}$	$3,06 \times 10^{-12}$	$5,66 \times 10^{-12}$	$7,41 \times 10^{-12}$	$8,57 \times 10^{-12}$
APF	$1,29 \times 10^{-12}$	$2,33 \times 10^{-12}$	$4,50 \times 10^{-12}$	$6,07 \times 10^{-12}$	$7,18 \times 10^{-12}$
APF-D	$3,46 \times 10^{-12}$	$5,77 \times 10^{-12}$	$9,78 \times 10^{-12}$	$1,21 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-11}$
LC- w PBE	$5,49 \times 10^{-13}$	$1,07 \times 10^{-12}$	$2,31 \times 10^{-12}$	$3,37 \times 10^{-12}$	$4,22 \times 10^{-12}$
CAM-B3LYP	$1,17 \times 10^{-12}$	$2,11 \times 10^{-12}$	$4,10 \times 10^{-12}$	$5,57 \times 10^{-12}$	$6,62 \times 10^{-12}$
Promedio	$1,33 \times 10^{-12}$	$2,38 \times 10^{-12}$	$4,51 \times 10^{-12}$	$6,04 \times 10^{-12}$	$7,10 \times 10^{-12}$

TABLA C.3: Factor de rigidez, f_{rig} , en función de la temperatura. Cálculos realizados empleando el formalismo SACM/CT y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
BH&HLYP	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-3}$
B98	$1,58 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-3}$
B97-2	$2,43 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-3}$	$4,67 \times 10^{-3}$
mPW1LYP	$2,21 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$	$4,39 \times 10^{-3}$
X3LYP	$2,17 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$3,93 \times 10^{-3}$	$4,34 \times 10^{-3}$
mPW1PBE	$2,80 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-3}$	$4,16 \times 10^{-3}$	$4,71 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-3}$
B1LYP	$1,70 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$3,28 \times 10^{-3}$	$3,66 \times 10^{-3}$
PBELYP	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$
mPW3PBE	$2,61 \times 10^{-3}$	$3,12 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	$4,48 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^{-3}$
PBEPBE	$2,44 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	$3,74 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$4,71 \times 10^{-3}$
B97-D3	$6,08 \times 10^{-3}$	$6,76 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$	$8,35 \times 10^{-3}$	$8,77 \times 10^{-3}$
mPW1PW91	$2,84 \times 10^{-3}$	$3,37 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-3}$	$4,76 \times 10^{-3}$	$5,18 \times 10^{-3}$
TPSSh	$5,52 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$	$7,17 \times 10^{-3}$	$7,76 \times 10^{-3}$	$8,18 \times 10^{-3}$
B97-1	$1,26 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$
B3PW91	$2,36 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$	$4,58 \times 10^{-3}$
BLYP	$9,98 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-3}$
B3LYP	$1,78 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$3,39 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-3}$
B3P86	$2,88 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-3}$	$4,82 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-3}$
PBE1PBE	$3,13 \times 10^{-3}$	$3,68 \times 10^{-3}$	$4,55 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-3}$	$5,54 \times 10^{-3}$
PBEh1PBE	$3,70 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-3}$	$6,22 \times 10^{-3}$
APF	$2,72 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3}$	$4,07 \times 10^{-3}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$5,04 \times 10^{-3}$
APF-D	$7,19 \times 10^{-3}$	$7,88 \times 10^{-3}$	$8,83 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-3}$	$9,75 \times 10^{-3}$
LC- w PBE	$1,12 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$
CAM-B3LYP	$2,54 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$4,39 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3}$
Promedio	$2,75 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-3}$	$4,55 \times 10^{-3}$	$4,95 \times 10^{-3}$

TABLA C.4: Constante de velocidad k_∞ calculada empleando el formalismo SACM/CT y diferentes formulaciones del funcional de la densidad.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
BH&HLYP	$3,85 \times 10^{-13}$	$5,72 \times 10^{-13}$	$9,63 \times 10^{-13}$	$1,30 \times 10^{-12}$	$1,59 \times 10^{-12}$
B98	$3,06 \times 10^{-13}$	$4,63 \times 10^{-13}$	$8,05 \times 10^{-13}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$1,37 \times 10^{-12}$
B97-2	$4,68 \times 10^{-13}$	$6,83 \times 10^{-13}$	$1,13 \times 10^{-12}$	$1,50 \times 10^{-12}$	$1,83 \times 10^{-12}$
mPW1LYP	$4,27 \times 10^{-13}$	$6,29 \times 10^{-13}$	$1,05 \times 10^{-12}$	$1,41 \times 10^{-12}$	$1,73 \times 10^{-12}$
X3LYP	$4,20 \times 10^{-13}$	$6,21 \times 10^{-13}$	$1,04 \times 10^{-12}$	$1,40 \times 10^{-12}$	$1,71 \times 10^{-12}$
mPW1PBE	$5,37 \times 10^{-13}$	$7,75 \times 10^{-13}$	$1,26 \times 10^{-12}$	$1,66 \times 10^{-12}$	$2,01 \times 10^{-12}$
B1LYP	$3,29 \times 10^{-13}$	$4,95 \times 10^{-13}$	$8,54 \times 10^{-13}$	$1,16 \times 10^{-12}$	$1,45 \times 10^{-12}$
PBELYP	$3,98 \times 10^{-13}$	$5,92 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-12}$	$1,36 \times 10^{-12}$	$1,67 \times 10^{-12}$
mPW3PBE	$5,02 \times 10^{-13}$	$7,29 \times 10^{-13}$	$1,19 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-12}$	$1,92 \times 10^{-12}$
PBEPBE	$4,72 \times 10^{-13}$	$6,91 \times 10^{-13}$	$1,14 \times 10^{-12}$	$1,52 \times 10^{-12}$	$1,86 \times 10^{-12}$
B97-D3	$1,18 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-13}$	$2,37 \times 10^{-12}$	$2,97 \times 10^{-12}$	$3,47 \times 10^{-12}$
mPW1PW91	$5,44 \times 10^{-13}$	$7,85 \times 10^{-13}$	$1,27 \times 10^{-12}$	$1,68 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{-12}$
TPSSh	$1,06 \times 10^{-13}$	$1,45 \times 10^{-13}$	$2,18 \times 10^{-12}$	$2,75 \times 10^{-12}$	$3,22 \times 10^{-12}$
B97-1	$2,44 \times 10^{-13}$	$3,77 \times 10^{-13}$	$6,70 \times 10^{-13}$	$9,32 \times 10^{-13}$	$1,17 \times 10^{-12}$
B3PW91	$4,55 \times 10^{-13}$	$6,66 \times 10^{-13}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$1,47 \times 10^{-12}$	$1,80 \times 10^{-12}$
BLYP	$1,95 \times 10^{-13}$	$3,08 \times 10^{-13}$	$5,64 \times 10^{-13}$	$7,98 \times 10^{-13}$	$1,02 \times 10^{-12}$
B3LYP	$3,44 \times 10^{-13}$	$5,16 \times 10^{-13}$	$8,85 \times 10^{-13}$	$1,20 \times 10^{-12}$	$1,49 \times 10^{-12}$
B3P86	$5,53 \times 10^{-13}$	$7,97 \times 10^{-13}$	$1,29 \times 10^{-12}$	$1,70 \times 10^{-12}$	$2,05 \times 10^{-12}$
PBE1PBE	$6,00 \times 10^{-13}$	$8,58 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{-12}$	$1,80 \times 10^{-12}$	$2,17 \times 10^{-12}$
PBEh1PBE	$7,10 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-12}$	$2,04 \times 10^{-12}$	$2,44 \times 10^{-12}$
APF	$5,23 \times 10^{-13}$	$7,56 \times 10^{-13}$	$1,23 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$1,97 \times 10^{-12}$
APF-D	$1,38 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-12}$	$2,67 \times 10^{-12}$	$3,30 \times 10^{-12}$	$3,82 \times 10^{-12}$
LC- w PBE	$2,13 \times 10^{-13}$	$3,31 \times 10^{-13}$	$5,93 \times 10^{-13}$	$8,27 \times 10^{-13}$	$1,04 \times 10^{-12}$
CAM-B3LYP	$4,88 \times 10^{-13}$	$7,10 \times 10^{-13}$	$1,17 \times 10^{-12}$	$1,55 \times 10^{-12}$	$1,89 \times 10^{-12}$
Promedio	$5,31 \times 10^{-13}$	$7,60 \times 10^{-13}$	$1,23 \times 10^{-12}$	$1,61 \times 10^{-12}$	$1,95 \times 10^{-12}$

Apéndice D

Constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$ en el régimen de baja presión

TABLA D.1: Cálculo de k_0^{cf} en el régimen de colisiones fuertes en función de la temperatura. $k_0^{cf}/[\text{M}]$ en $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$, K_c en molécula cm^{-3} , y Z_{LJ} en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

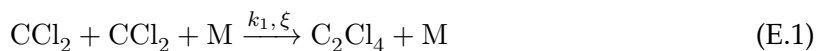
T [K]	Z_{LJ}	Q_{vib}	F_E	F_{rot}	K_c	$k_0^{cf}/[\text{M}]$
300	$4,13 \times 10^{-10}$	17,29	1,06	7,46	$8,2 \times 10^{-55}$	$7,17 \times 10^{-25}$
400	$4,34 \times 10^{-10}$	61,94	1,08	6,28	$4,19 \times 10^{-34}$	$2,33 \times 10^{-25}$
500	$4,53 \times 10^{-10}$	205,20	1,10	5,46	$1,01 \times 10^{-24}$	$8,63 \times 10^{-26}$
600	$4,71 \times 10^{-10}$	625,13	1,12	4,86	$1,79 \times 10^{-13}$	$3,54 \times 10^{-26}$
700	$4,88 \times 10^{-10}$	$1,76 \times 10^3$	1,14	4,39	$1,31 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-26}$
800	$5,03 \times 10^{-10}$	$4,61 \times 10^3$	1,16	4,01	$3,14 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-27}$
900	$5,18 \times 10^{-10}$	$1,13 \times 10^4$	1,19	3,70	7,77	$3,83 \times 10^{-27}$
1000	$5,32 \times 10^{-10}$	$2,60 \times 10^4$	1,21	3,44	$3,92 \times 10^3$	$2,04 \times 10^{-27}$
1100	$5,45 \times 10^{-10}$	$5,76 \times 10^4$	1,24	3,22	$6,23 \times 10^5$	$1,14 \times 10^{-27}$
1200	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^5$	1,26	3,03	$4,18 \times 10^7$	$6,64 \times 10^{-28}$
1300	$5,70 \times 10^{-10}$	$2,44 \times 10^5$	1,29	2,86	$1,44 \times 10^9$	$3,98 \times 10^{-28}$
1400	$5,82 \times 10^{-10}$	$4,75 \times 10^5$	1,32	2,71	$2,95 \times 10^{10}$	$2,47 \times 10^{-28}$
1500	$5,93 \times 10^{-10}$	$8,9 \times 10^5$	1,35	2,58	$4,00 \times 10^{11}$	$1,57 \times 10^{-28}$
1600	$6,04 \times 10^{-10}$	$1,63 \times 10^6$	1,38	2,46	$3,86 \times 10^{12}$	$1,03 \times 10^{-28}$
1700	$6,14 \times 10^{-10}$	$2,88 \times 10^6$	1,41	2,35	$2,83 \times 10^{13}$	$6,86 \times 10^{-29}$
1800	$6,24 \times 10^{-10}$	$4,98 \times 10^6$	1,44	2,26	$1,64 \times 10^{14}$	$4,68 \times 10^{-29}$
1900	$6,34 \times 10^{-10}$	$8,40 \times 10^6$	1,48	2,17	$7,87 \times 10^{14}$	$3,25 \times 10^{-29}$
2000	$6,43 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^7$	1,51	2,09	$3,20 \times 10^{15}$	$2,30 \times 10^{-29}$

Apéndice E

Ecuaciones cinéticas de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$

E.1. Experimentos con HCl

En las muestras consistentes en mezclas de CDCl_3 y HCl , los radicales CCl_2 pueden reaccionar entre sí o con HCl . En la reacción de asociación del radical con HCl se produce CHCl_3 y en la de recombinación $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$ se obtiene C_2Cl_4 a través de la estabilización por colisiones o de la reacción de asociación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$. El mecanismo completo de la reacción puede describirse como,



donde ξ es la fracción del canal de recombinación que transcurre generando C_2Cl_4 vía estabilización y, $(1-\xi)$ es la fracción de dicho canal que procede vía la disociación hacia los productos $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$.

Luego, las ecuaciones (E.8-E.15) describen el consumo de reactivos y la formación de productos

$$\frac{d[\text{CHCl}_3]}{dt} = k_3 [\text{CCl}_2] [\text{HCl}] - k_4 [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -2k_1 [\text{CCl}_2]^2 - k_3 [\text{CCl}_2] [\text{HCl}] - k_5 [\text{CCl}_2] [\text{Cl}] \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = -k_3 [\text{CCl}_2] [\text{HCl}] + k_4 [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.10})$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_4]}{dt} = k_1 \xi [\text{CCl}_2]^2 + k_2 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.11})$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_3]}{dt} = k_1(1 - \xi) [\text{CCl}_2]^2 - k_2 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = & k_1(1 - \xi) [\text{CCl}_2]^2 - k_2 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{Cl}] - k_4 [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}] \\ & - k_5 [\text{CCl}_2] [\text{Cl}] - k_6 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}] \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_3]}{dt} = k_4 [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}] + k_5 [\text{CCl}_2] [\text{Cl}] - k_6 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.14})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_6 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.15})$$

Las ecuaciones cinéticas fueron resueltas de forma numérica, y se obtuvieron las concentraciones parciales de reactivos y productos en función del tiempo. Las concentraciones finales fueron empleadas en la simulación de las mediciones de absorbancia por espectrometría FTIR.

Suponiendo la condición de estado estacionario para la especie Cl y despreciando las reacciones de asociación $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$, $\text{CHCl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_3 + \text{HCl}$ y $\text{CCl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_4$, la variación de la concentración de Cl puede expresarse como,

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} \approx k_1(1 - \xi) [\text{CCl}_2]^2 - k_5 [\text{CCl}_2] [\text{Cl}] - k_6 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.16})$$

y, por lo tanto, en la condición de estado estacionario se obtiene,

$$[\text{Cl}] \approx \frac{k_1(1 - \xi) [\text{CCl}_2]}{k_5} \quad (\text{E.17})$$

A partir de las ecuaciones E.8 y E.9 resulta,

$$\frac{d[\text{CHCl}_3]}{d[\text{CCl}_2]} \approx \frac{k_3 [\text{HCl}]}{2k_1 [\text{CCl}_2] + k_3 [\text{HCl}] + k_5 [\text{Cl}]} \quad (\text{E.18})$$

y, al reemplazar la expresión E.17 en E.18 se obtiene,

$$\frac{d[\text{CHCl}_3]}{d[\text{CCl}_2]} \approx \frac{k_3 [\text{HCl}]}{k_1(3 - \xi) [\text{CCl}_2] + k_3 [\text{HCl}]} \quad (\text{E.19})$$

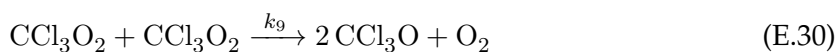
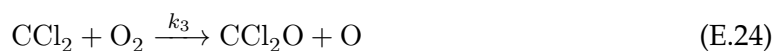
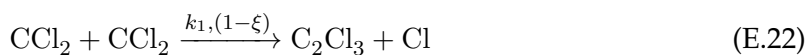
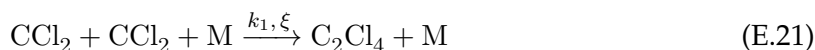
La ecuación (E.19) puede integrarse para obtener la formación de CHCl_3 ,

$$\begin{aligned} \Delta [\text{CHCl}_3] &\approx \int_0^{[\text{CCl}_2]_0} \frac{k_3 [\text{HCl}]_0}{k_3 [\text{HCl}] + k_1(3 - \xi) [\text{CCl}_2]} d[\text{CCl}_2] \\ &= \frac{k_3 [\text{HCl}]}{k_1(3 - \xi) [\text{CCl}_2]} \log \left(\frac{\frac{k_3 [\text{HCl}]}{k_1(3 - \xi) [\text{CCl}_2]}}{1 + \frac{k_3 [\text{HCl}]}{k_1(3 - \xi) [\text{CCl}_2]}} \right) \\ &= \eta \log \left(\frac{\eta + 1}{\eta} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

donde $\eta = \frac{k_3[\text{HCl}]}{k_1(3-\xi)[\text{CCl}_2]_0}$. La eficiencia en la producción de CHCl₃ va estar dada por dicho parámetro y, un aumento en η estará dada por un aumento de $[\text{HCl}]$ o una disminución de $[\text{CCl}_2]_0$.

E.2. Experimentos con O₂

Se propuso un mecanismo de 11 reacciones para describir el consumo de CCl₂ y la formación de CCl₂O en las experiencias llevadas a cabo en mezclas de CCl₃ y O₂. El modelo cinético propuesto para explicar la formación de los productos es el que se detalla a continuación:



Y las ecuaciones cinéticas que describen el mecanismo son,

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -2k_1(1-\xi)[\text{CCl}_2]^2 - k_3[\text{CCl}_2][\text{O}_2] - k_5[\text{CCl}_2][\text{Cl}] \quad (\text{E.32})$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_4]}{dt} = 2k_1\xi[\text{CCl}_2]^2 + k_2[\text{C}_2\text{Cl}_3][\text{Cl}] \quad (\text{E.33})$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_3]}{dt} = k_1(1-\xi)[\text{CCl}_2]^2 - k_2[\text{C}_2\text{Cl}_3][\text{Cl}] - k_4[\text{C}_2\text{Cl}_3][\text{O}_2] \quad (\text{E.34})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = & k_1(1-\xi)[\text{CCl}_2]^2 - k_2[\text{C}_2\text{Cl}_3][\text{Cl}] - k_5[\text{CCl}_2][\text{Cl}] \\ & - k_6[\text{CCl}_3][\text{Cl}] + k_7[\text{CCl}_3][\text{O}] + k_{10}[\text{CCl}_3\text{O}] \end{aligned} \quad (\text{E.35})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_3]}{dt} = k_5[\text{CCl}_2][\text{Cl}] - k_6[\text{CCl}_3][\text{Cl}] - k_7[\text{CCl}_3][\text{O}] - k_8[\text{CCl}_3][\text{O}_2] \quad (\text{E.36})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_6 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}] \quad (\text{E.37})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_2\text{O}]}{dt} = k_3 [\text{CCl}_2] [\text{O}_2] + k_4 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{O}_2] + k_7 [\text{CCl}_3] [\text{O}] + k_{10} [\text{CCl}_3\text{O}] \quad (\text{E.38})$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_3 [\text{CCl}_2] [\text{O}_2] - k_7 [\text{CCl}_3] [\text{O}] \quad (\text{E.39})$$

$$\frac{d[\text{CClO}]}{dt} = k_4 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{O}_2] \quad (\text{E.40})$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3 [\text{CCl}_2] [\text{O}_2] - k_4 [\text{C}_2\text{Cl}_3] [\text{O}_2] - k_8 [\text{CCl}_3] [\text{O}_2] + k_9 [\text{CCl}_3\text{O}_2]^2 \quad (\text{E.41})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_3\text{O}_2]}{dt} = k_8 [\text{CCl}_3] [\text{O}_2] - 2k_9 [\text{CCl}_3\text{O}_2]^2 \quad (\text{E.42})$$

$$\frac{d[\text{CCl}_3\text{O}]}{dt} = k_9 [\text{CCl}_3\text{O}_2]^2 - k_{10} [\text{CCl}_3\text{O}] \quad (\text{E.43})$$

Como se explicó para el caso de las mezclas con HCl , las ecuaciones de velocidad fueron resueltas de forma numérica y se obtuvieron las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo. Los resultados de los cálculos fueron utilizados en las simulaciones de las mediciones de absorbancia realizadas por espectrometría FTIR.

Apéndice F

Constante rotacional centrífuga, $B_{cent}(r)$

TABLA F.1: Cálculos de los parámetros del potencial centrífugo, B_e , a_1 , a_2 , ν , C_ν .

DFT	B_e (cm ⁻¹)	a_1	a_2	ν	C_ν (cm ⁻¹)
B3LYP	0,0359	0,0976	0,0099	1,006	0,0126
B98	0,0359	0,1058	0,0087	1,006	0,0127
B97-2	0,0364	0,1013	0,0088	1,007	0,013
mPW1PW91	0,0365	0,1035	0,0093	1,008	0,0123
PBEPBE	0,0361	0,1253	0,013	1,018	0,0088
TPSSh	0,0364	0,1136	0,0107	1,016	0,0100
BLYP	0,0353	0,1076	0,0135	1,008	0,0105
PBELYP	0,0355	0,1221	0,0121	1,014	0,0095
B3PW91	0,0364	0,1022	0,0103	1,008	0,0121
BH&HLYP	0,0365	0,0795	0,0074	1,004	0,0158
B3P86	0,0365	0,1066	0,0111	1,011	0,0110
B1LYP	0,0360	0,0944	0,0091	1,005	0,0134
mPW1LYP	0,0359	0,0854	0,0106	1,006	0,0128
mPW3PBE	0,0365	0,1041	0,0106	1,009	0,0116
PBE1PBE	0,0367	0,1103	0,0089	1,009	0,0120
X3LYP	0,0360	0,0948	0,0099	1,007	0,0127
mPW1PBE	0,0371	0,1259	0,0040	1,010	0,0114
B97-1	0,0358	0,0901	0,0128	1,007	0,0118
B97-D3	0,0367	0,1676	0,0022	1,019	0,0104
APF	0,0366	0,1060	0,0096	1,009	0,0120
APF-D	0,0367	0,1218	0,0065	1,018	0,0109
PBEh1PBE	0,0366	0,1014	0,0105	1,011	0,0114
CAM-B3LYP	0,0364	0,0903	0,0075	1,005	0,0145
LC- ω PBE	0,0367	0,0803	0,0060	1,003	0,0171

Apéndice G

Parámetros de Kassel

TABLA G.1: Parámetros de Kassel, S_k y B_k , y factor de ensanchamiento central, F_{cent}^{cf} , en función de la temperatura, T .

T [K]	S_k	B_k	F_{cent}^{cf}
300	4,92	39,60	0,31
400	5,94	43,02	0,23
500	6,73	43,65	0,18
600	7,35	42,89	0,15
700	7,85	41,49	0,13
800	8,25	39,80	0,12
900	8,59	38,04	0,11
1000	8,87	36,29	0,10
1100	9,11	34,62	0,094
1200	9,32	33,04	0,090
1300	9,50	31,55	0,087
1400	9,66	30,17	0,085
1500	9,79	28,89	0,084
1600	9,92	27,69	0,084
1700	10,03	26,58	0,084
1800	10,13	25,55	0,084
1900	10,22	24,59	0,085
2000	10,30	23,69	0,086

Apéndice H

Cinética de las reacciones de descomposición $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ y $\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}$

Se calculó el potencial electrónico en función de la longitud del enlace C-Cl, r_{ccl} , para las reacciones de descomposición $\text{C}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ y $\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}$. Los resultados de los cálculos con los niveles de teoría G3S y G4 se muestran en la Figuras [H.1](#) y [H.2](#), respectivamente. Se obtuvieron energías de disociación de 90 kcal mol⁻¹ y 70 kcal mol⁻¹, respectivamente. Del ajuste de los cálculos con un potencial del tipo Morse se obtuvo $\beta = 1,66 \text{ \AA}^{-1}$ para la eliminación de Cl del C_2Cl_4 y $\beta = 2,34 \text{ \AA}^{-1}$ para la eliminación de Cl del CCl_3 .

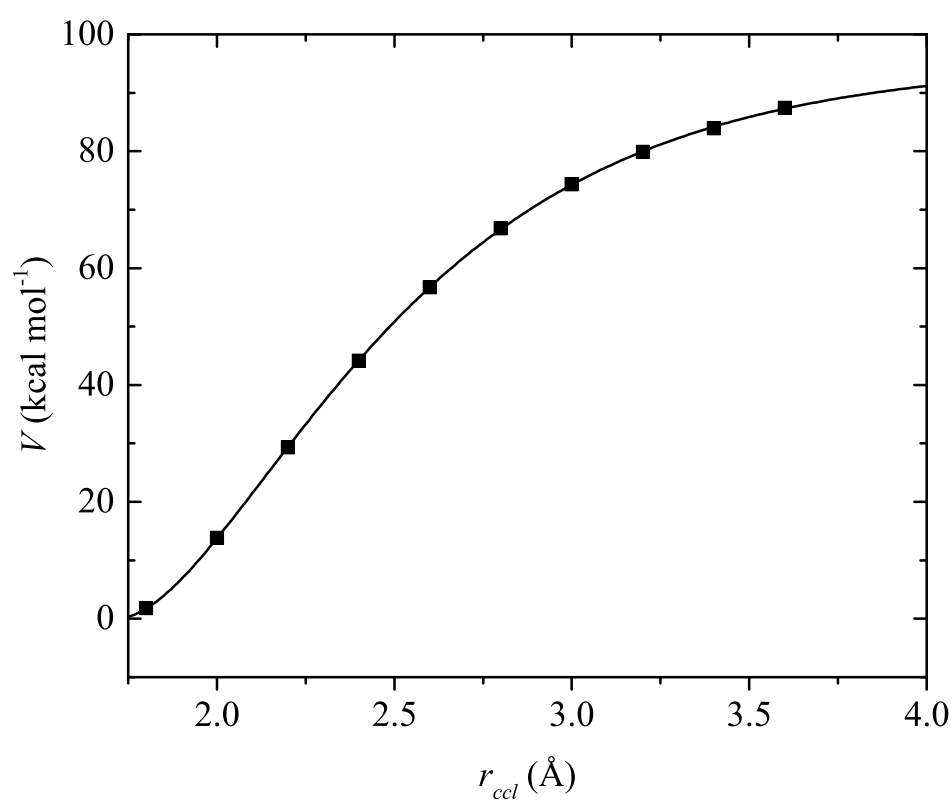


FIGURA H.1: Energía electrónica en función de la coordenada de reacción, correspondiente a la reacción de descomposición $C_2Cl_4 \longrightarrow C_2Cl_3 + Cl$.
 G3S: (■); (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,66 \text{ \AA}^{-1}$.

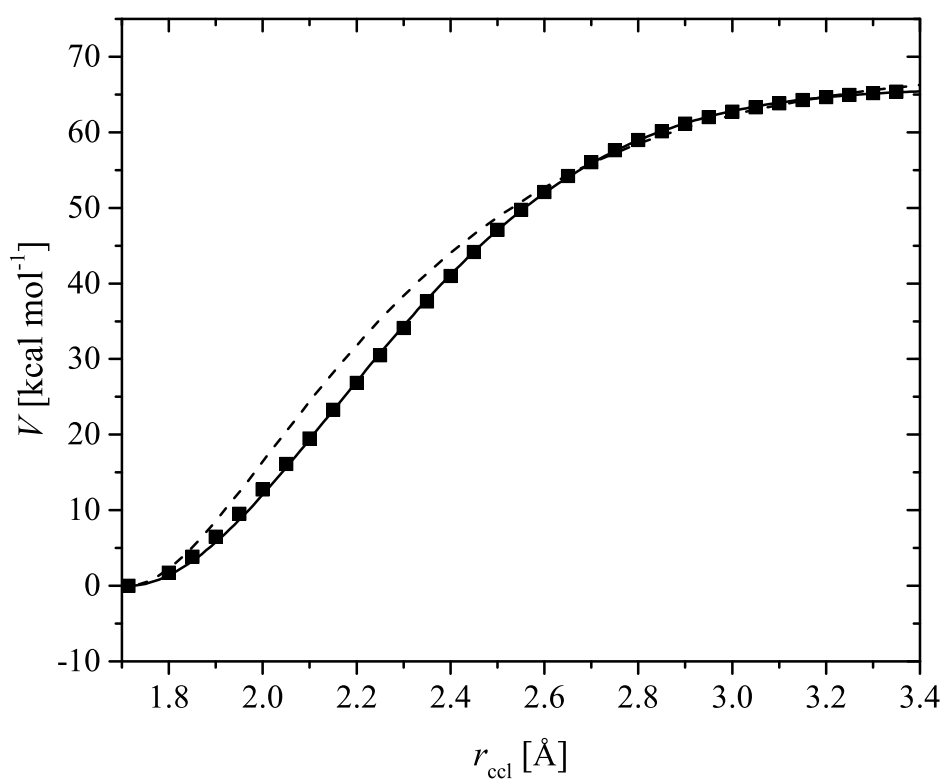


FIGURA H.2: Energía potencial de la reacción $CCl_2 + Cl \longrightarrow CCl_3$. G4: (■);
 (---) Potencial de Morse con $\beta = 2,34 \text{ \AA}^{-1}$; (—) Potencial de Morse con $\beta = 1,78$
 $+ 0,55 \times (r - 1,714) - 0,28 \times (r - 1,714)^2$.

Luego, se calcularon las frecuencias de los modos de transición ν_i ($i = 1, 2$) en función de la longitud del enlace C-Cl, r_{ccl} , para ambas reacciones. En las Figuras H.3 y H.4 se muestran gráficos de $\log(\nu_i)$ en función de r_{ccl} para las reacciones de eliminación de Cl a partir del C_2Cl_4 y CCl_3 , respectivamente. Los cálculos se realizaron al nivel de teoría B3LYP/6-31g(2df,p) y de los respectivos ajustes se obtuvieron los parámetros de anisotropía para cada modo de transición, α_i . Para los parámetros de anisotropía de la reacción $C_2Cl_4 \longrightarrow C_2Cl_3 + Cl$ se obtuvieron los valores $\alpha_1 = 0,80 \text{ \AA}^{-1}$ ($\nu_1 = 176 \text{ cm}^{-1}$) y $\alpha_2 = 0,88 \text{ \AA}^{-1}$ ($\nu_2 = 98 \text{ cm}^{-1}$), mientras que para la eliminación de Cl a partir de CCl_3 se obtuvieron $\alpha_1 = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($\nu_1 = 274 \text{ cm}^{-1}$) y $\alpha_2 = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ ($\nu_2 = 316 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente.

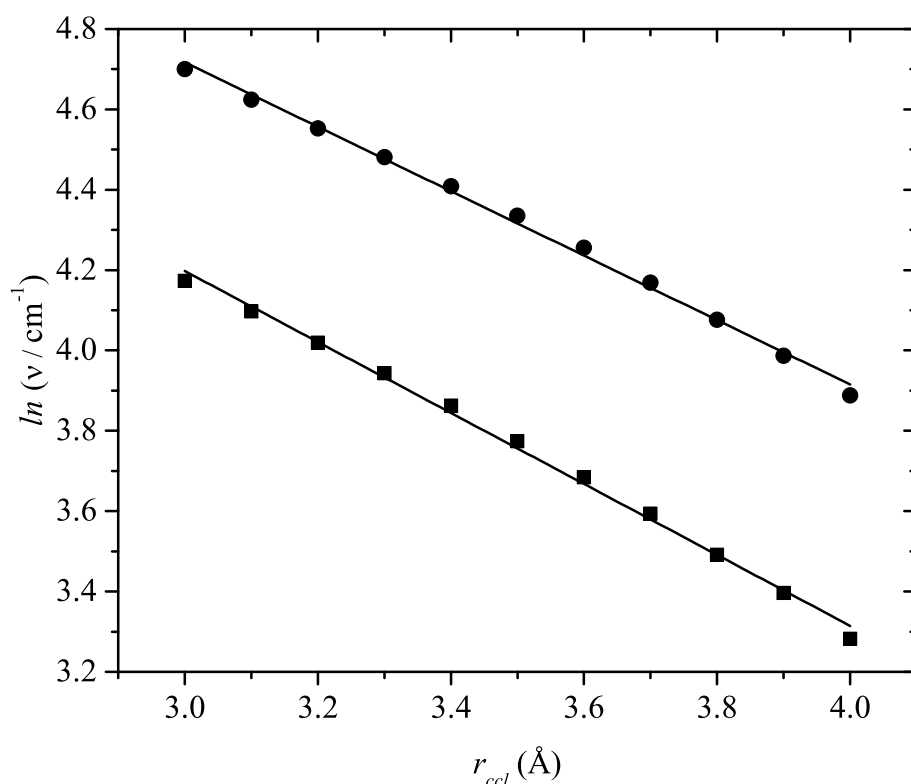


FIGURA H.3: Frecuencias de los modos de transición a lo largo de la coordenada de reacción. (●) $\alpha_1 = 0,80 \text{ \AA}^{-1}$, (■) $\alpha_2 = 0,88 \text{ \AA}^{-1}$.

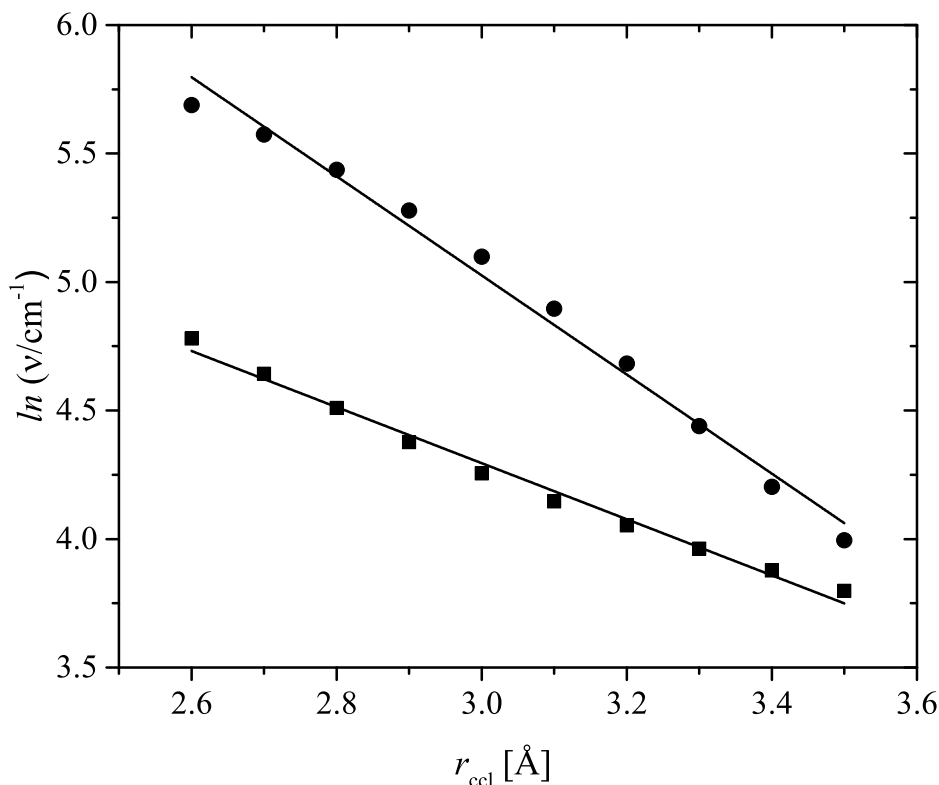


FIGURA H.4: Frecuencias de los modos de transición a lo largo de la coordenada de reacción. (■) $\alpha_1 = 1,1 \text{ Å}^{-1}$, (●) $\alpha_2 = 1,9 \text{ Å}^{-1}$.

Con los parámetros β y α obtenidos, se calcularon las constantes de velocidad de las reacciones de recombinación $C_2Cl_3 + Cl \longrightarrow C_2Cl_4$ y $CCl_3 + Cl \longrightarrow C_2Cl_4$ empleando el formalismo SACM/CT. Los valores calculados del factor de rigidez, f_{rig} , de la constante de velocidad de reacción en el límite de alta presión, k_∞ , y de la constante de velocidad de reacción en el límite del espacio de las fases para distintas temperaturas se muestran en las Tablas H.1 y H.2, respectivamente. También se muestran los valores calculados de las constantes de equilibrio y de velocidad de reacción de disociación de C_2Cl_4 y CCl_3 .

TABLA H.1: Parámetros cinéticos de la reacción $C_2Cl_4 \longleftrightarrow C_2Cl_3 + Cl$. k_∞^{pst} y k_∞ en $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$, f_{rig} sin unidades y k_{dis} en s^{-1} . K_{eq} en molécula cm^{-3} .

$T [K]$	k_∞^{pst}	f_{rig}	k_∞	K_{eq}	k_{dis}
300	$8,63 \times 10^{-10}$	$8,40 \times 10^{-1}$	$7,25 \times 10^{-10}$	$3,52 \times 10^{-39}$	$2,55 \times 10^{-48}$
500	$1,02 \times 10^{-9}$	$8,31 \times 10^{-1}$	$8,44 \times 10^{-10}$	$2,42 \times 10^{-13}$	$2,05 \times 10^{-22}$
1000	$1,26 \times 10^{-9}$	$8,15 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-9}$	$4,15 \times 10^6$	$4,25 \times 10^{-3}$
1500	$1,42 \times 10^{-9}$	$8,04 \times 10^{-1}$	$1,14 \times 10^{-9}$	$8,46 \times 10^{12}$	$9,64 \times 10^3$
2000	$1,54 \times 10^{-9}$	$7,95 \times 10^{-1}$	$1,22 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{16}$	$1,31 \times 10^7$

TABLA H.2: Parámetros cinéticos de la reacción $CCl_3 \longleftrightarrow CCl_2 + Cl$. k_{∞}^{pst} y k_{∞} en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, f_{rig} sin unidades y k_{dis} en s^{-1} . K_{eq} en molécula cm^{-3} .

T [K]	k_{∞}^{pst}	f_{rig}	k_{∞}	K_{eq}	k_{dis}
300	$5,43 \times 10^{-10}$	0,88	$4,79 \times 10^{-10}$	$2,29 \times 10^{-36}$	$4,78 \times 10^{-27}$
500	$6,44 \times 10^{-10}$	0,87	$5,59 \times 10^{-10}$	$6,21 \times 10^{-16}$	$1,11 \times 10^{-6}$
1000	$8,05 \times 10^{-10}$	0,84	$6,79 \times 10^{-10}$	1,01	$1,48 \times 10^9$
1500	$9,14 \times 10^{-10}$	0,83	$7,55 \times 10^{-10}$	$9,74 \times 10^4$	$1,29 \times 10^{14}$
2000	$9,97 \times 10^{-10}$	0,81	$8,11 \times 10^{-10}$	$2,73 \times 10^7$	$3,37 \times 10^{16}$

Apéndice I

Cálculos de la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ en el régimen de alta presión en función de la temperatura.

TABLA I.1: Cálculos de k_∞ a las temperaturas 300 K, 500 K, 1000 K y 1250 K utilizando la teoría G4(MP2). En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1250
B3LYP/6-31G(2df,p)	$5,58 \times 10^{-21}$	$1,02 \times 10^{-17}$	$6,04 \times 10^{-14}$	$2,67 \times 10^{-14}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$4,92 \times 10^{-21}$	$9,82 \times 10^{-18}$	$6,21 \times 10^{-15}$	$2,79 \times 10^{-14}$
BMK/6-311+G(3df)	$2,84 \times 10^{-21}$	$6,19 \times 10^{-18}$	$4,14 \times 10^{-15}$	$1,88 \times 10^{-14}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$3,95 \times 10^{-21}$	$7,68 \times 10^{-18}$	$4,81 \times 10^{-15}$	$2,16 \times 10^{-14}$
B98/6-311+G(3df)	$4,66 \times 10^{-21}$	$9,30 \times 10^{-18}$	$5,88 \times 10^{-15}$	$2,64 \times 10^{-14}$
B97-1/6-311+G(3df)	$5,32 \times 10^{-21}$	$1,01 \times 10^{-17}$	$6,11 \times 10^{-15}$	$2,72 \times 10^{-14}$
B97-2/6-311+G(3df)	$2,98 \times 10^{-21}$	$6,91 \times 10^{-18}$	$4,88 \times 10^{-15}$	$2,24 \times 10^{-14}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$9,66 \times 10^{-21}$	$1,31 \times 10^{-17}$	$6,19 \times 10^{-15}$	$2,63 \times 10^{-14}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$3,83 \times 10^{-21}$	$7,60 \times 10^{-18}$	$4,85 \times 10^{-15}$	$2,19 \times 10^{-14}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$5,01 \times 10^{-21}$	$1,01 \times 10^{-17}$	$6,42 \times 10^{-15}$	$2,89 \times 10^{-14}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$5,99 \times 10^{-21}$	$1,13 \times 10^{-17}$	$6,81 \times 10^{-15}$	$3,03 \times 10^{-14}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$4,37 \times 10^{-21}$	$9,04 \times 10^{-18}$	$5,88 \times 10^{-15}$	$2,65 \times 10^{-14}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$3,27 \times 10^{-21}$	$7,35 \times 10^{-18}$	$5,10 \times 10^{-15}$	$2,33 \times 10^{-14}$

TABLA I.2: Cálculos de k_∞ a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría G4(MP2). En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	1500 K	1750 K	2000 K
B3LYP/6-31G(2df,p)	$7,84 \times 10^{-14}$	$1,80 \times 10^{-13}$	$3,50 \times 10^{-13}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$8,26 \times 10^{-14}$	$1,91 \times 10^{-13}$	$3,73 \times 10^{-13}$
BMK/6-311+G(3df)	$5,61 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-13}$	$2,55 \times 10^{-13}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$6,40 \times 10^{-14}$	$1,48 \times 10^{-13}$	$2,89 \times 10^{-13}$
B98/6-311+G(3df)	$7,82 \times 10^{-14}$	$1,80 \times 10^{-13}$	$3,53 \times 10^{-13}$
B97-1/6-311+G(3df)	$8,01 \times 10^{-14}$	$1,84 \times 10^{-13}$	$3,59 \times 10^{-13}$
B97-2/6-311+G(3df)	$6,73 \times 10^{-14}$	$1,57 \times 10^{-13}$	$3,09 \times 10^{-13}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$7,51 \times 10^{-14}$	$1,69 \times 10^{-13}$	$3,25 \times 10^{-13}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$6,50 \times 10^{-14}$	$1,50 \times 10^{-13}$	$2,95 \times 10^{-13}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$8,55 \times 10^{-14}$	$1,97 \times 10^{-13}$	$3,87 \times 10^{-13}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$8,92 \times 10^{-14}$	$2,05 \times 10^{-13}$	$3,99 \times 10^{-13}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$7,89 \times 10^{-14}$	$1,82 \times 10^{-13}$	$3,58 \times 10^{-13}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$7,00 \times 10^{-14}$	$1,63 \times 10^{-13}$	$3,21 \times 10^{-13}$

TABLA I.3: Cálculos de k_∞ en función de la temperatura utilizando la teoría G4. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1250
B3LYP/6-31G(2df,p)	$7,17 \times 10^{-21}$	$1,19 \times 10^{-17}$	$6,51 \times 10^{-15}$	$2,83 \times 10^{-14}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$6,31 \times 10^{-21}$	$1,14 \times 10^{-17}$	$6,69 \times 10^{-15}$	$2,96 \times 10^{-14}$
BMK/6-311+G(3df)	$3,72 \times 10^{-21}$	$7,27 \times 10^{-18}$	$4,49 \times 10^{-15}$	$2,00 \times 10^{-14}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$5,60 \times 10^{-21}$	$9,47 \times 10^{-18}$	$5,34 \times 10^{-15}$	$2,35 \times 10^{-14}$
B98/6-311+G(3df)	$6,01 \times 10^{-21}$	$1,08 \times 10^{-17}$	$6,35 \times 10^{-15}$	$2,81 \times 10^{-14}$
B97-1/6-311+G(3df)	$6,71 \times 10^{-21}$	$1,16 \times 10^{-17}$	$6,55 \times 10^{-15}$	$2,88 \times 10^{-14}$
B97-2/6-311+G(3df)	$4,26 \times 10^{-21}$	$8,55 \times 10^{-18}$	$5,43 \times 10^{-15}$	$2,44 \times 10^{-14}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$1,47 \times 10^{-20}$	$1,68 \times 10^{-17}$	$7,02 \times 10^{-15}$	$2,91 \times 10^{-14}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$5,65 \times 10^{-21}$	$9,60 \times 10^{-18}$	$5,45 \times 10^{-15}$	$2,40 \times 10^{-14}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$7,25 \times 10^{-21}$	$1,26 \times 10^{-17}$	$7,17 \times 10^{-15}$	$3,15 \times 10^{-14}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$8,70 \times 10^{-21}$	$1,41 \times 10^{-17}$	$7,62 \times 10^{-15}$	$3,31 \times 10^{-14}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$5,70 \times 10^{-21}$	$1,06 \times 10^{-17}$	$6,36 \times 10^{-15}$	$2,83 \times 10^{-14}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$4,47 \times 10^{-21}$	$8,88 \times 10^{-18}$	$5,60 \times 10^{-15}$	$2,52 \times 10^{-14}$

TABLA I.4: Cálculos de k_∞ a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría G4. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	1500 K	1750 K	2000 K
B3LYP/6-31G(2df,p)	$8,25 \times 10^{-14}$	$1,88 \times 10^{-13}$	$3,64 \times 10^{-13}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$8,68 \times 10^{-14}$	$1,99 \times 10^{-13}$	$3,87 \times 10^{-13}$
BMK/6-311+G(3df)	$5,91 \times 10^{-14}$	$1,36 \times 10^{-13}$	$2,66 \times 10^{-13}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$6,86 \times 10^{-14}$	$1,57 \times 10^{-13}$	$3,05 \times 10^{-13}$
B98/6-311+G(3df)	$8,23 \times 10^{-14}$	$1,88 \times 10^{-13}$	$3,67 \times 10^{-13}$
B97-1/6-311+G(3df)	$8,39 \times 10^{-14}$	$1,92 \times 10^{-13}$	$3,72 \times 10^{-13}$
B97-2/6-311+G(3df)	$7,22 \times 10^{-14}$	$1,67 \times 10^{-13}$	$3,26 \times 10^{-13}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$8,17 \times 10^{-14}$	$1,82 \times 10^{-13}$	$3,46 \times 10^{-13}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$7,02 \times 10^{-14}$	$1,61 \times 10^{-13}$	$3,13 \times 10^{-13}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$9,21 \times 10^{-14}$	$2,10 \times 10^{-13}$	$4,09 \times 10^{-13}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$9,61 \times 10^{-14}$	$2,18 \times 10^{-13}$	$4,22 \times 10^{-13}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$8,32 \times 10^{-14}$	$1,91 \times 10^{-13}$	$3,72 \times 10^{-13}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$7,45 \times 10^{-14}$	$1,72 \times 10^{-13}$	$3,37 \times 10^{-13}$

TABLA I.5: Cálculos de k_∞ en función de la temperatura utilizando la teoría CBS-QB3. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	300 K	500 K	1000 K	1250
B3LYP/6-31G(d)	$1,93 \times 10^{-18}$	$3,28 \times 10^{-16}$	$3,27 \times 10^{-14}$	$1,01 \times 10^{-13}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$2,56 \times 10^{-18}$	$4,18 \times 10^{-16}$	$4,06 \times 10^{-14}$	$1,25 \times 10^{-13}$
BMK/6-311+G(3df)	$1,59 \times 10^{-18}$	$2,76 \times 10^{-16}$	$2,76 \times 10^{-14}$	$8,58 \times 10^{-14}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$2,79 \times 10^{-18}$	$3,94 \times 10^{-16}$	$3,44 \times 10^{-14}$	$1,04 \times 10^{-13}$
B98/6-311+G(3df)	$2,44 \times 10^{-18}$	$3,98 \times 10^{-16}$	$3,85 \times 10^{-14}$	$1,19 \times 10^{-13}$
B97-1/6-311+G(3df)	$2,67 \times 10^{-18}$	$4,19 \times 10^{-16}$	$3,94 \times 10^{-14}$	$1,21 \times 10^{-13}$
B97-2/6-311+G(3df)	$1,85 \times 10^{-18}$	$3,28 \times 10^{-16}$	$3,36 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-13}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$7,06 \times 10^{-18}$	$6,82 \times 10^{-16}$	$4,47 \times 10^{-14}$	$1,28 \times 10^{-13}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$2,80 \times 10^{-18}$	$3,97 \times 10^{-16}$	$3,51 \times 10^{-14}$	$1,06 \times 10^{-13}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$2,73 \times 10^{-18}$	$4,42 \times 10^{-16}$	$4,25 \times 10^{-14}$	$1,31 \times 10^{-13}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$3,01 \times 10^{-18}$	$4,70 \times 10^{-16}$	$4,40 \times 10^{-14}$	$1,35 \times 10^{-13}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$1,25 \times 10^{-18}$	$2,69 \times 10^{-16}$	$3,21 \times 10^{-14}$	$1,03 \times 10^{-13}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$2,22 \times 10^{-18}$	$3,68 \times 10^{-16}$	$3,61 \times 10^{-14}$	$1,12 \times 10^{-13}$

TABLA I.6: Cálculos de k_∞ a las temperaturas 1500 K, 1750 K y 2000 K utilizando la teoría CBS-QB3. En la primera columna se muestra el nivel de teoría empleado para la optimización de las geometrías moleculares.

Nivel de teoría	1500 K	1750 K	2000 K
B3LYP/6-31G(2df,p)	$2,34 \times 10^{-13}$	$4,53 \times 10^{-13}$	$7,78 \times 10^{-13}$
B3LYP/6-311+G(3df)	$2,89 \times 10^{-13}$	$5,57 \times 10^{-13}$	$9,53 \times 10^{-13}$
BMK/6-311+G(3df)	$1,99 \times 10^{-13}$	$3,84 \times 10^{-13}$	$6,60 \times 10^{-13}$
M06-2X/6-311+G(3df)	$2,38 \times 10^{-13}$	$4,55 \times 10^{-13}$	$7,74 \times 10^{-13}$
B98/6-311+G(3df)	$2,74 \times 10^{-13}$	$5,28 \times 10^{-13}$	$9,04 \times 10^{-13}$
B97-1/6-311+G(3df)	$2,78 \times 10^{-13}$	$5,35 \times 10^{-13}$	$9,13 \times 10^{-13}$
B97-2/6-311+G(3df)	$2,44 \times 10^{-13}$	$4,72 \times 10^{-13}$	$8,12 \times 10^{-13}$
BH&HLYP/6-311+G(3df)	$2,81 \times 10^{-13}$	$5,23 \times 10^{-13}$	$8,73 \times 10^{-13}$
M05-2X/6-311+G(3df)	$2,43 \times 10^{-13}$	$4,66 \times 10^{-13}$	$7,94 \times 10^{-13}$
mPW1PW91/6-311+G(3df)	$3,02 \times 10^{-13}$	$5,81 \times 10^{-13}$	$9,95 \times 10^{-13}$
PBE1PBE/6-311+G(3df)	$3,09 \times 10^{-13}$	$5,94 \times 10^{-13}$	$1,02 \times 10^{-13}$
X3LYP/6-311+G(3df)	$2,44 \times 10^{-13}$	$4,81 \times 10^{-13}$	$8,36 \times 10^{-13}$
CAM-B3LYP/6-311+G(3df)	$2,58 \times 10^{-13}$	$4,98 \times 10^{-13}$	$8,54 \times 10^{-13}$

Bibliografía

- [1] P.H. Taylor y D. Lenoir. «Chloroaromatic formation in the incineration processes». En: *Sci. Total Environ.* 269 (2001), págs. 1-24. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00829-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00829-9).
- [2] S. S. Kumaran y col. «Experiments and theory on the thermal decomposition of CHCl_3 and the reactions of CCl_2 ». En: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997), págs. 8653-8661. DOI: [10.1021/jp971723g](https://doi.org/10.1021/jp971723g).
- [3] Y. S. Won y J. W. Bozzelli. «Chloroform pyrolysis: Experiments and detailed reaction model». En: *Combust. Sci. Technol.* 85 (1992), págs. 345-373. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00102209208947177>.
- [4] L. Zhu y J. W. Bozzelli. «Kinetics and mechanism for the thermal chlorination of chloroform in the gas phase: Inclusion of elimination from CHCl_3 ». En: *Int. J. Chem. Kin.* 35 (2003), págs. 647-660. DOI: [10.1002/kin.10159](https://doi.org/10.1002/kin.10159).
- [5] Franck Magnotta e Irving P. Herman. «Infrared laser multiple-photon dissociation of CTCl_3 Wavelength dependence, collisional effects, and tritium/deuterium isotope selectivity». En: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), págs. 2363-2374. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.447936>.
- [6] Jack B. Marling e Irving P. Herman. «Deuterium separation at high pressure by nano-second CO_2 laser multiple-photon dissociation». En: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), págs. 5603-5631. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.438978>.
- [7] Kazuo Takeuchi, Yoshihiro Makide e Ichiro Inoue. «A continuous reactor for laser induced tritium isotope separation». En: *J. Chem. Eng. Jpn.* 18 (1985), págs. 1-7. DOI: <http://doi.org/10.1252/jcej.18.1>.
- [8] Frank Magnotta, Irving Herman y Frederick T. Aldridge. «Highly selective tritium from deuterium isotope separation by pulsed NH_3 laser multiple-photon dissociation of chloroform». En: *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982), págs. 600-605. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83657-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83657-9).
- [9] J. J. Tiee, F. B. Wampler y W. W. Rice. «Reactions of CCl , CCl_2 and CClF radicals». En: *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980), págs. 519-521. DOI: [10.1016/0009-2614\(80\)80708-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80708-1).
- [10] M. Risaro y col. «Silicon isotope separation by two frequency IRMPD». En: *Optica Pura y Aplicada* 50 (2017), págs. 229-237. DOI: [10.7149/OPA.50.3.49038](https://doi.org/10.7149/OPA.50.3.49038).

- [11] M.L. Azcárate V.M. Freytes J. Codnia. «Intracavity system design for IR multiphoton dissociation». En: *Appl. Phys. B* 103 (2011), págs. 687-693. DOI: [10.1007/s00340-011-4442-2](https://doi.org/10.1007/s00340-011-4442-2).
- [12] V.M. Freytes, J. Codnia y M.L. Azcárate. «Chloroform infrared multiphoton dissociation in the presence of O₂ and NO₂». En: *Photochem. Photobiol.* 81 (2007), págs. 789-792. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2005.tb01444.x>.
- [13] M.L. Azcárate y col. «Collisional effects in the multiphoton absorption processes of CDCl₃». En: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), págs. 403-408. DOI: [10.1021/j100313a032](https://doi.org/10.1021/j100313a032).
- [14] C.A. Rinaldi y col. «Collisional deactivation of CDCl₃ excited with a TEA CO₂ laser». En: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), págs. 9745-9750. DOI: [10.1021/jp953355r](https://doi.org/10.1021/jp953355r).
- [15] M.L. Azcárate y E.J. Quel. «Infrared multiple-photon dissociation of CDCl₃ induced by a TEA CO₂ laser». En: *Appl. Phys. B* 47 (1988), págs. 239-242. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00697343>.
- [16] M.L. Azcárate y E.J. Quel. «Fluence and wavelength dependence of the IRMPA and IRMPD of CDCl₃ with a CO₂ laser». En: *Appl. Phys. B* 47 (1988), págs. 223-228. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00697340>.
- [17] V.M. Freytes, J. Codnia y M.L. Azcárate. *Láseres: Desarrollos y aplicaciones*. Colección Ciencia y Tecnología. UNSAMedita, 2007. ISBN: 987-23259-0-1.
- [18] M.L. Azcárate y E.J. Quel. «Isotopic selectivity and collisional deactivation in the infrared multiple-photon dissociation of CDCl₃ in equimolar CDCl₃/CHCl₃ mixtures». En: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), págs. 697-702.
- [19] N.D. Gómez y col. «Estudio de la cinética de reacción del radical CCl₂ por medio de la técnica de fluorescencia inducida por láser». En: *Anales AFA* 22 (2011), págs. 19-22.
- [20] Larry A. Curtiss, Paul C. Redfern y Krishnan Raghavachari. «Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory». En: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), págs. 1-8. DOI: [10.1063/1.2770701](https://doi.org/10.1063/1.2770701).
- [21] Larry A. Curtiss, Paul C. Redfern y Krishan Raghavachari. «Gaussian-4 theory». En: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), págs. 1-12. DOI: [10.1063/1.2436888](https://doi.org/10.1063/1.2436888).
- [22] J.A. Montgomery y col. «A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies». En: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), págs. 2822-2827. DOI: [10.1063/1.477924](https://doi.org/10.1063/1.477924).
- [23] J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures». En: *J. Phys. Chem.* 75 (1981), págs. 226-237. DOI: [10.1063/1.441829](https://doi.org/10.1063/1.441829).
- [24] A. I. Maergoiz y col. «Classical trajectory and statistical adiabatic channel study of the dynamics of capture and unimolecular bond fission. IV. Valence interactions between atoms and linear rotors». En: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), págs. 5265-5280. DOI: [10.1063/1.475963](https://doi.org/10.1063/1.475963).

- [25] A. I. Maergoiz y col. «Classical trajectory and statistical adiabatic channel study of the dynamics of capture and unimolecular bond fission. V. Valence interactions between two linear rotors». En: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), págs. 9987-9998. DOI: [10.1063/1.476497](https://doi.org/10.1063/1.476497).
- [26] Keith J. Laidler y M. Christine King. «The development of transition state theory». En: *J. Phys. Chem.* 87 (1983), págs. 2657-2664. DOI: [10.1021/j100238a002](https://doi.org/10.1021/j100238a002).
- [27] J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. I. Strong collision rate constants». En: *Ber. Bunsenges, physik. Chem.* 87 (1983), págs. 161-169. DOI: [10.1002/bbpc.19830870217](https://doi.org/10.1002/bbpc.19830870217).
- [28] J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solutions of the master equation.» En: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), págs. 4745-4757. DOI: doi.org/10.1063/1.433837.
- [29] J. Troe. «Fall off curves of unimolecular reactions». En: *Ber. Bunsenges, physik. Chem.* 78 (1974), págs. 478-488. DOI: [10.1002/bbpc.19740780510](https://doi.org/10.1002/bbpc.19740780510).
- [30] J. Troe y G. Ushakov. «Revisiting fall off curves of thermal unimolecular reactions». En: *J. Chem. Phys.* 135 (2011), págs. 1-10. DOI: [10.1063/1.3615542](https://doi.org/10.1063/1.3615542).
- [31] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.
- [32] Attila Szabo y Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill, 1989. ISBN: 978-0-486-69186-2.
- [33] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 2000.
- [34] Yan Zao y Donald G. Truhlar. «The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals». En: *Theor Chem Account* 120 (2008), págs. 215-241. DOI: [10.1007/s00214-007-0310-x](https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x).
- [35] Yan Zhao, Núria González García y Donald G. Truhlar. «Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods». En: *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), págs. 2012-2018. DOI: [10.1021/jp045141s](https://doi.org/10.1021/jp045141s).
- [36] Yan Zhao, Benjamin J. Lynch y Donald G. Truhlar. «Multi-coefficient extrapolated density functional theory for thermochemistry and thermochemical kinetics». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), págs. 43-52. DOI: [10.1039/B416937A](https://doi.org/10.1039/B416937A).
- [37] Yan Zhao, Nathan E. Schultz y Donald G. Truhlar. «Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions». En: *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006), págs. 364-382. DOI: [10.1021/ct0502763](https://doi.org/10.1021/ct0502763).
- [38] James B. Foresman y Eileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., 1996. ISBN: 978-0-9636769-3-1.

- [39] F.A. Lindemann y col. «Discussion on the radiation theory of chemical action». En: *Trans. Far. Society* 17 (1922), págs. 598-606. DOI: [10.1039/TF9221700598](https://doi.org/10.1039/TF9221700598).
- [40] C.N. Hinshelwood. En: *Proc. Roy. Soc. A* 113 (1927), pág. 230.
- [41] Sidney W. Benson. *The Foundations of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, 1960.
- [42] J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures II. Strong collision rate constant. Applications». En: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), págs. 4758-4775. DOI: [10.1063/1.433838](https://doi.org/10.1063/1.433838).
- [43] P. J. Robinson y K. A. Holbrook. *Unimolecular Reactions*. Wiley y Sons Ltd, 1972.
- [44] J. Troe y V. G. Ushakov. «Representation of broad falloff curves for dissociation and recombination reactions». En: *Z. Phys. Chem.* 228 (2014), págs. 1-10. DOI: [10.1515/zpch-2014-0468](https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0468).
- [45] Leon Radziemsky, Richard Solarz y Jeffrey Paisner. *Laser spectroscopy and its applications*. Marcel Dekker Inc., 1987.
- [46] Douglas A. Skoog, F. James Holler y Stanley R. Crouch. *Principios de Análisis Instrumental*. Cengage Learning Editores, 2008.
- [47] J. J. Tiee, F. B. Wampler y W. W. Rice. «Laser-induced fluorescence excitation spectra of CCl₂ and CFCl radicals in the gas phase». En: *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979), págs. 425-428. DOI: [10.1016/0009-2614\(79\)80264-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80264-X).
- [48] B. A. Thrush R. E. Huie N. J. T. Long. «Laser induced fluorescence of CFCl and CCl₂ in the gas phase». En: *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977), págs. 197-200. DOI: [10.1016/0009-2614\(77\)80383-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80383-7).
- [49] Yide Gao y col. «The collisional quenching of CCl₂(A¹B₁ and a³B₁) by substituted methane molecules». En: *Chem. Phys.* 269 (2001), págs. 389-397. DOI: [10.1016/S0301-0104\(01\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00374-3).
- [50] Yide Gao y col. «State-state transitions for CCl₂(X¹A₁, A¹B₁, a³B₁) radical and collisional quenching of CCl₂(A¹B₁ and a³B₁) by O₂, N₂, NO, N₂O, NH₃, and various aminated molecules». En: *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2002), págs. 351-356. DOI: [10.1002/kin.10043](https://doi.org/10.1002/kin.10043).
- [51] Yunzhen Liu y col. «Reaction kinetic studies of CCl₂ ($\tilde{X}(0,0,0)$) with several simple molecules». En: *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004), págs. 314-318. DOI: [10.1016/j.cplett.2003.12.109](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.109).
- [52] I. Merelas y col. «The collisional removal of the carbene CCl₂($\tilde{X}(0,0,0)$) and CCl₂($\tilde{A}^1B_1(0,7,0)$) by rare gases and simple molecules». En: *Chem. Phys.* 254 (2000), págs. 77-88. DOI: [10.1016/S0301-0104\(00\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00017-3).
- [53] J. A. Fernández y col. «Direct measurements of removal rates of CFCl($\tilde{X}^1A_1(0,0,0)$) and CFCl($\tilde{X}^1A_1(0,1,0)$) by simple alkenes». En: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), págs. 12305-12310. DOI: [10.1021/jp952310n](https://doi.org/10.1021/jp952310n).

- [54] A.O. de Zárate y col. «Preparation of CHF ($\tilde{X}^1A_1$) by infrared multiphoton dissociation and reactions with alkenes». En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 88 (1992), págs. 535-541. DOI: [10.1039/FT9928800535](https://doi.org/10.1039/FT9928800535).
- [55] *Libro del Web de Química del NIST*. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [56] Anthony E. Siegman. *Lasers*. University Science Books, 1986.
- [57] J.J. Tiee, F.B. Wampler y W.W. Rice. «Laser induced fluorescence excitation spectra of CCl₂ and CFCl radicals in the gas phase». En: *Chemical Physics Letters* 65 (1979), págs. 425-428. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926147980264X>.
- [58] I. Merelas y col. «The collisional removal of carbene CCl₂ ($\tilde{X}(0,0,0)$) and (CCl₂ ($\tilde{A}^1B_1$)(0,7,0)) by rare gases and simple molecules». En: *Chem. Phys.* 254 (2000), págs. 77-88. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010400000173>.
- [59] Yide Gao y col. «State state transitions for CCl₂ (X^1A_1 , A^1B_1 , a^3B_1) radical and collisional quenching of CCl₂ (A^1B_1 and a^3B_1) by O₂, N₂, NO, N₂O, NH₃ and various aminated molecules». En: *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2002), págs. 351-356. DOI: [10.1002/kin.10043](https://doi.org/10.1002/kin.10043).
- [60] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*. 1972.
- [61] S. K. Sarkar y col. «Real-Time observation of CF₂ formation in the infrared multiple-photon dissociation of fluoroform-*d*». En: *Chem. Phys. Lett.* 131 (1986), págs. 303-309. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)87155-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)87155-X).
- [62] D. M. Rayner y P. A. Hackett. «The measurement of translational energy in the IR MPD reactions by the transient migration technique». En: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), págs. 5414-5422. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.445705>.
- [63] John C. Stephenson, Dtephen E. Bialkowski y David S. King. «Energy partitioning in CO₂ laser induced multiphoton dissociation: Energy of $\tilde{X}$ CF₂ and $\tilde{X}$ CFCl from CF₂CFCl». En: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), págs. 1161-1169. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.439259>.
- [64] John C. Stephenson y David S. King. «Energy partitioning in the collisionfree multiphoton dissociation of molecules: Energy of CF₂ from CF₂HCl, CF₂Br₂ and CF₂Cl₂». En: *J. Chem. Phys.* 69 (1978), págs. 1485-1492. DOI: [10.1063/1.436774](https://doi.org/10.1063/1.436774).
- [65] David S. King y John C. Stephenson. «Initial distribution of energy in CF₂ ($\tilde{X}$) produced by CO₂ laser induced dissociation of CF₂Cl₂ and CF₂Br₂». En: *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977), págs. 48-58. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(77\)85352-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)85352-9).
- [66] V. N. Lokhman, D. D. Ogurok y E. A. Ryabov. «Photoionization detection of CF₂ radicals resulting from the IR multiple-photon dissociation of CF₂HCl molecules in a molecular beam». En: *Chem. Phys.* 217 (2001), págs. 357-367. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00417-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00417-7).

- [67] S. Kato y K. Takeuchi. «IR multiple-photon dissociation by a focused uniform beam». En: *Appl. Phys. B* 53 (1991), págs. 268-270. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.22.002007>.
- [68] Xing-Xiao Ma y col. «Spatial effect in a multiple IR photon decomposition experiment using a Gaussian laser beam». En: *Appl. Opt.* 22 (1983), págs. 2007-2012. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.22.002007>.
- [69] W. Fuss. «Rate equations approach to the infrared collisionless multiphoton excitation». En: *Chem. Phys.* 36 (1979), págs. 135-144. DOI: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(79\)85110-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(79)85110-1).
- [70] Alan C. Baldwin y R. Barker. «IR photochemistry: A unified approach for single-channel reactions. I. Theory and computational examples.» En: *J. Chem. Phys.* 74 (1981), págs. 3813-3822. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.441611>.
- [71] John R. Barker. «Infrared multiphoton decomposition: A comparison of approximate models and exact solutions of the energy-grained master equation». En: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), págs. 3686-3694. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.439579>.
- [72] Alan C. Baldwin y R. Barker. «IR photochemistry: A unified approach for single-channel reactions. II. Treatment of experimental data.» En: *J. Chem. Phys.* 74 (1981), págs. 3823-3829. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.441612>.
- [73] R.D. McAlpine, J.W. Goodale y D.K. Evans. «Multiphoton absorption and decomposition studies of chloroform-d induced by a pulsed $^{13}\text{CO}_2$ laser». En: *Can. J. Chem.* 63 (1985), págs. 2995-3000. DOI: <https://doi.org/10.1139/v85-497>.
- [74] Irving P. Herman y Frank Magnotta. «Infrared laser multiple-photon dissociation of CDCl_3 in a molecular beam». En: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), págs. 1789-1794. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.446024>.
- [75] R. D. Sharma y C. A. Brau. «Energy transfer in near-resonant molecular collisions due to long range forces with application to transfer of vibrational energy from mode of CO_2 to N_2 ». En: *J. Chem. Phys.* 50 (1969), págs. 924-930. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1671145>.
- [76] M. L. Strekalov. «Dependence of average energy transferred per collision of highly vibrationally excited polyatomic molecules on the excitation energy». En: *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006), págs. 1-5. DOI: [10.1016/j.cplett.2006.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.09.008).
- [77] N.B. Caballero y col. «Kinetics of the recombination reactions of CClF with CF_2 and with CClF ». En: *Chem. Phys.* 246 (1999), págs. 157-166. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00155-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00155-X).
- [78] C.J. Cobos y J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures. II. Analysis of experimental results». En: *J. Chem. Phys.* 83 (1985), págs. 1010-1015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.449464>.

- [79] J. Troe. «Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures I. Solutions of the master equation.» En: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), págs. 4745-4757. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.433837>.
- [80] C.J. Cobos y col. «Experimental and modeling study of the reaction $\text{C}_2\text{F}_4(^+M) \longleftrightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_2(^+M)$ ». En: *J. Phys. Chem. A* 117 (2013), págs. 1140-11429. DOI: [10.1021/jp408363s](https://doi.org/10.1021/jp408363s).
- [81] R.C. Reid, J.M. Prausnitz y B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 1987.
- [82] NIST- JANAF thermochemistry database. URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf/janaf4pdf.html>.
- [83] A. Burcat y B. Ruscic. *Third Millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables*. 2015.
- [84] J. Demaison y col. «Anharmonic force field, structure, and thermochemistry of CF_2 and CCl_2 ». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), págs. 3282-3288. DOI: [DOI: 10.1039/b202865d](https://doi.org/10.1039/b202865d).
- [85] K. Sendt y G.B. Bacskay. «Spectroscopy constants of $\tilde{X}(^1A_1)$, $\tilde{a}(^3B_1)$ and $\tilde{A}(^1B_1)$ states of CF_2 , CCl_2 and CBr_2 and heats of formation of selected halocarbenes: an ab initio quantum chemical study». En: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), págs. 2227-2238. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.481592>.
- [86] M.G. Bryukov, S.A. Kostina y V.D. Knyazev. «Kinetics of the unimolecular decomposition of the C_2Cl_3 radical». En: *J. Phys. Chem.* 107 (2003), págs. 6574-6579. DOI: [10.1021/jp034205g](https://doi.org/10.1021/jp034205g).
- [87] K.P. Schug, H.Gg. Wagner y F. Zabel. «Gas phase α, α elimination of hydrogen halides from halomethanes. I. Thermal decomposition of chlorodifluoromethane, trifluoromethane, and trichloromethane behind shock waves». En: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979), págs. 167-175.
- [88] M.C. Su y col. «Thermal decomposition of CF_2HCl ». En: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), págs. 15827-15833. DOI: [10.1021/jp9613293](https://doi.org/10.1021/jp9613293).
- [89] S.V. Melnikovich y col. «Kinetics of the reaction of difluorocarbene with 1,3-cyclopentadiene and hydrogen chloride». En: *Kinet. Catal.* 25 (1984).
- [90] I.D. Kushina, A.L. Bel'ferman y V.U. Shevchuk. «Kinetic regularities of the thermal transformation of dichlorofluoromethane». En: *Kinet. Catal.* 13 (1972), págs. 758-764.
- [91] L.A. Curtiss, P.C. Redfern y K. Raghavachari. «Assessment of Gaussian-4 theory for energy barriers». En: *Chem. Phys. Lett.* 499 (2010), págs. 168-172. DOI: [10.1016/j.cplett.2010.09.012](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.012).
- [92] E.J.K. Nillson y col. «Kinetics of the reaction of Cl atoms with CHCl_3 over the temperature range 253-313 K». En: *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010), págs. 160-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.026>.

- [93] T. Ellermann. «Fine structure of the CCl_3 UV absorption spectrum and CCl_3 kinetics». En: *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992), págs. 175-181. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85119-U](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85119-U).
- [94] E.L. Keating y R.A. Matula. «The high temperature oxidation of tetrafluoroethylene». En: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), págs. 1237-1244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.434016>.
- [95] S.H. Bauer, K.C. Hou y Jr. E.L. Resler. «Single-pulse shock-tube studies of the pyrolysis of fluorocarbons and of the oxidation of perfluoroethylene». En: *Phys. Fluids* 12 (1969), págs. 125-132. DOI: [10.1063/1.1692591](https://doi.org/10.1063/1.1692591).
- [96] F. Battin-Leclerc y col. «Kinetics of the self-reaction of CF_2 radical and its reaction with H_2 , O_2 , CH_4 and C_2H_4 over the temperature range 205-873 K». En: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996), págs. 3305-3313. DOI: [10.1039/FT9969203305](https://doi.org/10.1039/FT9969203305).
- [97] A. Karton, N. Sylvetsky y J.M.L. Martin. «W4-17: A diverse and high-confidence dataset of atomization energies for benchmarking high-level electronic structure methods». En: *J. Comp. Chem.* 38 (2017), págs. 2063-2075. DOI: [10.1002/jcc.24854](https://doi.org/10.1002/jcc.24854).
- [98] L.A. Curtiss, P.C. Redfern y K. Raghavachari. «Assessment of Gaussian-4 theory for energy barriers». En: *Chem. Phys. Lett.* 499 (2010), págs. 168-172. DOI: [10.1016/j.cplett.2010.09.012](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.012).
- [99] K. Yoshizawa, Y. Shiota y T. Yamabe. «Intrinsic reaction coordinate analysis of the conversion of methane to methanol by an iron-oxo species: A study of crossing seams of potential energy surface». En: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), págs. 538-545. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.479333>.
- [100] J. M. Bowman y A. G. Suits. «Roaming reactions: The third way». En: *Phys. Today* 64 (2011), págs. 33-37. DOI: [10.1063/PT.3.1330?ver=pdfcov](https://doi.org/10.1063/PT.3.1330?ver=pdfcov).
- [101] P. L. Houston y S. H. Kable. «Photodissociation of acetaldehyde as a second example of the roaming mechanism». En: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006), págs. 16079-16082. DOI: [10.1073/pnas.0604441103](https://doi.org/10.1073/pnas.0604441103).
- [102] B. R. Heazlewood et al. «Roaming is the dominant mechanism for molecular products in acetaldehyde photodissociation». En: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008), págs. 12719-12724. DOI: [10.1073/pnas.0802769105](https://doi.org/10.1073/pnas.0802769105).
- [103] M. P. Grubb y col. «No straight path: Roaming in both ground and excited state photolytic channels of $\text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ ». En: *Sci.* 335 (2012), págs. 1075-1078. DOI: [10.1126/science.1216911](https://doi.org/10.1126/science.1216911).
- [104] J.J. Russell y col. «Kinetics of reactions of chlorinated vinyl radicals CH_2CCl and C_2Cl_3 with molecular oxygen». En: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), págs. 1934-1938. DOI: [10.1021/j100342a047](https://doi.org/10.1021/j100342a047).
- [105] J.A. Seetula y col. «Kinetics of the reaction of the CCl_3 radical with oxygen atoms». En: *Chem. Phys. Lett.* 252 (1996), págs. 299-303. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00191-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00191-1).

- [106] F. Danis y col. En: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), págs. 7300-7307.
- [107] V. Catoire y col. «Kinetics and mechanisms of self-reactions of CCl_3O_2 and CHCl_2O_2 radicals and their reactions with HO_2 ». En: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), págs. 14356-14371. DOI: [10.1021/jp960572z](https://doi.org/10.1021/jp960572z).
- [108] R. Atkinson y col. En: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997), págs. 521-1011. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.556011>.
- [109] J. Kowalczyk, A. Jówko y M. Symanowicz. «Kinetics of radical reactions in freons». En: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 232 (1998), págs. 75-78. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02383716>.
- [110] J. Barassin y J. Combourieu. «Etude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. II. Réactions $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}$, $\text{CHCl}_3 + \text{O}$, $\text{CCl}_4 + \text{O}$ et $\text{CH}_4 + \text{O}$: résultats expérimentaux». En: *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1974).