

Estudi teòric del mecanisme i la cinètica de
l'oxidació del sulfur de dimetil a la troposfera:
un pas endavant en la comprensió del cicle del sofre

Núria González García

Departament de Química,
Universitat Autònoma de Barcelona,
Bellaterra, Octubre 2006

**ÀNGELS GONZÁLEZ LAFONT I JOSEP MARIA LLUCH LÓPEZ,
TITULAR I PROFESSOR CATEDRÀTIC RESPECTIVAMENT,
DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT
AUTÒNOMA DE BARCELONA, CERTIFIQUEM QUE**

Núria González García, llicenciada en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la nostra direcció, en el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, el treball d'investigació titulat

**Estudi teòric del mecanisme i la cinètica de l'oxidació del
sulfur de dimetil a la troposfera:
un pas endavant en la comprensió del cicle del sofre**

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctora en Química.
I perquè consti als efectes escaients, signem aquest certificat a Bellaterra,
13 de novembre de 2006:

Dra. Àngels González Lafont

Dr. Josep Maria Lluch López

*a mis padres y mi hermano,
i a l'Isma*

Taula de continguts

Prefaci	i
1 Introducció i Objectius	1
1.1 Estudis experimentals	2
1.2 Aportacions de la química teòrica	3
1.3 Trobant els punts d'unió	4
1.4 Objectius	5
2 La Química Atmosfèrica	7
2.1 L'atmosfera terrestre	7
2.1.1 Una mica d'història	8
2.1.2 Capes de l'atmosfera: perfils de temperatura i pressió	10
2.1.3 Composició de l'atmosfera	13
2.2 Química de la troposfera	17
2.2.1 Fonts, reservoris i transport a la troposfera	18
2.2.2 Generació del radical hidroxil	19
2.2.3 Compostos Orgànics Volàtils d'origen biològic	21
2.3 El sulfur de dimetil	24
2.3.1 Fonts d'emissió i eliminació de DMS a l'atmosfera	24
2.3.2 Possibles implicacions en el canvi climàtic global	26
2.3.3 Oxidació atmosfèrica del DMS	28
3 La Química Teòrica	33
3.1 Aproximació de Born-Oppenheimer	34
3.2 Superfícies d'Energia Potencial	36
3.2.1 Tècniques d'Optimització	37
3.2.2 Sistemes de coordenades	39
3.2.3 Camins de reacció	40
3.2.4 Superfícies a dos nivells	41
3.3 Mètodes electrònics	41
3.3.1 Precedents fins a la situació actual: de HF als DFT	42
3.3.2 Teoria del Funcional de la Densitat	46
3.3.3 Mètodes d'alt nivell	52

3.4	La teoria de l'Estat de Transició	57
3.4.1	Teoria de l'Estat de Transició: idea del complex activat	58
3.4.2	Teoria Canònica de l'Estat de Transició: fonaments i resolució	59
3.4.3	Teoria Variacional de l'Estat de Transició: aproximació Canònica	61
3.4.4	Introducció d'efectes quàntics	67
3.4.5	Teories CUS i CCUS: aplicació a reaccions químiques no elementals	74
4	Caracterització de la Superfície d'Energia Potencial de la reacció d'iniciació: DMS + OH	77
4.1	Introducció i objectius	77
4.2	Detalls computacionals	78
4.2.1	Geometries i freqüències	78
4.2.2	Energies	79
4.2.3	Camins de reacció	80
4.3	Resultats i Discussió	81
4.3.1	Canal d'addició-eliminació (R4.1ac)	82
4.3.2	Canal abstracció d'hidrogen (R4.1b)	85
4.3.3	Canal (R4.1d): reacció tipus S_N2	87
4.4	Recapitulació i conclusions	87
4.5	Diferències amb l'article corresponent	88
5	Cinètica i mecanisme de la reacció DMS + OH en absència d'oxigen	91
5.1	Introducció general	91
5.2	Detalls computacionals	92
5.2.1	Càlculs d'estructura electrònica	92
5.2.2	Càlculs dinàmics	93
5.3	Resultats i discussió	94
5.3.1	Canal d'addició-eliminació (R4.1ac)	95
5.3.2	Canal d'abstracció (R4.1b)	95
5.3.3	Constant de velocitat global	99
5.4	Recapitulació i conclusions	99
5.5	Alternativa al càlcul de la $k_{R4.1b}(T)$	100
6	El canal d'addició de la reacció DMS + OH a l'atmosfera	101
6.1	Reacció de l'adducte DMS-OH amb oxigen	102
6.1.1	Caracterització de la superfície d'energia potencial	103
6.1.2	Problemàtica dels funcionals DFT	104
6.1.3	La reacció DMS + OH en presència d'oxigen: rendiments relatius	105
6.2	Reacció del dimetilsulfòxid amb l'OH	106

6.2.1	Detalls computacionals	108
6.2.2	Resultats i discussió	111
6.2.3	Recapitulació i conclusions	115
6.3	Reacció de l'àcid metanosulfínic amb l'OH	115
6.3.1	Detalls computacionals	117
6.3.2	Resultats i discussió	120
7	El canal d'abstracció de la reacció DMS + OH a l'atmosfera	127
7.1	Introducció general	128
7.2	Resultats i discussió	129
7.2.1	Termodinàmica del procés $\text{CH}_3\text{SCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}$	129
7.2.2	Addició d'oxigen al radical CH_3SCH_2	130
7.2.3	Reacció del radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ amb el NO	133
7.2.4	Formació del CH_3S a partir del $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$	135
7.3	Recapitulació i conclusions	136
8	Aportacions més metodològiques al treball de tesi	137
8.1	El mètode <i>Nudged Elastic Band</i> aplicat a fase gas	137
8.1.1	El mètode NEB: teoria i implementació	138
8.1.2	Resultats i discussió	139
8.1.3	Recapitulació i conclusions	141
8.2	Anàlisi de les característiques d'alguns funcionals DFT	143
8.2.1	Base de dades BHs non-HT	143
8.2.2	Resultats i discussió	145
8.2.3	Recapitulació i conclusions	145
9	Conclusions	147
	Bibliografia	151
10	Publicacions	167
A	Annex	213

Prefaci

La culminació d'aquest treball de tesi no és més que un punt en el llarg camí que vaig emprendre ja fa més de 9 anys aquí a la universitat. L'any 1997, quan a l'ara ja antic COU vaig haver de triar la primera opció en les llistes de les PAAUs, si alguna cosa tenia clara era la facultat de ciències. Química, matemàtiques i enginyeria química a diferents universitats de la província de Barcelona figuraven a la llista. He llegit a molts prefacis que la passió per la química ja s'iniciava amb el també antic ja Quemicefa. Jo no vaig tenir mai una tendència científica de petita, ni cap antecedent familiar amb les ciències. Podria dir que encara no sé d'on em ve el que tinc la sort de poder sentir cada dia amb la meua feina: passió per la recerca. I no és que jo em consideri una autèntica científica, de fet no m'atreviria a dir-ho mai, però sí disfruto amb el què faig, i crec poder dir-li a la societat que sóc (o vull arribar a ser) una científica.

Malauradament, quatre anys de carrera de química a la Universitat Autònoma de Barcelona tampoc van servir per despertar massa els meus sentiments científics. En aquest punt podria començar una crítica pels plans d'estudi que es realitzen, però potser no és aquest el lloc. L'any 2001 em llicenciava i potser seguint una opció relativament fàcil, decidia començar la tesi al grup de Química Física Ambiental de la Unitat de Química Física de la UAB. Els inicis van ser difícils, i després d'un any semblava que això de la carrera investigadora no anava amb mi. Llavors ja me n'adonava de les mancances econòmiques que hi ha en aquest país per tal de poder fer una recerca pública de qualitat. El salt cap a la química teòrica, amb la por i prejudicis que comportava, va resultar ser el gran descobriment. I és per això que no puc deixar d'agrair al professor José Peral i a tot el seu grup de recerca la comprensió que sempre han mostrat cap a la decisió que vaig prendre en el seu moment.

Degut a aquest inici aquesta tesi, que ara ja té forma, s'ha realitzat en un període de temps lleugerament inferior a l'habitual: uns tres anys aproximadament. Tot i això, em sento molt satisfeta de la feina realitzada. Sense la dedicació dels meus directors de tesi, els professors Josep M. Lluch i Àngels González, aquesta feina no s'hagués pogut portar a terme en aquest període de temps un pèl escurçat. Per això, no vull deixar d'agrair-los tot el que m'han transmès al llarg d'aquests anys: la dedicació, la passió i

sobretot el creure en el què fem, són sens dubte els més grans valors que m'han ensenyat.

També les dues visites realitzades a la University of Minnesota, per col·laborar directament amb el professor Truhlar, han influenciat de manera decisiva aquesta tesi. Al Professor Truhlar m'agradaria agrair-li la confiança dipositada en mi, i haver-me fet de mestre durant les curtes estades.

Però gran part de la culpa d'aquesta passió desconeguda fins al moment la té el grup de companys que vaig trobar en el moment de començar el meu camí per la química teòrica. Tots i cadascun d'ells ja saben el que els hi dec, però en tot cas, gràcies de nou. Ara s'ha invertit la situació, i em sento responsable de què els nouvinguts puguin trobar al despatx allò que jo vaig tenir la sort de viure. No sé si hauré estat a l'alçada de les circumstàncies.

I ara comença un nou camí per mi. Un camí que emprenc amb ganes però amb realisme. La situació dels investigadors en el nostre estimat país no em porta a marxar pensant en la tornada. En tot cas, crec haver aconseguit establir un ordre de valors a la meua vida. I segurament per això tinc sentiments contradictors. D'una banda, em dec a aquesta ciència que tant m'agrada, i a la societat, que tot i que no ho sap, la necessita molt més del que de moment es reconeix. També la meua posició de dona em fa sentir responsable de realitzar un canvi, d'invertir la piràmide en què encara avui vivim: molta base femenina, però la cúspide continua tenint un únic gènere. I està a les meves mans, en el meu sentiment de responsabilitat, que des de la meua petita posició a la societat, haig de fer tot el possible per demostrar que ens ho mereixem. Com deia, dins l'ordre de valors no puc oblidar els aspectes personals. Sé que la meua família encara no té massa clar per què carai tinc que desaparèixer ara del país durant dos anys (com a mínim): que no has estudiat prou ja? En ells no els hi podré agrair mai tot el que els hi dec, la seva dedicació al mil per cent, i l'orgull que sé que senten per mi. Això em fa sentir-me molt forta i intentar demostrar que puc continuar.

Sense pretendre fer una reflexió de la situació general, sí he volgut fer un resum de sentiments, dels bons i dels no tan bons, per mi mateixa, per recordar-me el que va suposar aquesta etapa que ja ha deixat petjada en mi.

Núria González García
Bellaterra, octubre de 2006

Capítol 1

Introducció i Objectius

La realització d'aquesta tesi doctoral s'ha centrat en l'estudi teòric de l'oxidació del sulfur de dimetil (en anglès, *dimethyl sulfide*, DMS) a l'atmosfera, iniciada per reacció amb el radical hidroxil. El principal objectiu ha estat intentar dibuixar un arbre de degradació per a aquesta molècula, esbrinant doncs els seus mecanismes de reacció i les constants de velocitat de cadascun dels processos, amb la finalitat de conèixer quins són els principals productes formats al llarg de tota la cadena oxidativa, i en quines proporcions. Així doncs, l'objectiu final seria aconseguir conèixer la “petjada” química que el DMS deixa a l'atmosfera.

La tesi està estructurada en dos capítols inicials que formen part d'aquesta introducció, on es presenten els fonaments, tant químics com metodològics, en què s'ha basat el desenvolupament d'aquest treball. D'una banda, un capítol de Química Atmosfèrica, on es pretén aportar un context a l'estudi realitzat a la tesi; de l'altra, un capítol de Química Teòrica, on s'expliquen, de manera resumida, les principals eines teòriques emprades al llarg del desenvolupament d'aquesta tesi, fent especial èmfasi en la part de cinètica, i més concretament en la Teoria de l'Estat de Transició, base per a l'estudi de constants de velocitat portat a terme. Als següents capítols es presenten, de manera resumida, els diferents treballs que formen part d'aquesta tesi, que equivalen a les diferents etapes del procés oxidatiu del DMS. Els resultats es troben àmpliament explicats i analitzats en les corresponents publicacions que es deriven d'aquest treball de tesi. [1–6] Algunes d'elles formen part explícitament d'aquesta tesi, [1,3,4] i d'altres, per diverses raons, es presenten a l'annex. [2,5,6] Hem inclòs aquest últim treball 5, que actualment estem preparant per tal d'enviar-lo per a la seva publicació perquè ens ha semblat molt interessant incloure'l per tota la informació que ja hi ha continguda en ell. Malgrat això, no se'l pot definir encara com a “publicació”.

Un dels principals problemes de la comunitat científica, i de manera especial al nostre país, és la manca de transferència de coneixement entre

el camp experimental i el teòric. Uns i altres semblen estar molt lluny i treballant en problemes diferents. Amb la intenció de trencar barreres i intentar superar aquesta distància, a continuació presentarem els punts d'unió entre els dos camps de recerca, punts que fan especialment interessant el treball d'uns i altres.

1.1 Estudis experimentals

En l'estudi de la química atmosfèrica des del punt de vista experimental es segueixen bàsicament dues estratègies: d'una banda, les mesures de camp, o *field measurements*, realitzades directament a l'atmosfera; de l'altra, els experiments de cambra, o *chamber experiments*, realitzats al laboratori.

L'estudi *in situ* de l'atmosfera aporta dades molt valuoses sobre valors de les concentracions dels diferents components de l'atmosfera, així com les seves variacions amb l'espai i el temps. Gràcies a aquest tipus d'experiments, podem dibuixar un mapa de concentracions sobre el planeta per a la gran majoria d'espècies presents a l'atmosfera. Malgrat la seva importància i la rellevància de les dades obtingudes a partir dels experiments de camp, portar-los a terme no sempre és fàcil, i sobretot requereixen de moltíssim temps tant de preparació com per portar-los a terme. D'altra banda, la reproducció a un laboratori de les condicions reals de l'atmosfera és una feina altament complexa. Factors com la gran quantitat d'espècies presents a l'atmosfera, la concentració de les quals acostuma a estar interrelacionada, les seves dependències amb l'espai i el temps, la influència de la radiació solar, etc., compliquen extremadament la feina al laboratori.

Malgrat això, moltes vegades, més que la simulació de les condicions reals de l'atmosfera, el principal objectiu és l'estudi d'una reacció d'interès de manera aïllada. Per a aquesta finalitat, s'utilitzen reactius d'elevada puresa química, i ara l'objectiu passa a ser evitar al màxim totes les interferències. Les pròpies parets del recipient, així com impureses de l'ordre del 1% poden arribar a suposar un impediment per tal de poder obtenir dades fiables de la reacció en estudi. Una altra gran dificultat acostuma a ser la generació de l'espècie iniciadora de la cadena reactiva, en general, una espècie radicalària. Si prenem com a exemple el radical hidroxil, existeixen diversos procediments experimentals, força estandaritzats, per aconseguir generar-lo. Per exemple, la fotòlisi d'algunes espècies, com el peròxid d'hidrogen (H_2O_2), produeix radicals OH al medi de manera força eficient. De nou ens trobem un nou interferent: els fotons. Cal doncs conèixer tots els possibles intereferents abans d'iniciar qualsevol estudi experimental i fixar els seus respectius graus de participació. Per últim, i no per això menys important, ens trobem les reaccions secundàries. Moltes vegades, en el propòsit d'iniciar la reacció en estudi, s'inicien d'altres reaccions, el nombre de les quals pot arribar a ser extremadament elevat. Si el nostre objectiu és obtenir dades

cinètiques sobre algun procés atmosfèric, és imprescindible conèixer les constants de velocitat de la resta de reaccions inteferentes, per destriar així les nostres dades d'interès. No cal oblidar que, a part del control de les variables químiques, també s'ha d'establir un control estricte d'altres variables com la pressió, la temperatura, el gas inert, etc.

Es presenta doncs una feina realment complexa per al químic experimental, que malgrat les dificultats representa una part imprescindible en l'estudi dels processos atmosfèrics.

1.2 Aportacions de la química teòrica

Sembla doncs que el principal problema de les mesures atmosfèriques experimentals, tant al laboratori com *in situ* és l'elevat nombre de possibles interferències i acoblaments de la reacció en estudi amb la resta de l'entorn. Al món del químic teòric, o computacional, aquest inconvenient desapareix, fins a tal punt que un dels problemes esdevé el poder acoblar tots els resultats individuals trobats. La química teòrica ens aporta un coneixement de la reacció molt més microscòpic, en contrast amb el món experimental.

Els intermedis de reacció en química atmosfèrica, en general espècies radicalàries de temps de vida molt curts, acostumen a ser espècies clau en els processos oxidatius. La química teòrica ens permet desglosar cadascuna de les reaccions en totes les seves possibles subetapes, i poder caracteritzar els diferents intermedis. Experimentalment, aquestes espècies són extremadament difícils d'atrapar perdent-se informació, de vegades, de vital importància per poder entendre determinades reaccions.

En general, l'estudi de reaccions atmosfèriques (o de qualsevol altre tipus) des de la química teòrica comporta una primera etapa, que consisteix en l'estudi d'estructura electrònica del sistema, amb l'objectiu de poder dibuixar els diferents canals pels quals una reacció pot tenir lloc, i donar una importància relativa a cadascun d'ells en termes termodinàmics. Una segona etapa comporta l'estudi dinàmic del sistema. Aquesta etapa es pot realitzar seguint diferents aproximacions. La més coneguda i emprada és l'aproximació estadística al càlcul de constants de velocitat: la Teoria de l'Estat de Transició. Aquesta teoria serà àmpliament analitzada al tercer capítol d'aquesta tesi. D'altres aproximacions poden ser utilitzades en el càlcul de constants de velocitat, però sens dubte, la Teoria de l'Estat de Transició, en les seves diferents versions, ha estat clau en l'avenç del nostre coneixement sobre els processos atmosfèrics.

Malgrat l'aparent senzillesa de l'estudi dels processos atmosfèrics des de la química teòrica, la principal dificultat resideix en el primer punt del procés. Per tal de poder caracteritzar qualsevol espècie, compost, àtom, etc. s'han de conèixer la seva funció d'ona, mitjançant la resolució de l'equació de Schrödinger. Com s'explicarà més endavant, això resulta impossible de

forma exacta per a sistemes amb més de dues partícules. Així, cal aplicar tota una sèrie d'aproximacions des del primer moment per tal de poder realitzar un estudi teòric. Aquestes aproximacions cal conèixer-les i ser conscients de les seves limitacions a l'hora de donar un resultat amb uns nivells de confiança.

De tot el seguit d'aproximacions que s'aniran aplicant en cadascuna de les etapes del càlcul, fins arribar a obtenir una constant de velocitat, les que resulten determinants són les aplicades durant la caracterització energètica de la reacció, també coneguda com l'estudi de la superfície d'energia potencial. El mètode de càlcul electrònic escollit en el nostre estudi resultarà el limitant en la precisió final obtinguda en els nostres resultats.

És en aquest punt on el químic teòric requereix de l'“ajuda” del químic experimental: la necessitat d'un valor de referència a partir del qual poder calibrar els diferents mètodes de càlcul dels què disposa.

1.3 Trobant els punts d'unió

Sembla doncs, que aquestes dues comunitats requereixen una de l'altra. Calen dades teòriques per tal de què els químics experimentals puguin conèixer les interferències a les què s'hauran d'enfrontar en el seu estudi. Dades també sobre tot el seguit d'aconteixements que tenen lloc en totes les etapes “fosques” de l'experiment, processos que no són mesurables, bàsicament pels temps de vida extremadament curts d'algunes espècies.

D'altra banda, el químic teòric no pot ser aliè a les circumstàncies a les que s'enfronta el químic experimental, i hauria de fer l'esforç d'entendre i destriar les diferents dades que des del món experimental se li ofereixen. Aquestes dades, convenientment analitzades, es convertiran en la referència per tal d'aconseguir calibrar els mètodes a utilitzar, i definir la bondat o no dels resultats obtinguts.

L'última etapa, un cop uns i altres disposen de dades suficients com per poder construir un esquema de degradació de l'espècie en estudi, acostuma a ser aconseguir dibuixar un model complet. En la construcció de models sovint s'utilitzen tant dades experimentals com teòriques, i és en aquest punt on de nou apareixen els experiments de camp. A partir d'unes concentracions determinades *in situ* pels reactius en estudi, i utilitzant totes les dades cinètiques obtingudes, el pas final seria reproduir a través del model les concentracions atmosfèriques reals dels diferents productes i subproductes de reacció, tot entenent també les seves dependències amb la temperatura, la pressió, la intensitat de radiació solar, i d'altres variables atmosfèriques.

1.4 Objectius

El principal objectiu d'aquesta tesi, com ja s'ha dit anteriorment, és l'estudi teòric dels processos d'oxidació del sulfur de dimetil a l'atmosfera, iniciada per reacció amb el radical hidroxil. Donat el gran nombre de processos involucrats i les seves interdependències, la figura 1.1 reflexa les principals vies oxidatives del DMS. Aquestes són les que ens hem proposat estudiar al llarg d'aquest treball de tesi (al capítol 2 es descriurà aquest esquema de manera molt més exhaustiva).

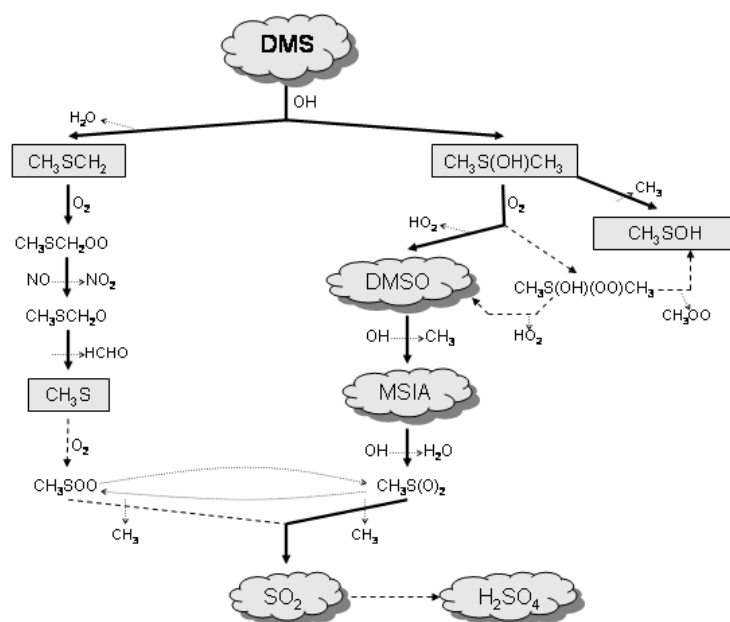


Figura 1.1: Esquema molt simplificat de l'oxidació atmosfèrica del DMS iniciada per reacció amb el radical hidroxil. Es mostren els dos principals canals, addició i abstracció, i la seqüència de reaccions de cadascun d'ells fins a convergir en la formació del diòxid de sofre (SO₂).

Per tal de realitzar aquest estudi teòric, els objectius a complir són:

- Aconseguir un mètode d'estructura electrònica prou robust i estable que descriu de manera satisfactòria les reaccions presents en l'arbre de degradació presentat a la figura 1.1.
- Aplicar la Teoria Variacional de l'Estat de Transició per calcular les constants de velocitat dels diferents processos, i descriure les seves dependències amb la temperatura.
- Analitzar les possibles dependències amb la pressió de les reaccions

estudiades, calculant aquestes constants de velocitat als dos límits de pressió.

En definitiva, es preten obtenir un dibuix global de les principals reaccions que condueixen des del DMS fins al seu principal producte d'oxidació: el SO_2 .

Capítol 2

La Química Atmosférica

Aquesta branca de la química, centrada en l'estudi dels processos que tenen lloc a l'atmosfera terrestre, ha esdevingut especialment rellevant al llarg del segle XX, principalment com a conseqüència de la problemàtica mediam-biental.

En aquest capítol es descriuran les principals característiques de l'atmosfera terrestre, tant físiques com químiques, centrant-nos en la zona de l'atmosfera més propera a la superfície de la Terra: la troposfera. Pel què fa a les espècies químiques, es dedicarà una especial atenció al sulfur de dimetil, compost en què s'han centrat els estudis realitzats en la present tesi, amb l'objectiu de conèixer millor i arribar a entendre els processos d'oxidació que tenen lloc un cop és a l'atmosfera.

2.1 L'atmosfera terrestre

L'atmosfera de la Terra és la fina capa de gasos que envolta el planeta. Es creu que la seva formació és el resultat de l'alliberació de compostos volàtils que estaven atrapats al propi planeta. La primera atmosfera terrestre era una mescla de diòxid de carboni (CO_2), nitrogen (N_2) i vapor d'aigua (H_2O), i traces d'hidrogen (H_2), una composició molt semblant a la de les emissions volcàniques actuals.

La majoria del vapor d'aigua original va condensar per formar els oceans, mentre que la majoria de CO_2 ha format les roques carbonatades, prèvia dissolució als oceans. El nitrogen, en canvi, al ser químicament inert i no soluble en aigua, s'ha acumulat a l'atmosfera al llarg del temps geològic, convertint-se així en el principal constituent de l'atmosfera.

Comparant l'atmosfera inicial amb l'actual, el poder oxidant d'aquesta ha anat augmentant amb el pas del temps com a conseqüència de l'espectacular augment en la concentració d'oxigen. Aquest increment és el resultat de la producció d'oxigen, com a subproducte de l'activitat fotosintètica. Així, actualment, els dos principals components que formen l'atmosfera són

el nitrogen ($\sim 78\%$) i l'oxigen ($\sim 21\%$), seguits per l'argó ($\sim 1\%$). El vapor d'aigua seria el següent constituent per ordre d'abundància, i la seva concentració és màxima a la part de l'atmosfera més pròxima a la terra (més coneguda com a capa de mescla o *boundary layer*), on trobem pics de concentració màxima de fins al 3%. La resta de constituents, els gasos traça, representen menys de l'1% de la composició global de l'atmosfera. Tot i això, aquests gasos traça juguen un paper crucial en les propietats químiques de l'atmosfera, com es veurà al llarg d'aquest capítol. L'abundància d'aquests gasos traça ha canviat de manera molt ràpida i remarcable en els dos últims segles fruit, principalment, de la profunda transformació que ha patit la societat, bàsicament com a conseqüència de la revolució industrial del segle XVIII.

2.1.1 Una mica d'història

L'estudi de la química atmosfèrica es remonta al segle XVIII quan alguns químics com Joseph Priestley, Antoine-Laurent Lavoisier, i Henry Cavendish, van intentar determinar els components químics de l'atmosfera. Gràcies als seus esforços, i també als fets per d'altres químics i físics del segle XIX, es van poder identificar els majors constituents de l'atmosfera. A finals del segle XIX i principis del XX, l'objectiu en l'estudi de l'atmosfera va canviar des dels constituents majoritaris cap als minoritaris, és a dir, aquells components amb fraccions molars per sota de 10^{-6} , o 1 ppm en volum (ppmV). Les innovacions en instrumentació al llarg del segle XX, especialment als últims vint anys, han permès la identificació de les espècies atmosfèriques a nivells de 1 ppt, és a dir, 10^{-12} en fracció molar. Aquestes observacions han permès comprovar que la composició de l'atmosfera està canviant a escala global.

Les mesures actuals, juntament amb les anàlisis de mostres de l'atmosfera antiga, atrapada en forma bombolles d'aire al gel, proporcionen un registre de l'espectacular increment a escala global de la concentració de gasos com el diòxid de carboni (CO_2), el metà (CH_4), l'òxid nitrós (N_2O), i alguns compostos halogenats. [7] Aquests gasos actuen com a aïllants tèrmics a l'atmosfera, absorbint la radiació infra-roja (IR) emesa per la superfície de la Terra, i re-emetent part d'aquesta radiació de nou cap a la superfície; per això se'ls coneix com a gasos hivernacle. L'aparició del forat d'ozó a l'Antàrtida és una evidència de la capacitat d'aquestes espècies traça de pertorbar la química atmosfèrica a llarga escala, i arribar a influenciar la vida al planeta, tal i com la coneixem actualment.

D'altra banda, la presència de partícules a l'atmosfera de regions industrialitzades de l'hemisferi nord també ha augmentat des de la revolució industrial. Aquestes partícules atmosfèriques, més conegudes com a aerosols, provenen tant d'emissions directes, com de processos de nucleació a la pròpia atmosfera. Els aerosols tenen un efecte sobre el clima i també s'han rela-

cionat amb problemes de salut humana en àrees urbanes. El paper climàtic dels aerosols prové, en primer lloc, de la seva habilitat per reflectir la radiació solar cap a l'espai, i en segon, per la seva capacitat d'actuar com a nuclis de condensació (en anglès, *Cloud Condensation Nuclei*, CCN). Estimacions sobre el poder refredant resultant de la reflexió de la radiació pels aerosols, indiquen que aquest pot ser suficient per contrarrestar l'escalfament global conseqüència de l'augment en les emissions de gasos hivernacle a les regions industrialitzades. [8] Aquesta influència dels aerosols en la climatologia és, en part, una de les motivacions per l'estudi de la química del DMS.

Com ja s'ha anat explicant, l'atmosfera és el recipient de molts dels productes de la nostra societat tecnològica. Aquests efluent inclouen tant els productes de la combustió dels combustibles fòssils, com els procedents del desenvolupament de nous productes sintètics. Històricament, aquestes emissions poden donar lloc a conseqüències imprevistes. Algunes, per exemple, l'any 1950, quan es va associar la formació de smog en àrees urbanes a les emissions dels vehicles de motor, o l'any 1970, quan les emissions de compostos cloro-fluoro-carbonats (CFCs) contribuïa a la disminució de la concentració d'ozó estratosfèric.

L'evolució dels diferents gasos traça presents a l'atmosfera acostuma a estar interrelacionada. Així, els cicles de vida d'aquestes espècies estan acoblats a través de complexos mecanismes de processos físics i químics que tenen lloc a l'atmosfera. Com a resultat d'aquest acoblament, un canvi en un dels constituents traça pot donar lloc a canvis significatius en les concentracions i temps de vida d'altres espècies, de manera que la pertorbació inicial es pot veure amplificada o esmorteïda, depenent d'aquest complex mecanisme. Com a exemple, el metà és la molècula orgànica més abundant a la troposfera, i és la segona en l'escala de gasos hivernacle, darrera del CO_2 . Les emissions de CH_4 , procedents principalment de l'activitat agrícola i ramadera, estan augmentant. El seu principal procés d'eliminació és la reacció amb el radical hidroxil (OH), a una velocitat que depèn de la concentració d'aquest radical. Aquesta concentració de radicals hidroxil depèn de la quantitat de monòxid de carboni (CO) present a l'atmosfera, que a la seva vegada és un producte de l'oxidació atmosfèrica del CH_4 , i també de la combustió de biomassa i combustibles fòssils. D'altres espècies que influeixen la concentració d'OH són l'ozó i els òxids de nitrogen. Així, canvis en la concentració de CH_4 poden afectar la quantitat total d'ozó a la troposfera, de manera que el propi metà afecta a la concentració d'OH, els quals governen el seu procés d'eliminació. Aquesta interrelació és, sens dubte, una de les principals dificultats en l'estudi dels processos atmosfèrics.

En funció del seu temps de vida, els gasos traça manifesten diferents rangs de variabilitat en l'espai i el temps. Espècies amb temps de vida relativament llarg presenten uniformitat en l'espai de manera que amb només alguns punts de mostreig al llarg del planeta es poden seguir les seves tendències de distribució. En canvi, a mesura que els temps de vida de

les espècies s'escurcen, les seves distribucions en l'espai i el temps esdevenen més variables. Les àrees urbanes, per exemple, requereixen de desenes d'estacions de monitorització per poder caracteritzar la distribució en l'espai i el temps d'aquestes espècies.

Els canvis actuals a l'atmosfera, conseqüència de l'augment de gasos traça es pot comprovar quan els nivells actuals d'aquestes espècies es comparen amb els passats. Aquesta comparació es pot fer, per exemple, pel CO_2 i el CH_4 , la història dels quals es pot reconstruir gràcies a les bombolles d'aire acumulades a l'interior dels gels permanents de l'Antàrtida o Groenlàndia. Aquests dos gasos, amb temps de vida prou llargs, es distribueixen de manera uniforme a l'atmosfera, de manera que aquestes mostres d'aire atrapades al gel són representatives de les seves concentracions globals en ères anteriors. Aquestes anàlisis mostren que les concentracions de CO_2 i CH_4 han estat essencialment constants des del final de la última edat de gel (fa al voltant de 10.000 anys) fins aproximadament fa 300 anys, a unes 260 i 0.7 ppmV, respectivament. Fa uns 300 anys aproximadament, els nivells de metà van començar a augmentar, i a principis del segle XX, el nivell dels dos gasos va continuar augmentant de manera encara més significativa. L'activitat humana explica la majoria dels canvis ràpids en els gasos traça els últims 200 anys, principalment, per crema de combustibles fòssils (petroli i carbó) per al transport i l'obtenció d'energia, les activitats industrial i agrícola, la crema de biomassa, i la deforestació.

2.1.2 Capes de l'atmosfera: perfils de temperatura i pressió

L'atmosfera terrestre es divideix en quatre regions, basades en la direcció del canvi de temperatura amb l'alçada. Aquesta pauta de canvi, en forma de zig zag, es mostra a la figura 2.1.

Començant a la superfície de la Terra, on la temperatura promig (promitjada en l'espai i en el temps) és de 14°C (287 K), la temperatura disminueix fins a uns -60°C a una alçada de 15 Km. Aquesta part de l'atmosfera, més propera a la superfície, on té lloc la majoria de l'activitat biològica, es coneix amb el nom de **troposfera**. La tropopausa separa la troposfera de la següent regió, coneguda com a **estratosfera**; aquí la temperatura augmenta amb l'alçada, fins arribar a uns -2°C al seu límit superior, l'estratopausa (a una alçada d'uns 50 Km). Aquesta capa de l'atmosfera es caracteritza per ser on té lloc majoritàriament el cicle de formació i destrucció de l'ozó. La **mesosfera** és la següent regió, i comprèn la zona entre 50 i 85 Km d'alçada; aquí de nou la temperatura disminueix amb l'alçada, marcant el mínim de temperatura de l'atmosfera, uns -90°C , a la zona de la mesopausa. Per últim, la capa més externa de l'atmosfera rep el nom de **termosfera**, i a l'igual que a l'estratosfera, la temperatura augmenta amb l'alçada, fins assolir una temperatura màxima de 1200°C a la zona més externa (a uns 500 Km de la superfície de la Terra).

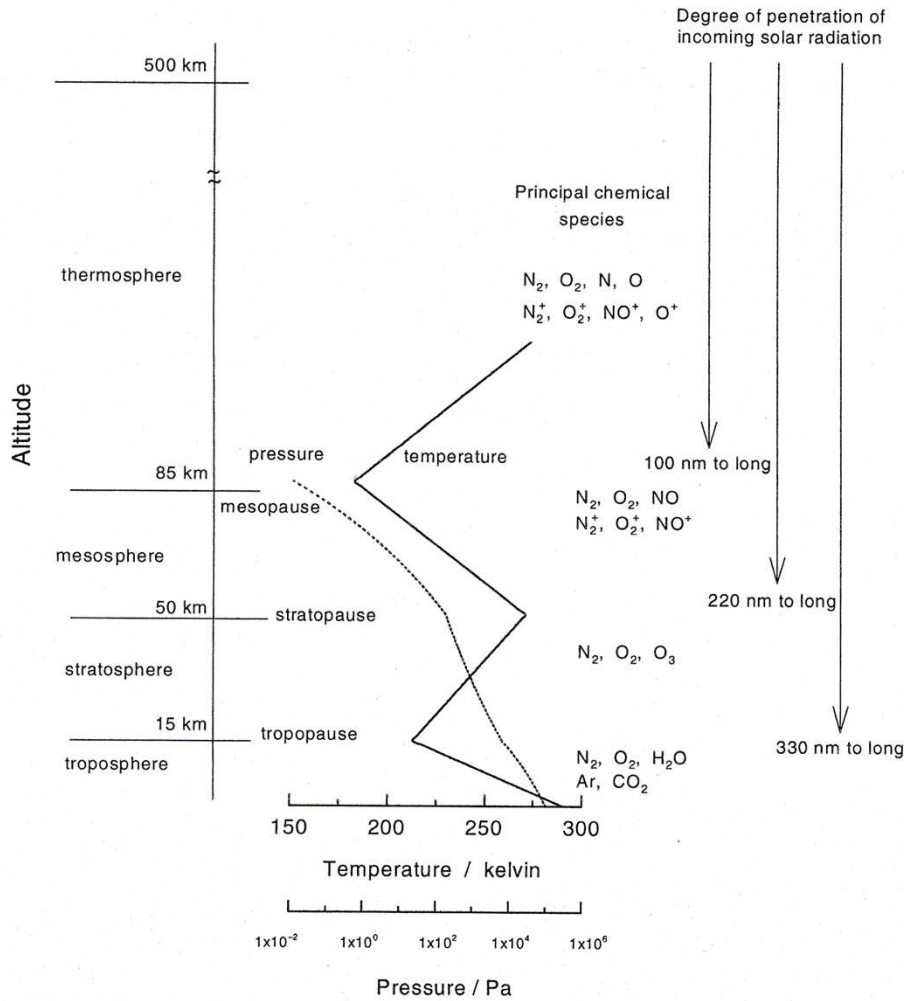


Figura 2.1: Les diferents regions de l'atmosfera en funció dels canvis de temperatura i pressió amb l'alçada (en línia contínua, i discontinua, respectivament). També es mostren les principals espècies químiques de cadascuna de les regions, així com el grau de penetració de la radiació solar incident. [8]

A la figura 2.1 també es mostra el perfil de la pressió amb l'alçada. La pressió atmosfèrica, P° , es defineix segons l'equació següent:

$$P^\circ = \frac{M_{atm}g}{4\pi r^2} \quad (2.1)$$

on M_{atm} és la massa de l'atmosfera, g és l'acceleració de la gravetat (9.81 m s^{-2}), i r és el radi de la Terra ($6.37 \times 10^6 \text{ m}$). Sabent que la pressió

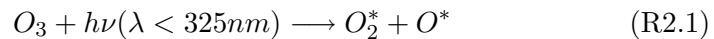
atmosfèrica a la superfície de la Terra és 1.013×10^5 Pa, obtenim que la massa total de l'atmosfera és 5.27×10^{18} kg. Un detall important a destacar és que aproximadament el 85% d'aquesta massa es troba a la zona de la troposfera. Igual que la temperatura, la pressió també canvia amb l'alçada, però segueix la tendència definida per l'equació 2.2.

$$P_h = P^\circ \exp\left(\frac{-\overline{M}_a g h}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Ara, P_h es defineix com la pressió a una alçada h , P° és la pressió a nivell del mar, g és l'acceleració de la gravetat, \overline{M}_a és el promig de la massa molar de les molècules de l'atmosfera, R és la constant dels gasos ideals, i T és la temperatura. La temperatura es considera constant en aquesta fórmula: tenint en compte que a l'equació 2.2, T apareix al denominador de l'exponencial, aquesta és una bona aproximació.

El perfil de temperatura de l'atmosfera, i la composició de les diferents regions que la conformen, es relacionen amb les reaccions que tenen lloc, les quals venen determinades per l'energia de la radiació solar que arriba a les diferents alçades. Així, la radiació solar influencia la composició de l'atmosfera, de manera que la radiació més energètica va desapareixent de l'espectre a mesura que aquesta travessa l'atmosfera, fins arribar a la superfície de la Terra. En conseqüència, l'atmosfera permet la vida tal i com la coneixem a la Terra, donat que evita que la radiació més energètica (fonamentalment, raigs ultraviolats) arribi a la superfície.

Les espècies químiques presents a la capa més externa de l'atmosfera, la termosfera, estan exposades a l'espectre solar complet, incloent la radiació més energètica, amb longituds d'ona al voltant dels 100 nm (1 mol de fotons d'aquesta longitud d'ona té una energia associada d'unes 300 kcal/mol). Aquestes energies tan altes són capaces de trencar molècules tan estables com el nitrogen i l'oxigen, generant els seus respectius àtoms: O i N. A més de trencar aquests enllaços, aquesta radiació és capaç d'ionitzar tant molècules com àtoms, generant una gran quantitat d'ions. Per aquesta raó, moltes vegades aquesta regió per sobre de la mesopausa també es coneix amb el nom d'ionosfera. Tant la mesosfera com l'estratosfera, però especialment aquesta última, absorbeixen la radiació solar corresponent al trencament fotolític de l'ozó:



Aquesta reacció és una de les que formen el cicle catalític de Chapman, que explica el comportament de la capa d'ozó. [9]

Poca radiació addicional és absorbida quan els fotons solars travessen la troposfera. Tot i això, quan la radiació restant arriba a la superfície de

la Terra, és parcialment absorbida pel sòl i l'aigua, i llavors reemesa com a radiació d'inferior energia. Aquesta radiació IR re-emesa és absorbida per algunes de les espècies presents a la troposfera (principalment CO₂ i vapor d'aigua), el què provoca un escalfament de la zona més propera a la superfície. Aquest escalfament de la zona més baixa de la troposfera mitjançant aquest fenomen es coneix amb el nom de efecte hivernacle. Aquest és un factor clau que ajuda a que la vida a la Terra sigui com l'entenem, però les pertorbacions antropogèniques poden alterar el balanç natural.

2.1.3 Composició de l'atmosfera

Com ja s'ha dit anteriorment, els principals components de l'atmosfera són el nitrogen, l'oxigen, i alguns gasos nobles, la concentració dels quals ha estat força constant al llarg del temps. També són presents un elevat nombre de gasos traça, en quantitats molt petites i variables. Tot i que pugui semblar que l'atmosfera és un medi poc canviant (donat que més del 99% de la seva composició és força constant), aquesta és, en realitat, un sistema dinàmic, en intercanvi permanent amb la vegetació, els oceans, i els organismes biològics. Els anomenats cicles de l'atmosfera impliquen un gran nombre de processos físics i químics.

Els gasos de l'atmosfera són produïts a través tant de processos químics *in situ* com per aportacions procedents de l'activitat biològica, volcànica, i antropogènica. Aquests gasos són eliminats per reaccions a l'atmosfera, per l'activitat biològica, per processos físics que tenen lloc a la pròpia atmosfera (com la formació de partícules), i per deposició als oceans i la superfície terrestre. El temps de vida promig d'una molècula, des de que és introduïda a l'atmosfera fins que és eliminada, pot ser des d'uns pocs segons fins a milions d'anys, depenent de l'efectivitat dels processos d'eliminació. La majoria d'espècies considerades contaminants poden tenir un origen tant natural (fonts biogèniques) com antropogènic (resultat de l'activitat humana); una espècie d'origen natural es considera contaminant quan la seva concentració excedeix de manera substancial els nivells de fons normals. Per tant, per tal de poder avaluar els efectes de les emissions procedents de l'activitat humana, és essencial conèixer els cicles atmosfèrics dels gasos traça que la conformen, incloent tant les fonts d'emissió naturals i antropogèniques, i els principals mecanismes d'eliminació. A la taula 2.1 es mostren les concentracions de les principals espècies presents a l'atmosfera.

Abans de parlar dels principals components de l'atmosfera, és important introduir alguns conceptes i definicions específiques de l'àmbit de la química atmosfèrica.

Taula 2.1: *Mixing ratios*, en ppm, de les principals espècies presents a l'atmosfera. [10]

	fracció molar (ppm)
Ar	9340
Ne	18
Kr	1.1
Xe	0.09
N ₂	780×10 ³
O ₂	209×10 ³
CH ₄	1.72
CO ₂	355
H ₂	0.58
N ₂ O	0.311
SO ₂	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴
NH ₃	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³
NO & NO ₂	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²
O ₃	10 ⁻² - 10 ⁻¹

Com expressar la quantitat de substància

La unitat del Sistema Internacional (SI) per a la quantitat de substància és el mol. El nombre d'àtoms o molècules en 1 mol és el nombre d'Avogadro, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$. La concentració és la quantitat (o massa) de substància en un volum donat. La fracció molar o, en anglès, *mixing ratio*, en l'àmbit de la química atmosfèrica, es defineix com el quocient entre la quantitat (o massa) d'una substància en un volum donat i la quantitat (o massa) total de tots els constituents en aquell volum. La suma de tots els constituents inclou totes les substàncies gasoses, també el vapor d'aigua, però no té en compte ni les partícules ni l'aigua en fase condensada. Així, el *mixing ratio* és la fracció en què la substància d'interès contribueix a la quantitat (o massa) total. La concentració (en mol/m³) depèn de la pressió i la temperatura segons la llei dels gasos ideal ($PV = nRT$). Els *mixing ratios* són més adequats que les concentracions alhora de descriure les abundàncies de les espècies en aire, especialment quan hi ha involucrades variacions en l'espai i el temps.

Les unitats més utilitzades per descriure els *mixing ratios* en química atmosfèrica són:

- ppm: 10⁻⁶, μmol/mol

- ppb: 10^{-9} , nmol/mol
- ppm: 10^{-12} , pmol/mol

Escales d'espai i temps en els processos atmosfèrics

L'atmosfera pot comparar-se a un enorme reactor químic on una gran quantitat d'espècies estan sent constantment introduïdes i eliminades, al llarg d'una àmplia col·lecció d'escales d'espai i temps.

Les escales de moviment a l'atmosfera varien des d'uns pocs centímetres fins a moviments de grans masses d'aire de dimensions continentals. Per conveniència en l'estudi d'aquest medi, les escales de moviment a l'atmosfera s'han classificat en quatre categories:

- **Microescala.** Fenòmens que ocorren en l'ordre de 0 - 100 m, com poden ser la dispersió en la columna d'una xemeneia, o els règims de flux en l'interior d'un gran edifici.
- **Mesoescala.** Fenòmens que tenen lloc en escales de desenes fins centenars de quilòmetres, com són les brises marines, o els vents en les valls de les muntanyes.
- **Escala sinòptica.** Aquesta categoria inclou moviments de sistemes meteorològics complets, en escales de centenars fins a milers de quilòmetres.
- **Escala global.** S'inclouen els fenòmens que tenen lloc a escales superiors als 5000 quilòmetres.

Les escales temporals queden definides pels temps de vida de les diferents espècies. El temps de vida o *lifetime* d'una espècie és el temps promig que una molècula d'aquesta espècie resideix a l'atmosfera abans de ser eliminada (mitjançant transformació química o processos físics). Els temps de vida (o de residència) atmosfèrics varien des de menys d'un segon per a les espècies més reactives, com els radicals lliures, fins a alguns anys, pels components més estables.

Cada espècie té associada una escala de moviment característica, relacionada amb el seu temps de vida. Així, espècies amb temps de vida molt curt tenen escales de moviment molt petites, mentre que aquelles amb temps de vida d'anys tenen una escala de moviment característica igual a tota l'atmosfera. Com a exemple, el radical hidroxil, amb un temps de vida inferior als 0.01 s, té una escala de moviment associada al voltant d'1 cm. Aquests valors donen una idea de l'elevada reactivitat d'aquesta espècie que, com es veurà al següent apartat, és la principal molècula reactiva de la troposfera.

Les escales d'espai de processos com la contaminació de l'aire de zones urbanes, la disminució de l'ozó estratosfèric, etc. són el resultat de l'acoblament entre els temps de vida de les principals espècies responsables i les

corresponents escales de moviment a l'atmosfera. De nou, aquesta gran variabilitat d'escales, fa que de l'estudi de l'atmosfera una branca extremadament complexa.

Processos cíclics a l'atmosfera

La producció i la pèrdua dels constituents de l'atmosfera, les concentracions dels quals no varia han d'ajustar-se a un balanç de matèria. A llarg del temps de vida de la Terra, la composició de l'atmosfera ha patit considerables canvis, i el balanç, per tant, no és perfecte. En canvi, en escales de temps més curtes, components com l'oxigen i el nitrogen es troben en un estat estacionari aproximat.

En una primera aproximació, la terra, el mar i l'aire (litosfera, hidrosfera i atmosfera) constitueixen un sistema tancat. En aquesta situació, la quantitat total de cada element químic és fixa, encara que la distribució entre les formes elementals i combinades pot variar.

Alguns dels cicles més importants de la troposfera són el del carboni, oxigen, nitrogen i sofre. És important conèixer els reservoris existents per a cada espècie, i els processos que determinen la velocitat de les interconversions físiques i químiques.

Donat que la molècula entorn a la qual gira tot el treball d'aquesta tesi conté sofre, a continuació només s'explicarà el cicle del sofre. La resta de cicles, també molt importants, es poden trobar descrits a qualsevol llibre de química atmosfèrica. [7, 8, 10]

El cicle del sofre

Les abundàncies, fonts, balanços, i fotoquímica dels compostos de sofre presents a l'atmosfera són molt menys coneguts que els de les espècies de carboni, oxigen o nitrogen. El sofre a l'atmosfera es pot convertir a òxids de sofre (SO_2 i SO_3), i àcid sulfúric (H_2SO_4). Aquests actuen com a precursors dels aerosols, els quals poden afectar la producció de núvols, esdevenint així significants a nivell climàtic, tal i com ja s'ha esmentat anteriorment. L'àcid sulfúric pot, a més, disminuir el pH de l'aigua de pluja donant lloc al fenomen conegut com a pluja àcida.

En el balanç de sofre a l'atmosfera, les fonts antropogèniques són, com a mínim, comparables a les naturals. L'activitat volcànica produeix al voltant de 7×10^9 kg/any de sofre, en forma de SO_2 . La matèria orgànica de la biosfera genera 58×10^9 i 48×10^9 kg /any de sofre sobre la terra i sobre els oceans, respectivament, en forma reduïda com l' H_2S , el sulfur de dimetil (DMS, CH_3SCH_3), i el disulfur de dimetil (CH_3SSCH_3). L'esprai marí contribueix un altre 44×10^9 kg/any de sofre.

Les concentracions globals de composts de sofre són, en general, petites. Per exemple, pel diòxid de sofre, s'obté una concentració global de 167 ppt. El sulfur d'hidrogen (H_2S) és molt variable, i la seva concentració pot estar entre 0 - 100 ppt. Els temps de vida per a aquestes dues espècies (SO_2 i

H₂S) és de només uns pocs dies. Aquesta ràpida destrucció ve governada pels mecanismes de degradació, que impliquen la reacció amb el radical hidroxil, o oxidació heterogènia.

El sulfur de carbonil (COS) i el disulfur de carboni (CS₂) també estan presents a la troposfera, i han estat proposats com els principals precursors del SO₂ i els aerosols de sulfat. El sulfur de carbonil és el gas amb sofre més abundant a la troposfera (500 ppt). La seva distribució amb la latitud és força uniforme, consistent amb un temps de vida superior a l'any. Per contra, el disulfur de carboni (CS₂) és molt menys abundant i variable (2-120 ppt) donat que el seu temps de vida a l'atmosfera és només d'unes setmanes. La seva oxidació a la troposfera genera COS, de manera que el CS₂ contribueix al COS total disponible. La majoria dels gasos que contenen sofre que s'emeten a l'atmosfera, tant de fonts naturals com antropogèniques, són massa reactius o massa solubles com per arribar a l'estratosfera, però el COS és una excepció important. A més de les emissions volcàniques, el COS de la troposfera és la principal font de sofre a l'estratosfera.

El DMS és el principal compost de sofre a l'atmosfera d'origen biogènic. Donat que aquesta tesi es centra en l'estudi dels processos d'oxidació a l'atmosfera del DMS, les seves característiques s'expliquen de manera molt més extensa en l'últim apartat d'aquest capítol, dedicada íntegrament a la química del DMS a l'atmosfera.

2.2 Química de la troposfera

La troposfera és la regió de l'atmosfera on es desenvolupa la vida a la Terra de manera que les reaccions químiques dels gasos d'aquesta àrea afecten immediatament i directa tant a la vida humana com al medi que ens envolta. El radical hidroxil domina la química diürna de la troposfera, de la mateixa manera que l'oxigen atòmic i l'ozó dominen la química de l'estratosfera.

L'elevada reactivitat del radical hidroxil respecte un ampli rang d'espècies dóna lloc a l'oxidació de la majoria dels constituents traça que tenen un temps de vida apreciable a la troposfera. Les reaccions en cadena dels radicals lliures oxiden l'hidrogen, el metà i d'altres hidrocarburs, fins a CO₂ i aigua. Aquestes reaccions constitueixen, doncs, un sistema de combustió a temperatura baixa. D'altres espècies, bàsicament òxids de nitrogen (NO_x) i compostos de sofre, participen en aquestes reaccions modificant el decurs dels processos d'oxidació. Les espècies capaces de sobreviure tant als processos de pèrdua físics com a les conversions químiques a la troposfera (per exemple, el N₂O, part del metà, i el CH₃Cl) són transportades a l'estratosfera on generen els radicals NO_x, HO_x, i ClO_x, capaços de destruir l'ozó allà present. El radical hidroxil present a la troposfera proporciona un mecanisme de captura química molt eficient per a la majoria de constituents traça (ja siguin d'origen natural com antropogènic), de manera que té una

influència directa no només en la composició de la troposfera, sinó també en la de l'estratosfera.

De nit, el radical nitrat, NO_3 , assumeix el paper de principal oxidant de la troposfera, per sobre del radical hidroxil (a continuació es veurà que el cicle de generació de radicals hidroxil a la troposfera consta d'una etapa fotoquímica). Tot i que en general el NO_3 és menys reactiu que l'OH, la seva concentració màxima nocturna és més gran, de manera que també té un paper important en les transformacions químiques que tenen lloc a la troposfera.

Com ja s'ha dit anteriorment, al voltant del 85% de la massa de l'atmosfera resideix a la troposfera, i la major part dels gasos traça també es troben aquí. La superfície de la Terra actua com la principal font de gasos traça, tot i que gasos com els NO_x i el CO es produeixen durant les tempestes. Les emissions de la superfície inclouen ambdues fonts naturals i antropogèniques; aquesta última es concentra principalment en àrees urbanes de l'hemisferi nord, altament industrialitzades.

Els processos radicalaris en cadena a la troposfera estan dirigits per la fotoquímica, tot i que l'ozó estratosfèric limita la radiació solar que arriba a la superfície de la Terra a longituds d'ona superiors a 280 nm. Les espècies més importants fotoquímicament làbils a $\lambda > 280$ nm són el O_3 , NO_2 , i el HCHO (formaldehid). Aquestes espècies generen, de manera indirecta OH (o HO_2), iniciant així cadenes oxidatives. La fotòlisi de l'ozó és el pas clau, ja que els altres processos fotoquímics es basen en aquesta primera etapa. Tot i que només el 10% de l'ozó atmosfèric total es troba a la troposfera, totes les reaccions primàries de les cadenes d'oxidació en l'atmosfera natural depenen d'aquest ozó. Així, l'origen de l'ozó troposfèric és d'un gran interès.

2.2.1 Fonts, reservoris i transport a la troposfera

La troposfera està formada per un nombre molt elevat de gasos en concentracions traça, éssent la gran majoria hidrocarburs orgànics volàtils (VOCs: *Volatile Organic Compounds*). Aquests compostos són emesos a l'atmosfera, tant des de fonts naturals com antropogèniques. Independentment de l'origen, és interessant conèixer el camí que segueixen des de la font d'emissió fins arribar al reservori final (en anglès, *sink*).

Els processos d'eliminació físics que tenen lloc a la troposfera es classifiquen en dos tipus:

- Deposició seca, on les espècies són absorbides de manera irreversible pel sòl, l'aigua, o la superfície de les plantes.
- Deposició humida, on aquests constituents són incorporats en els elements de precipitació, ja sigui en forma de núvols, gotes de pluja, o aerosols.

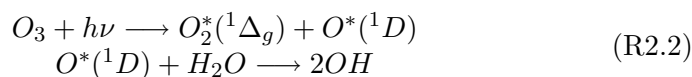
La seqüència de temps definida entre que una espècie és incorporada a l'atmosfera fins que és eliminada defineix el temps de vida físic. Tot i això, els canvis químics poden tenir lloc en una escala de temps comparable, o inclús inferior, a aquest temps de vida físic. Així, el temps de vida químic ve determinat pel període de temps en què un compost manté la seva identitat química després de incorporar-se a l'atmosfera.

Des de què una espècie és emesa a l'atmosfera fins que és eliminada, aquesta pot ser transportada, tant verticalment com horitzontal. Podem definir una nova capa de l'atmosfera basant-nos en les seves especials característiques de transport: la capa de mescla. Aquesta capa constitueix el límit més baix de la troposfera, en contacte directe amb la superfície de la Terra (0.5 - 2 Km d'alçada). Degut a aquest contacte, aquí té lloc una elevada mescla turbulenta entre els gasos que la conformen i la superfície. En conseqüència, les emissions locals d'espècies altament reactives solen quedar confinades geogràficament a la regió d'emissió.

2.2.2 Generació del radical hidroxil

El radical hidroxil es forma a la troposfera a través de diversos processos, el més important dels quals s'inicia a partir de l'ozó. A la figura 2.2 es mostren de manera esquèmatica els principals processos que influencien la concentració de radicals OH a la troposfera.

Tal i com s'ha dit anteriorment, l'ozó és una molècula fotolàbil, capaç d'absorbir fotons d'una longitud d'ona al voltant de 310 nm. Aquesta reacció genera àtoms d'oxigen en estat excitat (singlet D) que són energèticament capaços de reaccionar amb el vapor d'aigua, generant així el radical hidroxil.



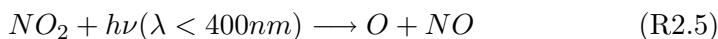
L'aigua, però, és un component minoritari de la troposfera, de manera que la reacció de desactivació dels àtoms d'oxigen competeix amb la formació de OH.



Tot i això, els àtoms d'oxigen en estat fonamental són capaços de regenerar l'ozó, de manera que la seva desactivació no constitueix una pèrdua d'oxigen singlet en estat excitat.



L'ozó a la troposfera pot tenir un origen estratosfèric, o formar-se *in situ* en presència de NO_2 : aquest és capaç de generar àtoms d'oxigen, que per reacció amb l'oxigen molecular, constitueix una font d'ozó troposfèric.



A més, el NO pot ser oxidat de nou a NO_2 , de manera que la formació d'ozó no està estequiomètricament limitada pel nombre de molècules de NO_2 inicials. Donada la baixa concentració i la natura altament reactiva del

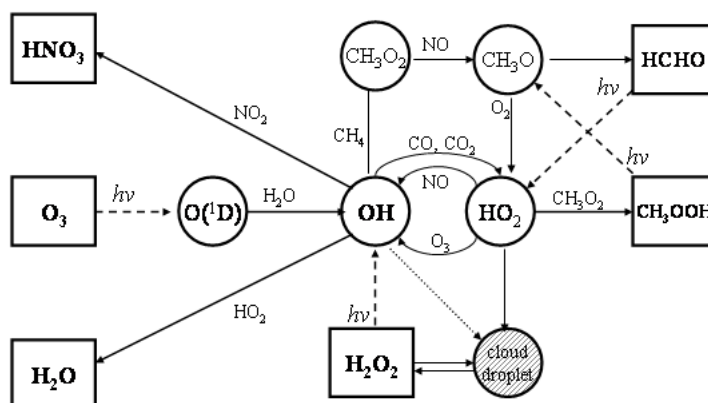
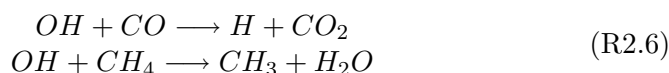


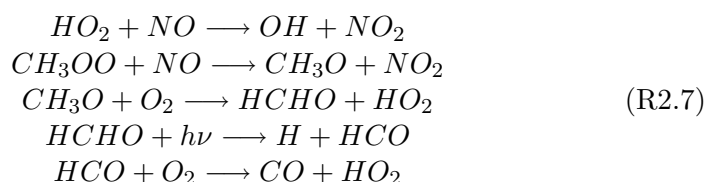
Figura 2.2: Processos de creació i destrucció dels radicals OH i HO_2 a la troposfera. [7] En línia contínua es marquen els processos químics, en discontinua els fotoquímics, i en línia puntejada els processos de canvi de fase.

radical hidroxil, mesurar la seva concentració és extremadament difícil. [8] El radical hidroxil és el reactiu clau a la troposfera, on participa de la majoria de reaccions químiques que tenen lloc. Tot i això, quantitativament, les dues reaccions més importants són:



Aquestes dues reaccions contribueixen en aproximadament un 70 i un 30%, respectivament, en una atmosfera no contaminada. Aquests dos radicals generats (H i CH_3) reaccionen ràpidament amb l'oxigen formant els radicals peroxil HO_2 i CH_3OO . A baixes concentracions de NO , els radicals peroxil reaccionen amb el HO_2 per formar H_2O_2 i CH_3OOH , que són dissolts a les

gotes d'aigua presents a l'atmosfera i eliminats en forma de pluja. En canvi, a concentracions elevades de NO, els radicals peroxil transfereixen un oxigen al NO regenerant així NO₂.



D'aquesta manera, es tanca el cicle del radical hidroxil, clau en els processos oxidatius de la troposfera. Els radicals H i HO₂ tornen a entrar al cicle constituint així una nova font de radicals hidroxil. Aquests processos que tenen lloc quan la concentració de NO al medi és suficientment elevada són d'una gran importància perquè, d'una banda, es preserven els radicals més actius (OH i HO₂) capaços d'oxidar d'altres compostos presents a la troposfera diferents de CO i CH₄, i de l'altra, es regenera el NO₂, compost essencial per a la formació d'ozó troposfèric.

En regions afectades per emissions gasoses, ja siguin naturals com antropogèniques, altres processos contribueixen a la desaparició del radical hidroxil. La majoria de reaccions es poden classificar en dues categories: abstracció d'hidrogen, o addició del radical. Les espècies que es generen són també altament reactives i capaces d'iniciar un cicle oxidatiu on l'oxigen també jugarà un paper molt important.

2.2.3 Compostos Orgànics Volàtils d'origen biològic

La troposfera conté una mescla asombrosa de VOCs, alguns d'ells emesos des de la natura i d'altres com a resultat de l'activitat humana. És important conèixer i entendre els processos de degradació dels compostos procedents de fonts naturals per entendre posteriorment els efectes que sobre aquest equilibri natural produeixen les emissions antropogèniques.

Els VOCs generats a la natura són en general hidrocarburs, tot i que també són emeses petites quantitats d'hidrocarburs parcialment oxidats, com alcohols, aldehids, cetones, i àcids. Els compostos de sofre i alguns hidrocarburs halogenats són d'altres components de l'inventari troposfèric de compostos orgànics provinents de fonts naturals. Centrarem la descripció dels VOCs a la troposfera en els compostos orgànics de sofre, i concretament, en el sulfur de dimetil: CH₃SCH₃.

Compostos de sofre a la troposfera

Ja s'han presentat les principals característiques del cicle natural del sofre a l'atmosfera. Els processos biològics en general emeten espècies de sofre en

forma reduïda, com el H_2S , el CS_2 , COS , i els compostos orgànics CH_3SH (metanotiol), CH_3SCH_3 (sulfur de dimetil, DMS), i CH_3SSCH_3 (disulfur de dimetil, DMDS). Les emissions dels oceans també proporcionen un flux molt important cap a l'atmosfera d'aquestes espècies, i constitueixen la font responsable dels nivells de fons de SO_2 , àcid metanosulfònic ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA), i nns-SO_4^{2-} (on *nss*: *non-sea-salt* implica que no són de procedència marina). El principal compost de sofre emès pels oceans, en més d'un 90%, és el DMS. Les aigües superficials oceàniques estan supersaturades de DMS respecte la seva concentració atmosfèrica, de manera que proporcionen un flux net de DMS continu a l'atmosfera.

El diòxid de sofre, SO_2 , és el principal producte d'oxidació de tots aquests compostos de sofre emesos de manera natural a l'atmosfera. Però, l'espècie humana està fent una contribució especialment important a la càrrega total de sofre a l'atmosfera, quasi de manera única en forma de SO_2 . Per aquesta raó, és important separar la química del sofre en dues parts. D'una banda, l'oxidació dels compostos de sofre reduïts (emesos a l'atmosfera des de fonts naturals), i que al llarg del seu procés oxidatiu formen SO_2 ; i de l'altra, l'oxidació del SO_2 , tant del procedent de fonts naturals com antropogèniques, fins a àcid sulfúric (H_2SO_4).

Encara existeix una considerable incertesa en l'estimació dels fluxes de sofre cap a l'atmosfera. [7] L'activitat biològica als oceans contribueix entre $12\text{-}58 \times 10^9$ kg S/any, i la biosfera terrestre, només en un $0.1\text{-}7 \times 10^9$ kg S/any. L'activitat volcànica proporciona un flux de $3\text{-}9 \times 10^9$ kg S/any. L'activitat humana és responsable de l'emissió de quantitats molt superiors: només la combustió de combustibles fòssils aporta $70\text{-}100 \times 10^9$ kg S/any. Tot i les incerteses, és obvi que el DMS procedent dels oceans constitueix el flux biogènic de compostos de sofre més important. Les aportacions naturals són les dominants en moltes latituds a l'hemisferi sud, mentre que les antropogèniques ho són en totes les latituds de l'hemisferi nord. És interessant destacar que la majoria de SO_2 antropogènic és ràpidament oxidat i eliminat de l'atmosfera en forma de pluja i deposició en partícules, de manera que les grans contribucions de l'espècie humana a la càrrega total de sofre tenen un impacte a escala regional, mentre que els compostos biogènics, amb temps de vida superiors, tenen una influència a escala global.

L'atmosfera representa un reservori de sofre molt important pels organismes vius. En comparació amb d'altres reservoris a la Terra, com els oceans o la litosfera, l'elevada mobilitat de les espècies a l'atmosfera, degut bàsicament al vent, fan que els nutrients essencials pels organismes es puguin distribuir al llarg d'àrees relativament grans en una curta escala de temps. Però els processos biològics, a part d'utilitzar aquest sofre, tenen també un paper essencial pel què fa a la càrrega total de compostos de sofre a l'atmosfera, esdevenint un dels principals emissors d'aquestes substàncies. Així, el cicle natural del sofre a l'atmosfera està connectat amb el seu cicle geoquímic a través de l'existència i l'acció de la vida, i a la seva vegada, amb l'inter-

canvi de sofre entre els diferents reservoris. D'aquesta manera, la presència de sofre a l'atmosfera no es pot entendre sense tenir en compte les relacions existents amb la resta de reservoris, especialment la biosfera.

El sofre és un dels elements essencials per a la vida al planeta tal i com l'entem. El cicle natural del sofre a la Terra es dona gràcies a l'assimilació d'aquest element (en diferents formes) per alguns éssers vius, i la seva reincorporació al medi mitjançant diversos processos posteriors. D'una banda, determinats organismes, incloent les plantes, són capaços d'ingerir el sofre de l'entorn que els envolta, principalment en forma de sulfat, i utilitzar-lo per a la construcció de proteïnes. Aquest procés mitjançant el qual el sofre s'incorpora als éssers vius és coneix com a "reducció de sofre assimilativa". En aquests mateixos éssers vius, durant el procés de digestió, les proteïnes es descomposen en els seus blocs constituents, els aminoàcids. Alguns aminoàcids importants, com la cisteïna i la metionina, contenen sofre; la seva descomposició per catabolisme, produeix compostos de sofre volàtils que són re-emesos al medi, tancant així el cicle del sofre. Els animals, incloent l'ésser humà, no són capaços de generar aminoàcids per aquest procés assimilatiu, de manera que depenen de les espècies anteriors com a font de sofre.

D'altra banda, alguns microorganismes que viuen en ambients anòxics, com són les capes més profundes del sòl, utilitzen el sofre (en lloc de l'oxigen) com a font d'energia. Aquest procés és conegut amb el nom de "reducció de sulfat dissimilativa". Aquesta reacció genera com a subproducte sulfur d'hidrogen (H_2S), que es combina amb els ions minerals presents al medi, re-incorporant-se així el sofre a la litosfera, i tancant de nou el cicle del sofre. En general, els processos dissimilatius són més ràpids que els assimilatius, de manera que el cicle biològic del sofre està controlat principalment per les bacteries anaeròbiques reductores de sofre.

Els processos de reducció de sulfat a la litosfera representen la major font de sofre als combustibles fòssils i als dipòsits de carbó. [11] Des dels començaments de l'era industrial, l'espècie humana ha estat utilitzant els dipòsits fòssils com a font primària d'obtenció d'energia. La combustió d'aquests combustibles i la seva expansió a escala global han donat lloc a una pertorbació espectacular del cicle natural global del sofre a l'atmosfera. Els problemes mediambientals derivats de l'emissió de compostos de sofre provinents de l'activitat antropogènica han generat problemes tant a escala local com global. Alguns d'ells, i els més coneguts, són la pluja àcida i el canvi climàtic global.

Donada la importància del DMS en l'atmosfera, tant com a principal compost de sofre d'emissió natural, com per les seves implicacions en la regulació de processos que poden afectar el clima de la Terra, les seves característiques seran àmpliament discutides a continuació.

2.3 El sulfur de dimetil

2.3.1 Fonts d'emissió i eliminació de DMS a l'atmosfera

Segons alguns estudis, [12] les emissions de sofre (naturals, majoritàriament en forma de DMS) des de pantans, plantes i fòssils tenen només una importància local o regional, mentre que les principals fonts d'emissió de sofre a escala global són les procedents dels oceans i de l'activitat volcànica.

El DMS present a l'atmosfera prové majoritàriament dels oceans. Les aigües superficials de mars i oceans estan supersaturades de DMS, de manera que suposen una font constant d'emissió de DMS cap a l'atmosfera. El precursor d'aquest DMS marí és el propionat de dimetilsulfoni (*dimethylsulfonium propionate*, DMSP), que és emès per algunes de les espècies que conformen el fitoplancton. Pel què fa a la superfície terrestre, els organismes que viuen en medis anaeròbics suposen la principal font d'emissió de DMS.

Les últimes estimacions (de l'any 2000) de les emissions de DMS des dels oceans estan al rang de $15\text{-}33 \times 10^9$ kg S/any. [13] La distribució del DMS emès a l'atmosfera ha estat estudiada al llarg dels anys per diferents grups. [14–17] El promig global a nivell de la superfície del mar és d'unes 100 ppt. En general, aquest valor disminueix ràpidament amb l'alçada fins a un valor d'unes poques ppt a la troposfera lliure. Tot i això, ocasionalment, quantitats significants de DMS són injectades a la troposfera lliure mitjançant núvols convectius o tempestes de llarga escala com els huracans. El cicle diürn de DMS a la capa superficial marina (en anglès, *marine boundary layer*, MBL) depèn molt de les reaccions fotoquímiques, l'origen de les masses d'aire, l'alçada d'aquesta capa, i la velocitat d'emissió de DMS. Pel què fa als canvis amb les estacions climatològiques, les variacions de DMS reflexen els canvis de temperatura; així, en zones temperades i latituds elevades, les concentracions de DMS atmosfèric són un ordre de magnitud superior a la primavera i l'estiu, que a l'hivern.

En un estudi publicat l'any 2000 per Ayers i Gillet, [18] es mostren els canvis en la concentració de DMS a l'atmosfera en funció de les diferents escales de temps. Les mesures van ser preses a una illa de Tasmània, que representa una zona suficientment allunyada de la influència de les emissions antropogèniques, i les dades van ser preses entre els anys 1988 i 1996. Així, al gràfic 2.3 es mostra com varia la concentració de DMS en les diferents escales de temps esmentades. A la figura (a) del gràfic 2.3 es mostra l'escala de temps anual, que reflexa la dependència del DMS amb les estacions meteorològiques. En aquesta representació a escala anual ja s'aprecia un fet clar: l'elevada variabilitat en la concentració de DMS en escales de temps d'uns pocs dies fins a una setmana. Aquest fet s'evidencia més clarament a la figura (b). Aquesta variabilitat es dona en totes les èpoques de l'any i està associada als canvis en la velocitat del vent. Ayers and Gillet demostren, mitjançant la representació de la concentració de DMS en funció de la ve-

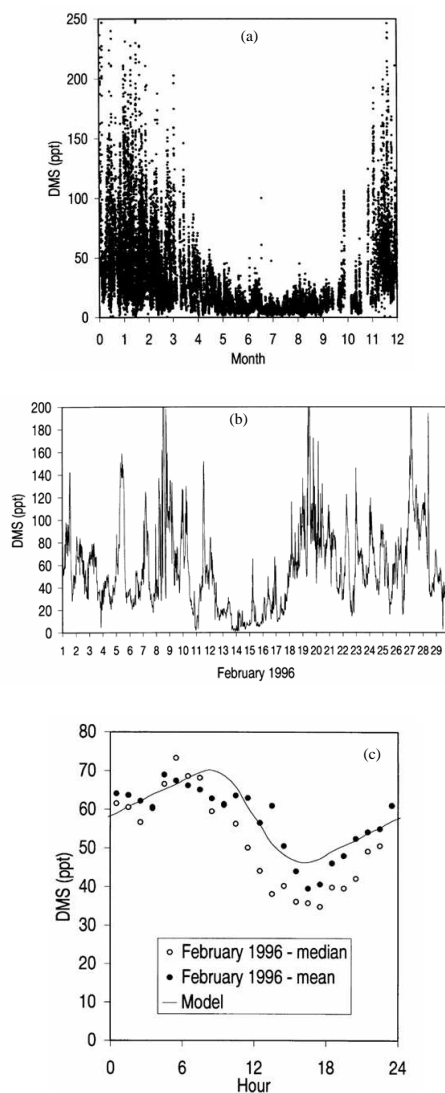


Figura 2.3: *Mixing ratios* (en fracció molar, ppt) de DMS a l'atmosfera a l'illa de Cape Grim. Dades preses entre el novembre de 1988 i el maig de 1996. (a) Escala anual; (b) escala mensual, entre el juliol i l'agost del 1995, (c) cicle diürn en l'estació d'estiu (febrer 1996). [18]

locitat del vent, com aquestes variables són directament proporcionals. Per últim, al mateix gràfic 2.3, a la figura (c) es mostra l'escala diurna on el factor determinant són les reaccions iniciades fotoquímicament que es donen a l'atmosfera en presència de llum solar, essencialment, la reacció de formació de radicals hidroxil, els quals reaccionen amb el DMS, fent disminuir la seva concentració en les hores de màxima radiació. En resum, movent-nos avall

en l'escala de temps, des de les estacions meteorològiques, fins a la escala diurna, la força motriu que influencia la concentració de DMS a l'atmosfera va des de l'activitat biològica, fins a la fotoquímica, passant pels factors meteorològics.

2.3.2 Possibles implicacions en el canvi climàtic global

La influència de les masses de núvols en la radiació atmosfèrica global és una de les principals incerteses existents alhora de predir els canvis climàtics futurs. Tal i com ja s'ha apuntat anteriorment, la química dels compostos de sofre a l'atmosfera sembla estar íntimament lligada al procés de formació de núvols via la producció de partícules que actuen com a nuclis de condensació, els CCN. Aquestes partícules provenen principalment de la condensació d'espècies de sofre en estat d'oxidació +6, que presenten una baixa pressió de vapor, especialment l'àcid sulfúric (H_2SO_4).

La importància del DMS, com a font d'àcid sulfúric, en la formació dels nuclis de condensació, [19] va ser proposada per primera vegada l'any 1987, per Charlson, Lovelock, Andreae i Warren, i es coneguda amb el nom del hipòtesi CLAW (segons les inicials dels quatre autors). [20] Els autors plantegen un hipotètic mecanisme de retro-alimentari (en anglès *feedback*) que involucrava un regulació termostàtica molt activa del clima marí per part del DMS-producció d'algues. Més concretament, assumien que l'escalfament de l'atmosfera i de la superfície dels oceans, degut a la radiació solar i a l'efecte hivernacle, incrementava la producció biològica de DMS i també les emissions a l'atmosfera. Com a resultat d'aquest augment, més nuclis de condensació es formarien, augmentant així l'efecte *albedo* produït per la presència de núvols a l'atmosfera i com a conseqüència, produint un efecte de refredament que contrarrestaria l'escalfament inicial assumit. De ser cert, aquests fets farien disminuir de manera significativa l'escalfament global actual com a conseqüència de l'augment de CO_2 atmosfèric i d'altres gasos amb efecte hivernacle. Donat que un terç de la superfície de la Terra està coberta per estrats de núvols oceànics, els autors van proposar que aquest efecte de les emissions marines de DMS, a través dels estrats de núvols, havia estat exercint un efecte al clima global a l'era pre-industrial, i inclús actualment, controlant el clima sobre les regions marines.

Aquesta hipòtesi ha estat el centre d'intensos debats a la literatura, i inclús actualment, és molt controvertida. Un any després de ser publicada, Schwart [21] va posar-la a prova argumentant que el SO_2 provinent de fons d'emissió antropogèniques també dona lloc a la formació de CCN a l'atmosfera. Segons Schwart, si la hipòtesi CLAW fos certa, l'augment de la concentració de SO_2 atmosfèric a l'hemisferi nord des de l'inici de l'era industrial, hagués donat lloc a canvis en l'efecte *albedo* i la temperatura de la superfície dels oceans al llarg dels últims 100 anys, cosa que les dades recollides fins al moment no mostraven. Schwart va concloure que les emissions

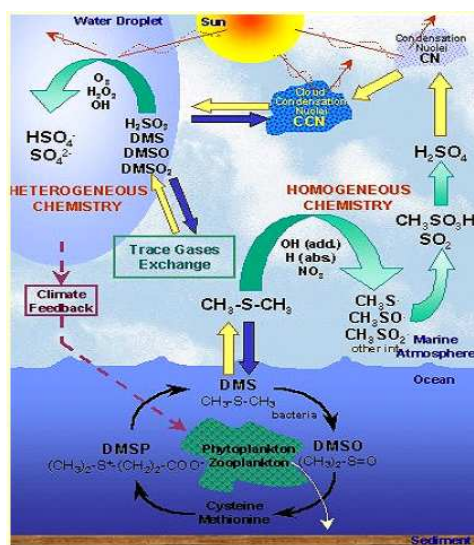


Figura 2.4: Emissió del DMS des dels oceans, la seva oxidació atmosfèrica, i el possible impacte en el clima, a través de la formació de CCNs.

de sofre antropogèniques, i per extensió, les emissions marines de DMS, no tenien un efecte significatiu en l'albedo global.

Després de la publicació de Schwart, diversos autors han posat de manifest que la conclusió de Schwart no pot fer-se encara. Un dels arguments més forts és que la relació entre les emissions de sofre antropogènic i el nombre de CCN s'allunya molt de la linealitat. Només una petita fracció del SO_2 antropogènic, al voltant d'un 6%, contribueix a la formació de noves partícules a l'atmosfera, mentre que la majoria, aproximadament un 50%, és eliminat via processos de deposició seca, principalment sobre els continents. La resta, s'associa a les partícules pre-existents mitjançant els processos d'oxidació que tenen lloc a l'interior dels núvols. [22] D'altra banda, les emissions de DMS des dels oceans representen una font àmpliament distribuïda, i la seva oxidació atmosfèrica pot contribuir de manera significativa a la formació de CCN a les regions marines remotes, on el nombre de CCN pre-existents és baix. Models de l'any 1992 i 1993 [23, 24] suggereixen que el grau d'acoblament entre les emissions de DMS i la formació de CCN depèn molt dels mecanismes a través dels quals l'àcid sulfúric es forma al llarg de l'oxidació del DMS. Els resultats mostren que la producció de nous CCN és negligible si el SO_2 és el principal intermediari en el mecanisme $\text{DMS} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, degut a que les partícules provinents de l'esprai marí és una font molt eficient d'eliminació del SO_2 . Per contra, si el principal intermediari és el SO_3 , el model prediu una significativa producció de CCN.

Les dades obtingudes a la illa de Cape Grim, Tasmània, al llarg dels

anys, són consistents amb el mecanisme proposat a la hipòtesi CLAW. De nou, però, existeixen altres mesures realitzades en gels de l'Antàrtida [25] aparentment en conflicte amb la proposta del DMS com a regulador del clima.

2.3.3 Oxidació atmosfèrica del DMS

El DMS no és per ell sol climatològicament actiu sinó que són el seus productes d'oxidació, principalment l'àcid sulfúric (en forma de $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$) i l'àcid metanosulfònic (MSA), en forma de partícules sub-micromètriques, els que actuen com a nuclis de condensació capaços d'influenciar les propietats dels núvols rellevants pel clima. Així doncs, entendre els processos d'oxidació del DMS és essencial per poder entendre els canvis en la producció de nuclis de condensació en condicions climàtiques alterades. D'altra banda, la dinàmica de la formació de partícules a partir de l'àcid sulfúric i el MSA en fase gas, es també un procés complex que afecta totes les implicacions climàtiques del DMS. La nucleació d'aquests compostos produeix, en un estadi inicial, nuclis no gaire més grans que els agregats moleculars, que han de créixer diversos ordres de magnitud abans de ser suficientment grans com per actuar com a nuclis de condensació. A més, el procés de nucleació per formar noves partícules és energèticament menys favorable que la deposició dels gasos condensables sobre partícules ja existents, de manera que el creixement de les partícules ja formades esdevé la font principal de desaparició del $\text{H}_2\text{SO}_4(g)$ i $\text{MSA}(g)$, i no la formació de noves partícules. Segons això, els nuclis de condensació presents en l'atmosfera marina no s'haurien format *in situ* via l'oxidació del DMS, sinó que alguns nuclis pre-existents, procedents de la troposfera lliure, actuarien com a iniciadors del procés de generació dels nuclis de condensació. I encara més complexitat s'afegeix a tot aquest mecanisme si tenim en compte que les interaccions entre els nuclis de condensació (CCN) i els núvols és un procés mutu, de manera que ambdues espècies s'alteren una a l'altra.

En aquest punt voldríem destacar els fets que contribueixen a l'existència, encara avui, de considerables punts d'incertesa sobre els mecanismes exactes que regulen l'oxidació del DMS a l'atmosfera, la formació de nuclis de condensació, i la interacció d'aquests nuclis amb els núvols, tenint en compte la gran variabilitat de condicions atmosfèriques que es donen des de l'equador fins als pols, passant per zones de latitud mitjanes. El punt clau en tot aquesta confusió és conèixer de manera quantitativa els processos d'oxidació del DMS així com els processos de formació dels CCN i la seva posterior evolució.

Diversos articles de revisió s'han publicat al llarg dels anys intentant dibuixar l'arbre global dels processos d'oxidació del DMS a l'atmosfera; el més recent, a l'any 2006, publicat per Barnes, Hjorth i Mihalopoulos [26]. En aquest article, els autors fan un recull de la majoria d'estudis fets fins al

moment relacionats amb el DMS. Per tal d'abreviar, divideixen els treballs publicats en anteriors al 1997 i posteriors. Les revisions publicades amb anterioritat a l'any 1997, que inclouen els treballs de Atkinson i Carter l'any 1987, [27] Atkinson [28] i Plane [29] dos anys més tard, Tyndall i Ravishankara al 1991, [30] Atkinson de nou l'any 1994, [31] i Berresheim, Wine i Davis [12] el 1995 només són citades. Donats els canvis que s'han anat produint amb els anys, nosaltres també ens concentrarem en els últims reculls.

Productes observats de la reacció DMS + OH

Tot i la gran quantitat d'esforços realitzats al llarg dels anys per intentar entendre el mecanisme d'oxidació del DMS a l'atmosfera, encara hi ha molts aspectes d'aquest que no estan clars. La generació o no d'un producte final, així com el seu rendiment, depèn de les diferents espècies intermèdies que es van formant, per a les quals existeixen molts possibles camins de reacció, i la importància d'aquests pot variar en funció de les condicions atmosfèriques. La majoria d'informació sobre els productes s'ha obtingut gràcies tant a experiments al laboratori com a experiments de camp.

A partir dels experiments de camp, les dades disponibles proposen com a principals productes d'oxidació del DMS el diòxid de sofre (SO_2), l'àcid sulfúric (H_2SO_4), el dimetilsulfòxid (CH_3SOCH_3 , DMSO), la dimetilsulfona ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$, DMSO₂), i l'àcid metanosulfònic ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA). [12, 32–44] Alguns d'aquests productes passen a formar part de fases condensades; així, mesures addicionals en aquesta fase proposen també com a productes el metanosulfonat (CH_3SO_3^- , MS) i els nss-SO_4^{2-} , les corresponents formes desprotonades del MSA i el H_2SO_4 , respectivament. [45–48] Mesures en els gels permanents també proporcionen informació sobre aquests ions.

La majoria d'informació obtinguda a partir de treballs al laboratori prové d'experiments de cambra, i més específicament, de reactors fotoquímics. Els productes observats en l'oxidació del DMS són: SO_2 , MSA, DMSO, DMSO₂, i el peroxinitrat $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OONO}_2$. [49–55] La presència de àcid metanosulfínic ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$, MSIA) ha estat objecte de discrepàncies entre diferents grups, [51, 54, 56] tot i que els darrers treballs estan d'acord en què el MSIA constitueix un altre producte d'oxidació del DMS important. D'altres espècies proposades com a productes a partir d'experiments al laboratori són el sulfur de carbonil (COS), i el formiat de tiometil (CH_3SCHO , MTF). [52, 54, 57, 58]

Tot i la concordança pel què fa a la presència d'aquestes espècies en experiments al laboratori, els rendiments obtinguts en els diferents estudis varien molt. Una de les causes proposades per explicar aquestes diferències és la influència en el mecanisme de les diferents reaccions amb la concentració de NO_x presents en el medi de reacció. Així, la majoria d'experiments de cambra s'han portat a terme a concentracions de NO_x elevades, i força

diferents entre elles, mentre que les condicions a l'atmosfera són, en general, de concentracions de NO_x molt més petites.

El principal punt d'acord entre els diferents tipus d'estudis experimentals realitzats és el SO_2 com a producte majoritari de l'oxidació del DMS. La principal via de desaparició d'aquest SO_2 format *in situ*, a part de la reacció amb els radicals hidroxil per formar $\text{H}_2\text{SO}_4(g)$, és el seu pas a la fase condensada per formar així $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$.

Mecanisme de l'oxidació del DMS iniciada per OH

A la figura 2.5 es mostra l'última proposta [26] pel què fa al mecanisme d'oxidació del DMS a l'atmosfera per reacció amb el radical hidroxil.

En aquest esquema es poden veure moltes més vies oxidatives que les que han estat estudiades en aquest treball de tesi. Per tant, amb l'objectiu de mostrar de manera més clara les reaccions que han estat l'objectiu d'estudi d'aquesta tesi, ja s'ha presentat a la figura 1.1 un esquema molt més simplificat. En aquest esquema es poden veure de manera molt clara els dos principals camins que pot seguir l'oxidació atmosfèrica del DMS iniciada per reacció amb el radical hidroxil.

La reacció entre el DMS i el radical OH s'inicia mitjançant dues possibles rutes: l'OH es pot addicionar al DMS, formant un intermedi (l'adducte DMS-OH), o bé pot produir-se la reacció d'abstracció d'un dels hidrogens dels grups metil per formar aigua i el radical CH_3SCH_2 . Es defineixen aquí doncs, les dues vies principals de reacció: el camí d'addició i el d'abstracció, que acabaran confluint en la formació de SO_2 .

Camí d'addició. L'adducte $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ té un temps de vida molt curt, però suficient com perquè s'hagi pogut detectar al laboratori. En presència d'oxigen, però, reacciona ràpidament amb aquest per formar, principalment, DMSO. El DMSO reacciona també amb l'OH, formant majoritàriament, el MSIA. També es proposa com a subproducte de la reacció $\text{DMSO} + \text{OH}$, i en presència d'oxigen, la formació de DMSO_2 . L'àcid metanosulfínic format també s'oxida per reacció amb l'OH generant CH_3SO_2 com a espècie majoritària. Aquest radical pot descomposar per finalment donar lloc a la formació del SO_2 .

Camí d'abstracció. L'evolució del radical CH_3SCH_2 és similar a la que segueix qualsevol radical metil a l'atmosfera; és a dir, addició d'oxigen per formar un radical peroxil, posterior pèrdua d'un àtom d'oxigen i trencament d'un dels enllaços C-S per acabar formant el radical CH_3S . Així, l'addició d'oxigen genera l'espècie $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$, que per reacció amb NO condueix a la formació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$. Aquest radical pot descomposar i donar lloc a la formació del radical CH_3S . Aquest radical CH_3S continua la cadena oxidativa conduint també a la formació de més SO_2 .

Cadascún dels diferents camins seran analitzats posteriorment amb més detall, en els diferents estudis de cadascuna de les vies portats a terme en aquesta tesi i que constitueixen els diferents capítols.

Pel què fa a l'evolució del SO₂, aquestes reaccions no han estat estudiades dins aquesta tesi, tant per la limitació temporal en el desenvolupament d'aquesta com també degut a la complexitat de les reaccions involucrades ja que moltes d'elles impliquen equilibris de fase (gas - líquid), agregació de partícules, etc.

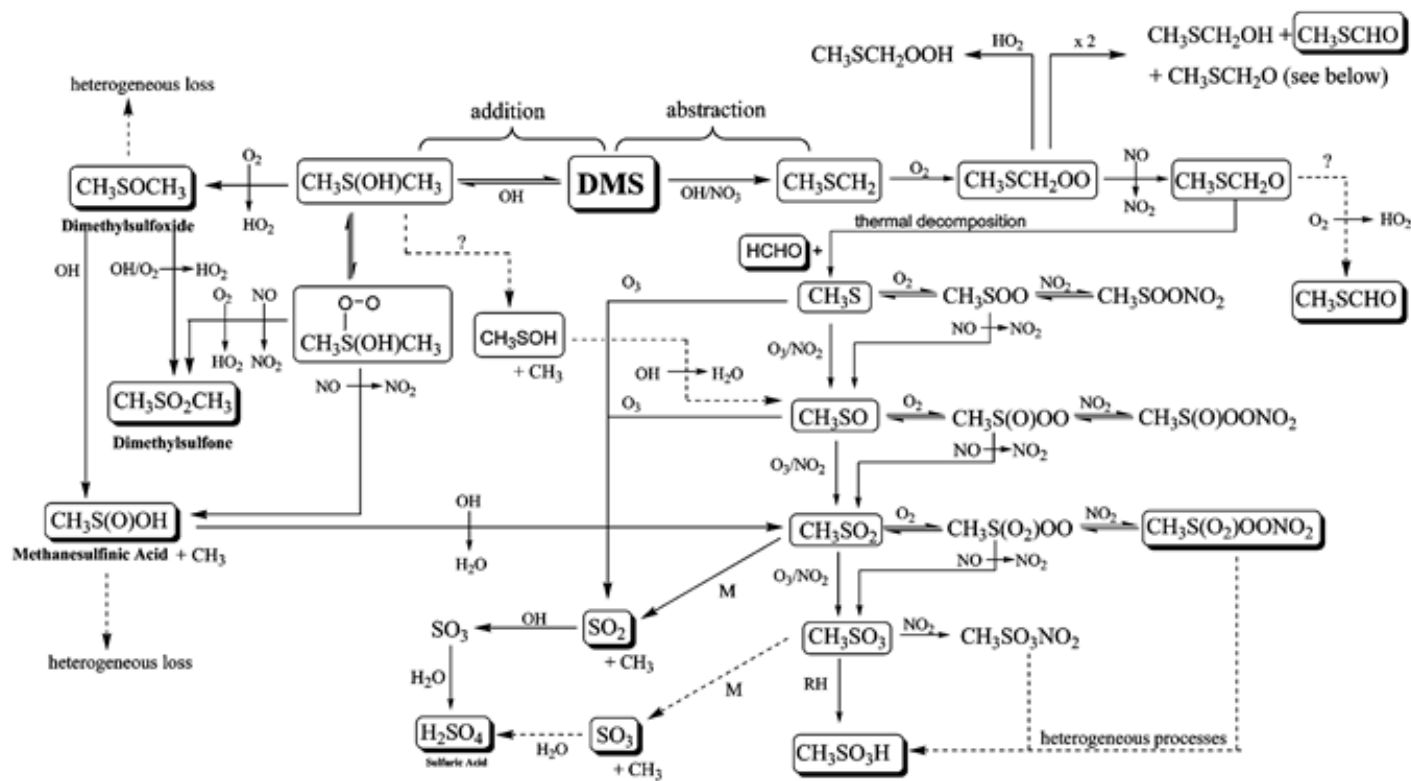


Figura 2.5: Esquema **simplificat** de l'oxidació del DMS iniciada pel radical hidroxil (OH). [26]

Capítol 3

La Química Teòrica

La Química Teòrica és el camp de la química on els mètodes matemàtics es combinen amb les lleis més fonamentals de la física per poder estudiar processos químics. Algunes de les propietats que poden ser caracteritzades mitjançant la química teòrica són, per exemple, la disposició geomètrica dels nuclis que formen molècules estables, les seves energies relatives i propietats (com el moment dipolar, la polaritzabilitat, etc.) i les dependències temporals d'aquestes. Els sistemes que poden ser resolts exactament, sense fer servir cap aproximació, són els formats per una o dues partícules. A partir d'aquí, i mitjançant la utilització d'un elevat nombre de complexes operacions matemàtiques i simplificacions, es poden resoldre sistemes més grans a un determinat grau d'exactitud.

Amb el desenvolupament al llarg de les últimes dècades dels ordinadors, ha sorgit una nova branca de la química, coneguda amb el nom de Química Computacional, on l'ordinador s'utilitza com una eina "experimental". L'objectiu de la química computacional és obtenir resultats rellevants en problemes químics mitjançant càlculs numèrics fets amb ordinadors, però no desenvolupar nous mètodes teòrics. Evidentment, hi ha una interconnexió entre la química teòrica i la computacional: d'una banda, el desenvolupament de nous models teòrics permet l'estudi de més problemes químics; de l'altra, els resultats obtinguts a partir dels càlculs poden revelar limitacions del mètode suggerint així noves millores.

Les molècules estan formades per més d'un nucli i, en general, diversos electrons. La funció d'ona associada a una molècula depèn de les posicions nuclears i electròniques alhora. La resolució de l'equació de Schrödinger ens permet conèixer les característiques del sistema. El problema està en què la resolució exacta d'aquesta equació només és possible per un sistema amb dues partícules. Per exemple, la molècula de H_2^+ , formada per tres partícules, ja no té solució exacta. Serà necessari, doncs, introduir aproximacions per aconseguir resoldre problemes d'interès químic.

3.1 Aproximació de Born-Oppenheimer

En l'estudi dels sistemes químics, hem de tenir en compte que els electrons que conformen els diferents nuclis són partícules amb un comportament dual entre ona i partícula, de manera que s'han de descriure en termes de la funció d'ona. Així, la teoria que utilitzarem és la Mecànica Quàntica. L'equació de la mecànica quàntica que descriu el comportament dels sistemes és l'equació de Schrödinger dependent del temps:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (3.1)$$

Per a un sistema general amb N partícules, l'operador Hamiltonià conté termes d'energia cinètica i potencial per a totes elles.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (3.2)$$

Si considerem que \hat{H} no depèn del temps obtenim l'equació de Schrödinger independent del temps, la resolució de la qual ens proporciona l'energia del sistema en el corresponent estat estacionari.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

Aquesta equació no es pot resoldre de manera exacta per a una molècula degut als termes d'acoblament entre les coordenades nuclears i electròniques, a través de l'operador \hat{V}_{ne} .

L'aproximació de Born-Oppenheimer permet resoldre l'equació de Schrödinger en dues etapes, i expressar la funció d'ona com a producte d'una funció d'ona electrònica, Ψ_e , i una nuclear, Ψ_n .

$$\Psi(\vec{R}; \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.4)$$

on \vec{R} són les coordenades nuclears i \vec{r} les electròniques.

Aquesta aproximació es basa en la gran diferència de massa entre els electrons i els nuclis. Els nuclis, amb una massa molt més elevada, es mouen molt més lentament que els electrons. L'aproximació de Born-Oppenheimer assumeix que aquests dos moviments estan desacoblats: quan el sistema canvia la seva configuració nuclear, els electrons s'adapten ràpidament a la nova situació. S'aconsegueix així separar els dos moviments moleculars en dues equacions. En primer lloc, l'equació de Schrödinger electrònica:

$$\hat{H}_e \Psi_i^e(\vec{R}; \vec{r}) = E_i(\vec{R}) \Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.5)$$

on \hat{H}_e agrupa tots els termes de l'equació 3.2 excepte l'energia cinètica i nuclear dels nuclis, \hat{T}_N i \hat{V}_{nn} , respectivament. $E_i(\vec{R})$ és el valor propi del Hamiltonià electrònic, a una configuració nuclear \vec{R} determinada. El terme de repulsió internuclear \hat{V}_{nn} , és un terme constant per a cada configuració nuclear.

Es defineix l'energia potencial, $U_i(\vec{R})$ com la suma de l'energia de repulsió, V_{nn} , i l'energia electrònica, $E_i(\vec{R})$. De la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica per a cadascuna de les possibles configuracions nuclears, i sumar-li després l'energia de repulsió internuclear, s'obté la superfície d'energia potencial, en anglès *Potential Energy Surface* (PES), que és el concepte fonamental que s'anirà utilitzant reiteradament al llarg d'aquesta tesi, i en general, en qualsevol estudi teòric. Els nuclis es mouen, doncs, sobre una superfície d'energia potencial, $U(\vec{R})$.

D'altra banda s'obté l'equació de Schrödinger nuclear, on $U_i(\vec{R})$ actúa com l'energia potencial en aquesta equació.

$$\left[\hat{T}_N + U_i(\vec{R}) \right] \Psi_i^n(\vec{R}) = E_i \Psi_i^n(\vec{R}) \quad (3.6)$$

Si es pogués resoldre de manera exacta l'equació de Schrödinger independent del temps, s'obtindria el valor exacte de l'energia per a cadascun dels estats estacionaris del sistema. És important destacar que, en aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer estem negligint l'acoblament electrònucli. A més, hem suposat que l'operador \hat{T}_N no actúa sobre la funció d'ona electrònica, $\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R})$; però, com es pot veure, la funció d'ona electrònica depèn de les coordenades nuclears de manera paramètrica. Aquesta aproximació rep el nom d'aproximació adiabàtica i es compleix sempre que la diferència energètica entre dos estats electrònics sigui elevada. En zones de la superfície d'energia potencial on dos estats electrònics estiguin molt propers l'aproximació adiabàtica deixarà de ser vàlida. [59, 60]

Hem aconseguit doncs, separar el nostre problema en dues etapes. D'una banda, caldrà resoldre l'equació de Schrödinger electrònica per a "totes" les configuracions nuclears possibles, obtenint així la superfície d'energia potencial. Posteriorment, i en una segona etapa, s'hauria de resoldre l'equació de Schrödinger nuclear, la qual ens permetria veure com es mouen els nuclis en el potencial creat pels electrons.

Els mètodes per resoldre l'equació de Schrödinger electrònica es coneixen com a mètodes electrònics, o càlculs d'estructura electrònica. L'apartat 3.3 d'aquesta tesi està dedicat a la descripció d'aquests mètodes, centrant-nos en els més emprats en aquest treball. La caracterització completa de la superfície

d'energia potencial suposaria la resolució de l'equació de Schrödinger per a cadascuna de les possibles configuracions nuclears. Per a un sistema de N nuclis, i separant les tres coordenades de translació i les tres de rotació, obtenim un total de $3N - 6$ coordenades. Per exemple, pel nostre sistema en estudi, $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH}$, on $N = 11$, la PES tindria un total de 27 dimensions, una per a cadascuna de les coordenades. Si volguéssim obtenir 10 valors diferents per a cadascuna de les coordenades, hauríem de resoldre la funció d'ona electrònica 10^{27} vegades. La caracterització completa de la PES resulta doncs, totalment fora de l'abast (amb els ordinadors actuals). Haurem de restringir l'àrea de la PES a caracteritzar a aquella que sigui rellevant en el nostre estudi.

D'altra banda, per poder estudiar el moviment dels nuclis, utilitzarem una aproximació estadística, per tal d'evitar resoldre l'equació de Schrödinger nuclear. Aquesta aproximació es coneix amb el nom de Teoria de l'Estat de Transició, i l'apartat 3.4 de la present introducció es centra en la descripció d'aquesta aproximació estadística al moviment nuclear.

3.2 Superfícies d'Energia Potencial

No podem oblidar que el nostre objectiu com a químics és conèixer, entendre i fins i tot, arribar a predir la reactivitat química. Per poder assolir el nostre objectiu, hem de conèixer quins són els camins que enllacen els punts de partida i arribada de la nostra reacció química. Per a això, necessitem informació sobre el camí o camins pels quals "viatgen" els nostres compostos químics de partida. Aquest estudi es basa en el concepte de hipersuperfície d'energia potencial, que seria el mapa comú sobre el que situem les nostres molècules. Aquest concepte es deriva directament de l'aproximació de Born-Oppenheimer, explicada al punt anterior.

El principal problema per obtenir la hipersuperfície d'energia potencial prové del gran nombre de dimensions d'aquesta. En coordenades cartesianes, la dimensió d'un sistema de N àtoms és $3N$. La utilització de coordenades internes permet eliminar les translacions i rotacions globals del sistema. En tot cas, aquest fet només redueix el nombre total de dimensions fins a $3N - 6$ (o $3N - 5$ per molècules lineals). Aquesta elevada dimensionalitat implica que per caracteritzar la hipersuperfície caldria un nombre molt gran de càlculs electrònics. L'alternativa a la caracterització completa de cadascun dels graus de llibertat del sistema és utilitzar estratègies que permetin disminuir el nombre de càlculs, limitant-nos a analitzar les zones de més interès químic de la superfície. El problema passa a ser esbrinar les zones de la superfície a analitzar.

Cal realitzar algunes definicions matemàtiques per poder realitzar l'anàlisi topològic de la hipersuperfície N -dimensional:

- **Gradient d'energia potencial**, \vec{g} : es defineix com el vector que

conté com a elements g_i les primeres derivades de l'energia potencial respecte cadascuna de les coordenades:

$$g_i = \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, 3N \quad (3.7)$$

- **Hessiana, o matriu de derivades segones, \mathbf{H} :** és la matriu formada per les segones derivades de l'energia respecte dues coordenades; els seus elements venen donats per:

$$\mathbf{H}_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad i = 1, \dots, 3N \quad (3.8)$$

- **Punts estacionaris sobre la hipersuperfície d'energia potencial:** es defineixen com els punts on les primeres derivades de l'energia, respecte totes les coordenades, són nul·les; és a dir, punts de gradient nul. El punts estacionaris es subdivideixen en: *a. mínims*, que són punts estacionaris on la matriu diagonalitzada de derivades segones de l'energia conté tots els valors propis positius (excepte els sis corresponents a les tres translacions i les tres rotacions, que són zero); i *b. punts de sella*, anàlegs als mínims, però amb un únic valor propi negatiu a la matriu Hessiana

L'anàlisi de les superfícies d'energia potencial s'acostuma a portar a terme de manera seqüencial, seguint passos consecutius que van des de la cerca dels diferents punts estacionaris i la seva caracterització, fins al càlcul dels diferents camins que poden descriure la reacció en estudi. Tot i que aquesta acostuma a ser l'estratègia general, existeixen d'altres metodologies que segueixen una estratègia diferent en l'exploració de la superfície. Aquestes metodologies es coneixen com a *chain-of-states* i s'explicaran més àmpliament en el capítol 8 d'aquesta tesi, donat que s'ha fet un treball de desenvolupament, programació i aplicació sobre un d'aquests mètodes. A continuació es descriuen amb detall diferents algorismes de cerca de punts estacionaris.

3.2.1 Tècniques d'Optimització

Optimització és un terme general que s'utilitza per designar la cerca de punts estacionaris d'una funció. Donat que de la nostra funció, que és la hipersuperfície d'energia potencial, no coneixem la seva expressió analítica, els mètodes utilitzats per a la minimització seran mètodes numèrics. S'han descrit molts mètodes diferents per a l'optimització de funcions; tots ells tenen

dos punts en comú. D'una banda, cal definir un criteri de convergència, és a dir, un valor per sota del qual s'assumirà que el punt és ja un punt estacionari; de l'altra, la definició de la longitud del pas d'optimització. Aquestes dues definicions no són úniques, i cada mètode adopta els seus propis criteris.

A continuació s'exposaran els mètodes utilitzats en aquesta tesi, que d'altra banda, també són els més representatius del conjunt global.

Mètode de la màxima baixada o algorisme *steepest descent*

La base d'aquest mètode resideix en el fet que el vector gradient marca la direcció de màxim augment de la funció, de manera que en la direcció oposada, trobem la direcció de màxima baixada. Per tant, aquest mètode només requereix informació sobre la primera derivada de l'energia.

El desplaçament de la geometria a la iteració k s'obté a partir del gradient de la geometria actual, \vec{g}_k

$$\Delta\vec{q}_k = -\alpha_k \frac{\vec{g}_k}{|\vec{g}_k|} \quad (3.9)$$

on α_k és la longitud del pas, que es pot determinar per diferents mètodes.

Mètode Newton-Raphson

Un mètode més robust de cerca de punts estacionaris és el de Newton-Raphson. Aquest es basa en realitzar una aproximació quadràtica de la superfície d'energia potencial al voltant del punt estacionari, i imposar que el gradient en aquest punt sigui nul ($\vec{g}_k = 0$). Així, obtenim l'equació de Newton-Raphson, que prediu el desplaçament a seguir fins a arribar el punt estacionari:

$$\Delta\vec{q}_k = -\mathbf{H}_k^{-1}\vec{g}_k \quad (3.10)$$

on \vec{g}_k és el gradient (o vector de primeres derivades) al punt \vec{q}_k , i \mathbf{H}_k és la matriu Hessiana (o de segones derivades) de la mateixa geometria. Donat que la hipersuperfície d'energia potencial no és realment quadràtica, es requereix un procés iteratiu per tal d'arribar al punt estacionari. Així, la matriu Hessiana s'ha de calcular a cada pas.

Tenint en compte l'elevat cost computacional de la Hessiana, una variació del mètode Newton-Raphson és la família de mètodes quasi-Newtonians, on s'evita el càlcul de la matriu de derivades segones a cada pas de l'optimització. Aquests mètodes actualitzen la Hessiana al llarg de l'optimització a través d'una matriu Hessiana aproximada (o directament la seva inversa), la qual s'obté utilitzant informació prèviament calculada (gradients i vectors

desplaçament d'iteracions prèvies). Alguns dels algorismes més emprats en l'actualització de matrius Hessianes als mètodes quasi-Newtonians són: el mètode de Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno (BFGS), [61–64] o el de Davidson-Fletcher-Powell (DFP). [65]

Cerca de punts de sella

La caracterització de mínims és un procediment relativament senzill. En canvi, la localització de punts de sella, o estats de transició, és molt més complexa.

Podem afirmar que NO hi ha cap mètode general que asseguri la convergència fins al punt de sella. És per això que s'han proposat diverses estratègies, que, en general, es poden dividir en dues categories: *a.* les que es basen únicament en informació local, i *b.* les que utilitzen la interpolació entre dos mínims.

El capítol 8 d'aquesta tesi correspon a un treball realitzat sobre un d'aquests mètodes (el mètode *Nudged Elastic Band*) i en aquell punt s'exposaran més àmpliament les característiques dels diferents mètodes, així com una comparació entre ells.

3.2.2 Sistemes de coordenades

És important remarcar la influència que la tria del sistema de coordenades pot tenir en l'eficiència del procés de minimització. És per això que existeixen diferents sistemes de coordenades, uns més adequats que els altres en funció del problema a resoldre. A continuació s'esmentaran, de manera molt breu, els sistemes de coordenades més utilitzats i les seves principals característiques.

Les **coordenades cartesianes** són molt fàcils de definir i s'utilitzen en el càlcul de l'energia i les seves derivades. En canvi, la superfície d'energia potencial presenta força acoblaments entre coordenades quan aquesta s'expressa en coordenades cartesianes.

D'altra banda, les **coordenades internes** (distàncies d'enllaç, angles i angles de torsió) són més adequades per a descriure el comportament de les molècules, ja que expressen la connectivitat de les seves estructures químiques. És per això que existeixen molt menys acoblaments entre aquestes coordenades, en comparació amb les cartesianes. Per a descriure una estructura química de manera exacta es requereixen $3N-6$ coordenades internes (o $3N-5$ si la molècula és lineal), on N és el nombre d'àtoms de la molècula. La representació d'una molècula a través de la seva *Z-matrix* és un sistema de coordenades internes no-redundants. Malgrat això, disposem de més coordenades internes, la inclusió de les quals pot ser útil en determinats tipus de càlculs; aquest conjunt "ampliat" de coordenades internes rep el nom de **coordenades internes redundants**.

Els camins de reacció que es presentaran en aquest treball de tesi han estat calculats utilitzant un sistema de **coordenades cartesianes escalades per la massa**. Així, les diferents coordenades cartesianes per a cadascun dels àtoms queden multiplicades pel factor $(m_i/\mu)^{1/2}$, on m_i és la massa de l'àtom i i μ és la massa reduïda de la molècula. La principal característica d'aquest sistema de coordenades és que el càlcul de magnituds relacionades amb la teoria variacional de l'estat de transició, com les funcions de partició vibracionals i sobretot la probabilitat de túnel, es simplifica molt, i és per això que són utilitzades en el context del càlcul de camins de reacció. [66]

3.2.3 Camins de reacció

En fase gas, resulta relativament senzill definir el camí de mínima energia, en anglès *Minimum Energy Path* (MEP), com el camí que connecta dos punts estacionaris a través de la vall de mínima energia. [67–73] És important destacar que aquest camí de mínima energia depèn de les coordenades en què expressem el sistema. Així, es defineix la coordenada intrínseca de reacció, en anglès *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC), [74] com el camí de mínima energia expressat en coordenades cartesianes ponderades per la massa. Per poder trobar aquest camí existeixen diferents metodologies [75], totes elles basades en la resolució del camí de màxima baixada definit segons l'equació següent:

$$\frac{d\vec{x}(s)}{ds} = -\frac{\vec{g}(s)}{|\vec{g}(s)|} \quad (3.11)$$

on s denota la distància al llarg del MEP. Com a conveni, el punt de sella es situa a $s = 0$, i les regions de reactius i productes corresponen a valors de $s < 0$ i $s > 0$, respectivament.

Mètode de la Coordenada Distingida: DCP

El càlcul d'aquest camí consisteix en triar un grau de llibertat intern del sistema, fixar-lo a diferents valors, i per a cadascun d'ells optimitzar la resta de graus de llibertat del sistema. El grau de llibertat escollit és el que rep el nom de coordenada distingida. En general, aquest mètode es fa servir com a primera aproximació per a la localització de punts de sella.

En aquesta tesi, també s'ha utilitzat com a camí de reacció per a aquelles superfícies sense punt de sella. La no existència d'un punt de sella al llarg del camí no vol dir que la reacció no presenti un estat de transició. En aquest cas, la DCP ens permet obtenir la informació necessària per tal d'avaluar les funcions de partició, i així el perfil d'energia lliure de Gibbs, localitzar l'estat de transició variacional, i calcular finalment, la constant de velocitat variacional. Tota aquesta metodologia s'explicarà més endavant, al punt 3.4.

3.2.4 Superfícies a dos nivells

La caracterització de la superfície d'energia potencial, tal i com s'ha descrit fins ara, comporta l'optimització de geometries, tant per punts estacionaris com no-estacionaris al llarg del camí de reacció. Això implica el càlcul de derivades de l'energia, tant primeres (vector gradient), com segones (matriu Hessiana) respecte cadascuna de les coordenades dels àtoms que formen el nostre sistema. Els requeriments computacionals per obtenir aquestes magnituds poden arribar a ser molt elevats, esdevenint impossibles amb determinades metodologies de càlcul electrònic. D'altra banda, donat que el nostre objectiu inicial és obtenir dades cinètiques, mitjançant el càlcul de les constants de velocitat, el valor energètic de la barrera de reacció s'ha de conèixer de manera molt precisa.

Per tal d'arribar a una situació de compromís entre la qualitat dels càlculs i el cost computacional d'aquests, s'han dissenyat estratègies a dos nivells, o *dual level*. En aquestes, es calcula la superfície d'energia potencial a dos nivells de càlcul electrònic diferent. El primer, el mètode “barat” o *low-level* (LL) ens permet obtenir totes les magnituds necessàries per a la caracterització del sistema: geometries, energies, gradients, etc. Amb el segon nivell, o mètode *high-level* (HL), amb un cost computacional clarament superior, només caracteritzem el nostre sistema a nivell energètic, realitzant càlculs puntuals de l'energia sobre les geometries prèviament optimitzades.

És per aquest motiu que al punt següent es presentaran els mètodes de càlcul d'estructura electrònica seguint aquest esquema. En primer lloc, els mètodes LL, i a continuació, els HL.

3.3 Mètodes electrònics

Gràcies a l'aplicació de l'aproximació de Born-Oppenheimer, podem considerar la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica. Aquesta només es pot resoldre de manera exacta per a una molècula monoelectrònica. En general, cal recórrer a aproximacions per tal d'incloure el terme d'interacció electró-electró (V_{ee}). L'estudi de les diferents aproximacions per tal de resoldre l'equació de Schrödinger electrònica ha estat un dels principals camps d'interès dels químics teòrics al llarg de tot el segle XX. [76–82] El Premi Nobel de Química de l'any 1998 va ser otorgat a Walter Kohn, pel desenvolupament de la teoria DFT moderna, i a John Pople, per la seva contribució als mètodes d'estructura electrònica basats en la funció d'ona, cosa que reflexa l'intens esforç fet per la comunitat científica en el tractament del problema electrònic.

En general, la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica es basa en considerar el sistema com un conjunt de sub-sistemes independents, els quals es poden resoldre, i afegir, *a posteriori* els termes de correlació. Així, el mètode de Hartree-Fock, base per a la resta de mètodes d'estructura elec-

trònica o mètodes *ab initio*, permet la resolució de sistemes reals mitjançant l'aproximació de petits sistemes monoelèctrics que no interactuen entre ells (a nivell de funció d'ona). Aquesta metodologia, però, no inclou la correlació electrònica, de manera que al llarg dels anys s'han anat desenvolupant diferents metodologies per tal d'incorporar-la. Aquest conjunt de mètodes rep el nom de mètodes post-Hartree-Fock. Alguns dels més coneguts són els mètodes pertorbacionals, o Møller-Plesset, la Interacció de Configuracions, etc.

Per últim, als anys 70, una nova filosofia, que, tot i mantenir força semblances pel què fa a la resolució amb el mètode de Hartree-Fock, la densitat electrònica ocupa el paper central, al lloc de la funció d'ona. A continuació es farà un repàs de la majoria d'aquests mètodes, fent un especial èmfasi en els més emprats en aquest treball de tesi.

3.3.1 Precedents fins a la situació actual: de HF als DFT

El hamiltonià electrònic d'un sistema format per M nuclis i N electrons es pot expressar (en unitats atòmiques) com:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{nn} \quad (3.12)$$

on $\hat{h}(i)$ és el hamiltonià monoelèctric corresponent a l'electró i :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (3.13)$$

A partir d'ara, farem servir \hat{H} per referir-nos al Hamiltonià electrònic (definit segons l'equació 3.5).

L'operador d'energia potencial de repulsió internuclear, \hat{V}_{nn} , en el context de l'aproximació de Born-Oppenheimer, és un terme constant que s'afegeix a l'energia electrònica al final del càlcul, obtenint així l'energia total del sistema en l'aproximació de nuclis fixes. Aquest operador és de la forma:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.14)$$

Fock va proposar la utilització d'un producte antisimetritzat de N funcions d'ona monoelèctriques com a aproximació a la funció d'ona per a un sistema amb N electrons. Aquest producte es coneix com el determinant de Slater, que en la seva forma abreviada s'escriu com:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)| \quad (3.15)$$

on les funcions monoelectròniques $\chi_i(i)$ s'anomenen spin-orbitals, i estan formats per una part espacial i una de les dues funcions de spin, α o β . Com a resultat d'aplicar l'operador hamiltonià sobre aquesta funció d'ona, i imposar la restricció de què els diferents spin-orbitals siguin ortogonals, l'energia associada al determinant de Slater és:

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.16)$$

on:

$$h_{aa} = \langle \chi_a(1) | \hat{h}(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (3.17)$$

$$J_{ab} = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) \right\rangle \quad (3.18)$$

$$K_{ab} = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2)\chi_b(1) \right\rangle \quad (3.19)$$

Així, cada electró contribueix amb una integral monoelectrònica, h_{aa} , i per cada parella d'electrons apareixen una integral de Coulomb i una de bescanvi, J_{ab} i K_{ab} , respectivament. Aquestes integrals depenen dels spin-orbitals utilitzats a l'equació 3.15 per construir el determinant d'Slater associat a la funció d'ona del sistema. Ara el problema és determinar quins són els millors spin-orbitals, és a dir, aquells que portaran a la mínima energia. Per aconseguir això, hem de minimitzar l'energia de l'equació 3.16 respecte els spin-orbitals χ_i .

Segons el mètode variacional, l'energia associada al determinant d'Slater normalitzat $\Psi(1, 2, \dots, N)$ ve determinada per:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.20)$$

on la forma de l'operador hamiltonià, \hat{H} , ja s'ha definit anteriorment.

L'equació 3.20 indica que l'energia depèn de la funció de prova Ψ ; és a dir, E és un funcional de Ψ i es representa com $E[\Psi]$. Es tracta doncs, de trobar els millors spin-orbitals, χ_i , que minimitzen l'energia del sistema, els quals han estat sotmesos a la restricció de ser ortonormals:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.21)$$

Aquesta resolució es porta a terme mitjançant el mètode dels multiplicadors de Lagrange. És convenient, al llarg del procés de resolució, definir l'operador de Fock monoelèctric, $\hat{f}(1)$:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{i=1}^N \left(\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \quad (3.22)$$

Aquest operador inclou els termes continguts en el hamiltonià monoelèctric $\hat{h}(1)$, a més de la repulsió mitja amb la resta d'electrons a través dels operadors $\hat{J}_i(1)$ i $\hat{K}_i(1)$. Tenint en compte les propietats de l'operador i dels spin-orbitals, χ_i , s'acaba obtenint un conjunt d'equacions, que rep el nom d'equacions de Hartree-Fock, i que tenen la forma d'un conjunt d'equacions de valors propis, on els multiplicadors de Lagrange, ϵ_i , tenen la interpretació física de les energies dels orbitals.

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.23)$$

Ara bé, s'ha de tenir en compte que els spin-orbitals, χ_i , que són les solucions d'aquestes equacions, estan inclosos alhora en l'operador de Fock de manera que el conjunt d'equacions s'ha de resoldre de manera autoconsistent, començant amb uns spin-orbitals inicials. S'arriba a la autoconsistència quan aquest procés iteratiu convergeix, i s'han obtingut uns spin-orbitals que són consistents amb el potencial creat per ells mateixos. La tècnica numèrica emprada amb aquesta finalitat rep el nom de mètode del camp autoconsistent, en anglès *Self Consistent Field* (SCF).

Conjunts de funcions de base

Tal i com s'acaba de descriure el mètode de Hartree-Fock (o SCF), la seva resolució només seria possible per a sistemes molt petits. Per tal de què el mètode sigui aplicable a sistemes més grans, cal introduir una nova aproximació. L'any 1951, Roothaan i Hall van proposar expressar els orbitals moleculars com a combinació lineal d'un conjunt de funcions de base, que reben el nom d'orbitals atòmics (ja que normalment es troben centrades sobre els àtoms). Així, l'orbital molecular ψ_i es pot escriure com a combinació lineal d'un conjunt de K funcions de base ϕ_ν :

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (3.24)$$

Substituint els spin-orbitals de l'equació 3.23 per l'orbital molecular ψ_i , s'arriba a un nou sistema d'equacions conegut com a equacions de Roothaan-Hall:

$$\sum_{\nu=1}^K [F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}] c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, K \quad (3.25)$$

on $F_{\mu\nu}$ correspon als elements de la matriu que representa l'operador \hat{f} en la base ϕ_{ν} , i $S_{\mu\nu}$ correspon a les integritals de recobriment entre les funcions de base ϕ_{ν} . Tenint en compte la definició de producte de matrius, aquestes equacions s'escriuen de manera més compacta com:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (3.26)$$

La matriu \mathbf{S} conté els elements de solapament de les funcions de base, mentre que \mathbf{F} conté els elements de la matriu de Fock.

L'equació de Roothaan-Hall (equació 3.26) determina els valors propis de la matriu de Fock. Per tal de determinar els coeficients, la matriu de Fock s'ha de diagonalitzar, però aquesta matriu està definida alhora pels propis coeficients. De nou ens trobem davant un procés que ha de ser auto-consistent, i que es resol mitjançant el mètode SCF: el procediment ha de començar a partir d'un conjunt de coeficients, obtenir així la matriu \mathbf{F} , i diagonalitzar-la. El nou conjunt de coeficients obtingut s'utilitzarà per construir una nova matriu de Fock, i així successivament.

Si utilitzéssim un nombre infinit de funcions de base per construir els orbitals moleculars (el límit d'un conjunt de base complet), obtindríem la millor energia Hartree-Fock, que cal recordar, no és l'energia exacta de la resolució de l'equació de Schrödinger sinó que seria la millor per a la funció d'ona definida com un únic determinant de Slater. A la pràctica, mai obtindrem el límit Hartree-Fock sinó que es treballa amb un conjunt de funcions de base finit (incomplet), i a mesura que s'inclouen més, ens acostem al límit Hartree-Fock. Gràcies al principi variacional, sabem que l'energia obtinguda sempre estarà per sobre d'aquest límit, de manera que a mesura que augmentem la mida del nostre conjunt de funcions de base, l'energia anirà disminuint.

Correlació electrònica

Fins ara, el determinant de Slater s'ha utilitzat com una funció d'ona aproximada a la corresponent al nostre sistema real, amb N electrons. Per tant, i segons el principi variacional, l'energia HF, E_{HF} és sempre superior a l'energia exacta E_0 (dins el context de l'aproximació Born-Oppenheimer). L'any 1959, Löwdin va definir la diferència entre aquestes dues energies com l'energia de correlació:

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (3.27)$$

La correlació electrònica és deguda bàsicament a dos fenòmens: la correlació estàtica o no-dinàmica que es deriva del fet que en determinats sistemes la utilització d'un únic determinant de Slater no és una bona aproximació inicial, ja que hi ha d'altres determinants de Slater amb una energia similar; de l'altra, la repulsió instantània entre els electrons, que està directament relacionada amb el terme $1/r_{ij}$ de l'operador hamiltonià; aquesta rep el nom de correlació dinàmica perquè està relacionada amb el moviment dels electrons individuals.

El desenvolupament de mètodes per determinar les contribucions de la correlació electrònica de manera acurada i eficient és encara actualment un camp de recerca actiu dins la química quàntica. S'han proposat al llarg dels anys diferents esquemes computacionals per tal d'introduir els efectes d'aquesta correlació en la resolució de l'equació de Schrödinger, els quals reben el nom de mètodes post-Hartree-Fock. Només a tall d'exemple, anomenarem algun dels més populars.

La correlació electrònica es pot introduir, de manera força econòmica, a través de la teoria de pertorbacions de Møller i Plesset, fins a segon ordre, abreviada com a MP2. [83] D'altres mètodes també força populars però també molt més cars computacionalment són la interacció de configuracions, o CI, i els mètodes Coupled-Cluster, o CC. Aquests dos mètodes s'explicaran posteriorment de manera més extensa, mentre que el mètode MP2, donat que no s'ha utilitzat pràcticament en aquesta tesi, no es descriurà de manera exhaustiva.

3.3.2 Teoria del Funcional de la Densitat

La gran complexitat que engloba la funció d'ona, juntament amb la dificultat de relacionar-la amb qualsevol observable fan d'ella una eina molt poc intuïtiva, malgrat proporcionar respostes acurades als operadors de la mecànica quàntica. Molt més còmode i fàcil seria per a un químic poder disposar d'una magnitud física observable a partir de la qual poder descriure l'energia i d'altres propietats. Quina seria aquesta magnitud? Hauria de

permetre la construcció *a priori* de l'operador Hamiltonià, el qual només depèn de les posicions dels nuclis i del nombre total d'electrons. Aquesta dependència amb el nombre total d'electrons ens porta directament a pensar en la densitat electrònica, ρ , ja que integrada sobre tot l'espai, equival al nombre total d'electrons, N .

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.28)$$

A més, donat que els nuclis equivalen a càrregues puntuals, resulta obvi que les seves posicions correspondran a màxims locals en la funció de densitat electrònica. Basant-se totalment en la densitat electrònica, apareix la Teoria del Funcional de la Densitat, en anglès *Density Functional Theory* (DFT).

Nova filosofia: diferències amb HF i post-HF

L'any 1964, Hohenberg i Kohn, [84] mitjançant la demostració de dos teoremes, van permetre el reconeixement de la teoria DFT com una metodologia més de la química quàntica. El primer teorema, o **teorema de l'existència**, s'enuncia com: *Qualsevol observable d'un estat estacionari fonamental no degenerat pot ser calculat, en principi de forma exacta, a partir de la densitat electrònica de l'estat fonamental; és a dir, qualsevol observable pot descriure's com un funcional de la densitat electrònica de l'estat fonamental*. El segon teorema, o **teorema variacional**, diu: *La densitat electrònica d'un estat fonamental no degenerat es pot calcular, en principi de forma exacta, determinant la densitat que minimitza l'energia de l'estat fonamental*. Matemàticament,

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (3.29)$$

La demostració d'aquests principis es pot trobar a qualsevol llibre de química teòrica. [85–88] Així, l'energia és un funcional de la densitat i es pot expressar com:

$$E(\rho) = \hat{T}(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (3.30)$$

on $\hat{T}(\rho)$ representa l'energia cinètica, $E_{en}(\rho)$ l'energia d'interacció electró-nucli, i $E_{ee}(\rho)$ l'interacció electró-electró. Hem aconseguit doncs, trobar una relació entre la densitat electrònica i l'energia del sistema. El teorema de Hohenberg i Kohn, però, no diu quina és la forma exacta del funcional ni com construir-lo.

Un any després que Hohenberg i Kohn establissin les bases de la teoria DFT, Kohn i Sham van proposar el mètode per tal de poder calcular l'energia a partir de la densitat electrònica. Aquest ha suposat el gran pas que ha permès aplicar el formalisme DFT a la química quàntica. Aplicant el model utilitzat pels dos autors a l'equació 3.30, aquesta pot reescriure's com:

$$E(\rho) = \hat{T}_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (3.31)$$

on $\hat{T}_s(\rho)$ és una aproximació a l'energia cinètica real $\hat{T}(\rho)$, perquè està descrivint l'energia d'un sistema de N electrons, però independents, sense interaccionar. $J(\rho)$ és l'energia d'interacció coulòmbica electró-electró clàssica, i $E_{xc}(\rho)$ és el terme de correlació i bescanvi:

$$E_{xc}(\rho) = \hat{T}(\rho) - \hat{T}_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (3.32)$$

L'energia de correlació i bescanvi, $E_{xc}(\rho)$, conté la resta de l'energia cinètica (la qual no es tenia en compte a $\hat{T}_s(\rho)$ ja que s'estava assumint un model de partícules independents), a més de l'energia d'interacció no clàssica electró-electró, $E_{ee}(\rho)$.

La principal dificultat en la teoria del funcional de la densitat resideix en trobar expressions adients per a l'energia de bescanvi i correlació, $E_{xc}(\rho)$. Assumint que es coneix aquest funcional, el problema a resoldre és molt semblant al del mètode Hartree-Fock. És a dir, s'ha de determinar el conjunt d'orbitals ψ_i que minimitzi l'energia, cumplint també el requisit de què siguin ortogonals.

Les equacions que es deriven d'aplicar aquest principi són les conegudes amb el nom d'equacions de Kohn-Sham; així:

$$\hat{h}_{KS}(1)\psi_i = [-1/2\nabla^2(1) + \hat{v}_{ef}(1)]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3.33)$$

on $\hat{v}_{ef}(1)$ és un potencial efectiu que inclou el potencial d'atracció electró-nucli, \hat{V}_{en} , el de repulsió electró-electró clàssic, $\hat{J}_i(1)$, i el potencial de correlació i bescanvi, $\hat{V}_{xc}(1)$.

$$\hat{v}_{ef}(1) = \hat{V}_{en}(1) + 2 \sum_{i=1}^N \hat{J}_i(1) + \hat{V}_{xc}(1) \quad (3.34)$$

Donat que aquest potencial, $\hat{v}_{ef}(1)$, depèn de la densitat electrònica total, la determinació dels orbitals ψ_i s'ha de fer de forma iterativa.

Si es conegués exactament l'energia de correlació i bescanvi, $E_{xc}(\rho)$, la resolució d'aquestes equacions proporcionaria l'energia exacta de l'estat fonamental d'un sistema, incloent, per tant, tota la correlació electrònica. Així doncs, per tal d'obtenir un bon resultat utilitzant la teoria del funcional de la densitat, és bàsic disposar d'un bon funcional de correlació-bescanvi. S'han desenvolupat diferents aproximacions al llarg de la història per tal d'obtenir un bon funcional.

L'**aproximació de la densitat local**, en anglès *Local Density Approximation (LDA)*, és la més simple de totes. En aquesta aproximació, el terme $E_{xc}(\rho)$, es separa en dues contribucions: el terme de l'energia de bescanvi i el de l'energia de correlació.

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (3.35)$$

Per a la part corresponent al bescanvi, $E_x(\rho)$, es pren com a model el gas d'electrons de densitat homogènia i constant, $\rho(\vec{r})$. Per a l'energia de correlació per partícula existeixen diferents possibilitats. L'aproximació LDA funciona molt bé en sistemes on la densitat es manté aproximadament constant. En canvi, per àtoms i molècules on les variacions de densitat són importants, s'aplica una segona aproximació: el gas d'electrons uniforme a proporcions infinitesimals. Un cas específic de l'aproximació LDA, és quan tractem sistemes a capa oberta, on les densitats d'spin α i β no coincideixen. En aquest cas, el mètode correcte per tractar aquests sistemes és l'**aproximació de la densitat d'spin local**, en anglès *Local Spin Density Approximation (LSDA)*. Aquest és un mètode equivalent al UHF. Les equacions són equivalents a les del mètode LDA però tractant de manera separada les energies dels orbitals Kohn-Sham α i β .

Arribats a aquest punt, és evident que el model del gas d'electrons uniforme és una referència molt simplificada per poder utilitzar-la en un sistema molecular. Cal determinar el funcional de correlació-bescanvi en base a un sistema de referència més sofisticat. Una primera millora s'obté fent que les energies de correlació i bescanvi depenguin, no només de la densitat electrònica, $\rho(\vec{r})$, sinó també del mòdul del gradient d'aquesta densitat. La incorporació d'aquestes correccions de gradient dóna lloc als **mètodes de gradient generalitzat**, en anglès *Generalized Gradient Approximation (GGA)*. En general, els mètodes GGA parteixen del funcional LDA, i afegeixen termes de correcció de gradient. Amb les correccions GGA es milloren les geometries, les freqüències, i les densitats de càrrega respecte l'aproximació LDA. També funciona raonablement bé per sistemes amb enllaços d'hidrogen, continua proporcionant una descripció incorrecta dels complexos de van der Waals.

La millora dels potencials o energies de correlació-bescanvi és un camp d'investigació molt actiu actualment. Concretament, la introducció del terme de bescanvi exacte Hartree-Fock en les expressions de l'energia de correlació-bescanvi es coneix amb el nom de mètodes DFT híbrids.

Mètodes DFT híbrids: la clau de l'èxit

L'existència de mètodes híbrids, on s'inclou parcialment el bescanvi exacte procedent d'un càlcul HF, es pot justificar a través de l'anomenada fórmula de connexió adiabàtica per a l'energia de correlació-bescanvi:

$$E_{xc}(\rho) = \int_0^1 W_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (3.36)$$

A aquesta expressió s'arriba considerant un sistema que representa una interacció bielectrònica λ/r_{12}^2 , on $\lambda = 0$ correspon a un sistema sense interaccions electró-electró (sistema model) i $\lambda = 1$ a un on els electrons interaccionen a través d'un potencial coulòmbic. Per a aquest darrer sistema s'ajusta un potencial extern, $V_s^\lambda(\vec{r})$, que per qualsevol valor de λ dona el valor de la densitat real ($\lambda = 1$). Així, λ connecta de manera contínua el sistema model sense interaccions electró-electró ($\lambda = 0$) amb el real ($\lambda = 1$) i es justifica la presència de $W_{xc}^\lambda[\rho]$ per $\lambda = 0$ (és a dir, el bescanvi Hartree-Fock) en les expressions aproximades de $E_{xc}(\rho)$. L'equació 3.36 pot utilitzar-se per tal d'obtenir aproximacions a l'energia de correlació-bescanvi. És precisament aquesta inclusió la que ha donat lloc al llarg de la dècada dels 90 a l'explosió en la utilització dels mètodes DFT, fins arribar a convertir-se en la metodologia més emprada actualment en els estudis de química computacional.

El mètode més emprat i citat en la química computacional és el conegut com B3LYP. [89–91] L'any 1993, Becke va proposar la següent dependència de l'energia de bescanvi (a partir del funcional de bescanvi B88 [92]), que juntament amb la part de correlació desenvolupada per Lee, Yang i Parr, [93–95] han donat lloc al funcional més emprat i amb diferència, el més citat:

$$E_{xc}(\rho) = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (3.37)$$

on $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, i $a_c = 0.81$. En aquest funcional, doncs, s'utilitza un 20% de bescanvi exacte HF.

Últims avenços en DFTs: més enllà del B3LYP

Una de les línies de recerca que se segueix, en l'intent de millorar els mètodes DFT, consisteix en desenvolupar funcionals que acompleixin determinades restriccions. Aquesta línia ha portat als funcionals PW91, [96] PBE, [97] PKZB, [98] i TPSS. [99] També s'han desenvolupat seguint un procediment semiempíric. Això vol dir que es tria una forma del funcional flexible, que depengui d'un o més paràmetres, de manera que aquests paràmetres s'ajusten a un conjunt de dades experimentals, o dades teòriques molt acurades. Alguns exemples d'aquest tipus de funcionals, dissenyats específicament per cinètica, són el mPW1K, [100] BB1K, [101] BMK, [102] mPWB1K, [103] i PWB6K [104] (en tots ells, la *K* significa *kinetics*).

El mètode semiempíric també s'ha utilitzat amb la finalitat de millorar la descripció de la termoquímica dels elements del grup principal, i alguns exemples són: B97, [105] B98, [106] HCTH, [107] B97-1, [107] B97-2, [108] etc. El principal problema d'aquesta estratègia és que quan s'aconsegueix millorar la descripció d'alguna de les propietats, en general, una altra empitjora. Els resultats han demostrat que el desenvolupament d'un funcional que descriu bé la cinètica, la termodinàmica dels grups principals, i les interaccions no covalents, és encara un repte.

Com ja s'ha dit, la teoria DFT és actualment una de les eines més populars entre la comunitat de química teòrica i computacional, degut principalment als grans avenços aconseguits, sobretot al llarg de l'última dècada, en el desenvolupament i validació dels funcionals de bescanvi i correlació (veure, com a recull actualitzat de tots aquests nous funcionals la referència 109).

Al grup del professor Truhlar s'ha creat una línia de recerca molt activa dedicada al desenvolupament de funcionals adaptats a diferents problemes. Allà, la història comença l'any 2000, amb la publicació del primer funcional adaptat per a la descripció de barreres de reacció. [100] En general, els mètodes *ab initio* tendeixen a sobreestimar les barreres, mentre que els DFT les subestimen. El treball fet per Becke de l'any 1993 en la teoria híbrida DFT-HF, és el punt d'inici de la feina iniciada per Truhlar i col·laboradors. Aquesta teoria híbrida queda justificada per la fórmula de connexió adiabàtica presentada anteriorment (equació 3.36).

El treball de Becke va portar a la formulació del funcional B3LYP, que com ja s'ha dit anteriorment, s'ha convertit en un dels mètodes de càlcul electrònic més emprats actualment. Aquest funcional conté un 20% de bescanvi exacte HF. La primera observació feta pel grup de Truhlar és que el balanç entre el bescanvi HF i el DFT necessari per obtenir bons resultats per les alçades de barrera és diferent de l'òptim per descriure molècules estables. D'aquesta idea sorgeix el treball i així s'inicia la parametrització del mètode a partir del funcional mPW1PW91 (mPW funcional de bescanvi i PW91 per la part de correlació, amb un 25% de bescanvi HF), enfront d'un conjunt de dades corresponents a reaccions d'abstracció d'hidrogen. Un to-

tal de 40 alçades de barrera i 20 energies de reacció són emprades per a la minimització del RMS (*root-mean-square*) de manera que s'arriba a un valor final per al bescanvi HF (únic paràmetre inclòs en la minimització) del 42.8 %; el nou funcional rep el nom de mPW1K: *modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics*. [100]

A partir del mPW1K s'han desenvolupat molts altres funcionals adaptats a resoldre problemes concrets (veure la referència 109 com a resum de tots ells), seguint el mateix procediment explicat anteriorment per a les barreres de reacció. També s'han creat bases de dades fiables, amb dades experimentals i teòriques, per tal de poder utilitzar-les com a valors de referència a l'hora de parametritzar els diferents funcionals (a la pàgina web <http://comp.chem.umn.edu/database/> es poden trobar totes aquestes dades).

L'últim avenç fet pel grup de Truhlar és intentar aconseguir un funcional "universal". Aquest funcional, anomenat M05, [109, 110] ha estat dissenyat per a uns objectius generals, incloent les tres propietats citades anteriorment (cinètica, termodinàmica, i interaccions no covalents), alhora que s'ha parametritzat en funció de metalls; així, han aconseguit un funcional que sembla descriure bé les energies d'enllaç, potencials d'ionització, i afinitats electròniques dels elements o metalls de transició. D'altra banda, tenint en compte que un nombre molt elevat d'aplicacions en el camp de la química no comporten espècies d'elements de transició, es presenta una parametrització alternativa on les dades dels metalls de transició no han estat incloses. Aquest últim funcional, anomenat M05-2X, [109] funciona fins i tot millor per a cinètica, termoquímica, i interaccions no covalents. Tot i això, el fet que ambdós no estiguin encara disponibles en cap versió de programa comercial, fa que de moment no s'hagin pogut provar el seu funcionament. Resulta especialment atractiu el fet que s'ha considerat específicament el problema dels sistemes multireferencials.

3.3.3 Mètodes d'alt nivell

Com ja s'ha explicat, el càlcul de les superfícies d'energia potencial es realitza a dos nivells. Fins ara, tant el mètode HF (i també els Møller-Plesset) com els DFTs, s'utilitzen com a mètodes de baix nivell, amb els quals es caracteritzaran totes les propietats de la superfície. A continuació, s'introduiran dos mètodes post-Hartree-Fock més, tots dos amb un cost computacional clarament superior a qualsevol dels mètodes presentats fins al moment; per això el nom de mètodes d'alt nivell. Els dos mètodes responen a maneres diferents d'introduir aquesta correlació electrònica; d'una banda, el mètode d'**Interacció de Configuracions**, o **CI**, i de l'altra, el mètode **Coupled-Cluster**.

QCISD(T) i CCSD(T)

El mètode d'**Interacció de Configuracions** és un mètode variacional on la funció d'ona s'expressa com a combinació lineal de N determinats construïts a partir dels spin-orbitals obtinguts amb el mètode Hartree-Fock.

$$\Psi = c_0\Psi_0 + \sum_S c_S\Psi_S + \sum_D c_D\Psi_D + \sum_T c_T\Psi_T + \dots \quad (3.38)$$

on Ψ_0 és el determinant de Hartree-Fock, i Ψ_S , Ψ_D , Ψ_T , ..., són determinants que representen excitacions simples, dobles, triples, ... del determinant fonamental Ψ_0 . D'aquesta manera, Ψ_S s'obté canviant un spin-orbital ocupat del determinant de Hartree-Fock per un de no ocupat o virtual. Anàlogament, un determinant Ψ_D s'obté canviant dos spin-orbitals ocupats per dos de virtuals, i així successivament.

La funció que conté totes les excitacions possibles generades a partir d'un conjunt d'spin-orbitals χ_i , és la funció exacta d'un sistema de N electrons. Aquesta funció rep el nom de funció d'interacció de configuracions completa o *Full CI* (FCI). A més, si el conjunt de funcions de base fos complet, l'energia que s'obtindria seria l'energia exacta no relativista.

El nombre de determinants de Slater que es poden construir per a un sistema de N electrons utilitzant K funcions de base correspon al nombre de maneres possibles de distribuir N electrons a $2K$ spin-orbitals. Aquest nombre augmenta molt ràpidament amb el nombre d'electrons i amb el nombre de funcions de base. Per exemple, per la molècula d'aigua, amb una base mínima formada per set funcions de base, el nombre de determinants a la funció FCI és de 1000. Aquest nombre augmenta fins a 10.000.000 (10^7) en utilitzar una base doble- ξ . Per tant, en la majoria de sistemes químics on incloem correlació electrònica només s'inclouran algunes configuracions excitades, donant lloc a funcions CI truncades. L'inconvenient d'aquests mètodes CI truncats és la inconsistència amb la grandària .

Un mètode és consistent amb la grandària quan l'energia d'un sistema $A - B$ on A i B estan infinitament separats és igual a la suma de les energies d' A i B obtingudes per separat:

$$E(A - B)_{R=\infty} = E(A) + E(B) \quad (3.39)$$

Els mètodes HF i FCI són mètodes consistents amb la grandària, mentre que els CI truncats no ho són.

El mètode d'interacció de configuracions quadràtica, o QCI, és una modificació de les equacions lineals del mètode CI, on s'inclouen termes quadràtics. A més, la inclusió de manera pertorbativa de les triples excitacions dona lloc

al QCISD(T), que permet l'obtenció de dades molt acurades. [111]

El mètode d'**Coupled-Cluster**, o CC, pretén introduir totes les correccions d'un tipus determinat fins a ordre infinit. La funció d'ona *Coupled-Cluster* s'expressa com:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (3.40)$$

on Ψ_0 és la funció d'ona de Hartree-Fock i \hat{T} és l'operador *Coupled-Cluster* definit com:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.41)$$

on N és el nombre d'electrons del sistema, i $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$, són els operadors que generen les excitacions simples, dobles, triples, ..., de la funció d'ona de referència, Ψ_0 . De manera similar al mètode CI, l'operador \hat{T}_1 genera les monoexcitacions mitjançant el canvi d'un spin-orbital ocupat i a la funció de referència per un spin-orbital virtual a , etc.

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Psi_i^a \quad (3.42)$$

on t_i^a és el coeficient *Coupled-Cluster*.

Si \hat{T} inclogués tots els operadors fins a \hat{T}_N , es generarien tots els possibles determinants excitats i la funció d'ona obtinguda seria l'equivalent a la FCI. Com en el cas CI, és necessari truncar l'operador *Coupled-Cluster*, i en general s'inclouen només els operadors \hat{T}_1 i \hat{T}_2 , obtenint així la funció aproximada CCSD (*Coupled-Cluster Singles and Doubles*). Una millora d'aquesta energia, E_{CCSD} , és la inclusió de les excitacions triples connectades \hat{T}_3 , que s'avalua de forma perturbativa, donant lloc al conegut mètode CCSD(T). [112,113] Aquest mètode està considerat actualment un dels més precisos per incloure la correlació electrònica.

Metodologies Multinivell: estratègies de millora

Els càlculs d'alt nivell descrits fins ara, combinats amb conjunts de funcions de base grans, arriben a proporcionar una descripció energètica del sistema força acurada. El principal problema acostuma a ser el seu elevat cost computacional. Degut a les limitacions de temps que presenten s'han proposat diverses estratègies per tal de poder obtenir bons resultats a un cost raonable.

Diferents grups han treballat en diverses estratègies d'extrapolació. L'objectiu d'aquests esquemes és poder obtenir una estimació de l'energia del sistema a base infinita (és a dir, conjunt complet de funcions de base) o a un nivell de correlació electrònica molt elevat, o ambdues alhora. Això s'aconsegueix mitjançant la combinació dels resultats obtinguts a diferents nivells d'estructura electrònica. Nosaltres ens centrarem en la descripció dels treballs portats a terme per Truhlar i col·laboradors, que són els que hem emprat en aquesta tesi. Les principals estratègies seguides són:

- *Scaling All Correlation* o mètode SAC: [114–117] en aquest mètode s'escala l'energia de correlació en un intent d'extrapolar el nivell de correlació triat.
- *Infnit Basis* o mètode IB: [118, 119] mitjançant la combinació d'un únic nivell de correlació amb dos conjunts de funcions de base diferents, s'extrapola l'energia a aquell nivell fins al límit de base infinita.
- *Multi-Coefficient Correlation Methods* o mètodes MCCM: [115, 117, 120, 121] en aquests mètodes es combinen les dues aproximacions anteriors, SAC i IB, en un intent d'assolir el límit FullCI amb un conjunt de funcions de base infinit.

Donat que la metodologia SAC no s'ha emprat en aquesta tesi, no la descriurem amb més detall. En canvi, s'han emprat diferents mètodes corresponents a les altres dues classificacions exposades, els quals es descriuen amb més detall a continuació.

Coupled-Cluster amb extrapolació a base infinita, CCSD(T)/IB.

Aquest mètode es pot escriure com:

$$\begin{aligned}
 E[IB - CCSD(T)/pTZ|pDZ] = & E(HF/pDZ) + \\
 + c_1 \Delta E(HF/pTZ|pDZ) + & \Delta E[CCSD(T)|HF/pDZ] + \\
 + c_2 \Delta E[CCSD(T)|HF/pTZ|pDZ] & \quad (3.43)
 \end{aligned}$$

on pDZ i pTZ representen els conjunts de funcions de base de Dunning cc-pVDZ i cc-pVTZ, respectivament. Els coeficients c_1 i c_2 , en la versió utilitzada en la present tesi tenen el valor de 1.34 i 1.79, respectivament.

A l'equació 3.43 (i en la resta d'expressions corresponents al càlcul d'energia multinivell), la notació “|” descriu el canvi d'energia degut a l'augment del nivell de tractament de la correlació electrònica, mentre que “/” descriu el que se'n deriva de l'augment del nombre de funcions de base. Així, per exemple:

$$\begin{aligned}
& \Delta E [CCSD(T)|HF/pDZ|pTZ] \equiv \\
& \equiv E(CCSD(T)/pDZ) - E(HF/pDZ) - \\
& \quad - [E(CCSD(T)/pTZ) - E(HF/pTZ)] \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Mètodes Gaussian-3 i modificacions.

Els mètodes Gaussian-2 i Gaussian-3 (G2 i G3) [122, 123] van ser dissenyats per tal d'obtenir valors termoquímics acurats. Tots dos intenten extrapolar l'energia QCISD(T) fins a un conjunt de base superior a l'utilitzat en el càlcul. A més, aquests mètodes contenen un terme addicional de correcció "high-level" (HLC). Els mètodes *Multi-Coefficient G2 i G3*, MCG2 [124] i MCG3, [125, 126] són variacions dels G2 i G3 originals on s'utilitza un subconjunt més petit de les energies, amb l'intent d'escalar l'energia de correlació i extrapolar fins a un conjunt de funcions de base infinit.

El mètode G3 proporciona una aproximació a l'energia QCISD(T)/G3l (on G3l equival a la base G3Large) [123] a partir de diferents càlculs de més baix nivell, que són: *i.* QCISD(T)/6-31G(d), *ii.* MP4/6-31+G(d), *iii.* MP4/6-31G(2df,p), i *iv.* MP2(full)/G3l. De la combinació d'aquestes energies s'obté l'energia G3. [123]

L'energia MCG3 s'obté bàsicament a partir dels mateixos càlculs energètics que el mètode G3, amb la diferència que, en la seva versió 3s, tant el càlcul MP4 complet com la base G3large s'eliminen. Així, els càlculs que calen per avaluar l'energia MCG3/3 són: *i.* QCISD(T)/6-31G(d), *ii.* MP4SDQ/6-31G(2df,p), i *iii.* MP2/MG3S. [127] Tenint en compte que qualsevol càlcul d'energia QCISD(T) implica l'obtenció de l'energia HF, MP2, i MP4SDQ (amb el mateix conjunt de funcions de base), el càlcul de l'energia MCG3/3 es realitza segons l'equació 3.45.

$$\begin{aligned}
E(MCG3/3) = & c_1 E [HF/6 - 31G(d)] + \\
& + c_2 \Delta E [HF/MG3S|6 - 31G(d)] + \\
& + c_3 \Delta E [MP2|HF/6 - 31G(d)] + \\
& + c_4 \Delta E [MP2|HF/MG3S|6 - 31G(d)] + \\
& + c_5 \Delta E [MP4SDQ|MP2/6 - 31G(d)] + \\
& + c_6 \Delta E [MP4SDQ|MP2/6 - 31G(2df, p)|6 - 31G(d)] + \\
& + c_7 \Delta E [QCISD(T)|MP4SDQ/6 - 31G(d)] \quad (3.45)
\end{aligned}$$

El mètode G3S [125, 126, 128, 129] és també una modificació del mètode G3, on s'utilitzen coeficients amb l'objectiu d'escalar cadascuna de les contribucions energètiques a l'energia final, i a més, el terme de correcció "high-level" (HLC) de la formulació original s'ha eliminat. Aquesta eliminació fa

que l'expressió de l'energia esdevingui una funció contínua de la geometria, de manera que els dos mètodes (MCG3 i G3S) poden ser utilitzats en el càlcul de la PES.

Els coeficients, tant al mètode G3S com al MCG3, s'han optimitzat per ajustar dades experimentals d'energies d'atomització, potencials d'ionització, afinitats electròniques, i alçades de barrera, respecte de geometries a nivell QCISD/MG3. Tot i això, els dos mètodes es poden utilitzar amb qualsevol nivell d'optimització raonable donat que la selecció del mètode d'optimització no es considera com una part intrínseca de l'aproximació multinivell, a diferència amb els procediments G2 i G3.

3.4 La teoria de l'Estat de Transició

La primera descripció de la variació de la velocitat d'una reacció amb la temperatura la va fer Arrhenius l'any 1889, basant-se en un elevat nombre d'observacions experimentals. Així, va formular la famosa **equació d'Arrhenius**:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.46)$$

on A és el factor pre-exponencial i E_a es defineix com l'energia d'activació. Aquesta és probablement l'equació més important dins la Cinètica Química. És una equació macroscòpica i purament experimental, i conté un terme energètic, l'energia d'activació, que reflecteix el canvi de la constant de velocitat k amb la temperatura.

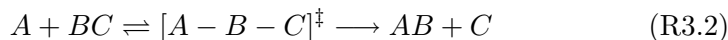
La teoria de l'Estat de Transició, en anglès *Transition State Theory* (TST), proporciona una aproximació per explicar les dependències amb la temperatura i la concentració de les equacions de velocitat. Per exemple, per a la reacció elemental:



l'equació de velocitat és:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][BC] = A \exp(-E_a/RT) [A][BC] \quad (3.47)$$

La teoria de l'estat de transició pot predir l'energia d'activació (E_a) i el factor pre-exponencial (A). Des del punt de vista de la TST, la reacció R3.1 té lloc a través de la formació d'un complex activat (A-B-C)[‡]:



La velocitat de reacció és igual a la freqüència amb què el complex activat travessa la barrera de la reacció, multiplicada per la concentració de l'espècie activada que evoluciona cap a productes:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \nu[(ABC)^{\ddagger}] \quad (3.48)$$

A continuació s'explicaran amb més detall els fonaments de la teoria de l'estat de transició així com les millores introduïdes al llarg dels anys.

3.4.1 Teoria de l'Estat de Transició: idea del complex activat

L'any 1935, Henry Eyring [130] va introduir el concepte de complex activat, o estat de transició (en anglès *Transition State*, TS). Eyring planteja l'existència d'un quasiequilibri entre els reactius ($A + B$) i el complex activat (AB^{\ddagger}), el qual representa la barrera energètica que el sistema reactiu ha de superar per poder arribar a productes. Aquesta imatge tan senzilla d'una reacció química (veure figura 3.1) continua sent vàlida actualment i la majoria de discussions de cinètica es fonamenten en ella.

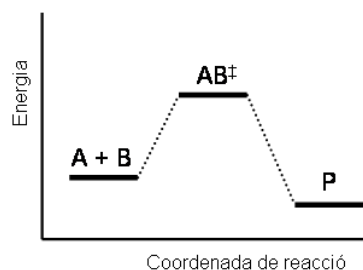


Figura 3.1: Imatge simplificada d'una reacció química segons la Teoria de l'Estat de Transició. AB^{\ddagger} representa l'estructura del complex activat.

La formulació d'aquesta teoria, utilitzant les mateixes expressions que la termodinàmica d'equilibri, l'ha fet molt atractiva, però també l'objecte d'algunes crítiques, sobretot entre la comunitat científica experta en estudis dinàmics, tant clàssics com quàntics. Tot i això, la seva derivació també s'ha fet des de les expressions de la dinàmica clàssica (Wigner l'any 1938), [131] i aquesta ha permès la introducció de millores en la seva aplicació (especialment, els treballs de Truhlar i Garrett).

La Teoria de l'Estat de Transició, o TST, [66,132] requereix que es compleixin dues condicions per poder ser aplicada:

- L'aproximació de Born-Oppenheimer, o separabilitat entre el moviment electrònic i nuclear, ha de ser vàlida
- Els reactius han d'estar equilibrats, bé en un col·lectiu canònic (a una temperatura fixa) o microcanònic (a una energia total fixa).

Acceptant que les dues condicions exposades es compleixen, la TST es basa en dos postulats:

I **Postulat fonamental** Existeix un estat de transició, que es defineix com una hipersuperfície en l'espai de configuracions que: **a.** divideix l'espai en dues regions, una corresponent a reactius i l'altra a productes; i **b.** les trajectòries que la travessen en sentit $R \rightarrow P$ ho fan una única vegada.

II El grau de llibertat corresponent a la coordenada de reacció (camí que porta de reactius a productes passant per l'estat de transició) és separable de la resta de graus de llibertat i es tracta com una translació clàssica. Així, l'estat de transició té $3N - 1$ graus de llibertat.

La definició de l'estat de transició evita el càlcul de la constant de velocitat a nivell de col·lisions, i requereix conèixer una petita zona de la PES. És doncs, una aproximació estadística a la dinàmica de la reacció. A més, com a conseqüència del segon postulat, és una teoria clàssica des del punt de vista dinàmic.

El primer postulat imposa el no-recreuament a través de la hipersuperfície de divisió de manera que la constant de velocitat que obtindrem suposarà un límit superior al seu valor real, ja que l'aplicació d'aquest postulat porta a una sobreestimació del nombre de trajectòries reactives.

De la segona condició se'n deriven dues possibles aproximacions al càlcul de la constant de velocitat: el tractament canònic i el microcanònic. A continuació es presentaran les expressions, tant per a la teoria convencional com per la variacional, per a un col·lectiu canònic.

El càlcul d'una constant de velocitat requereix del coneixement de la superfície d'energia potencial, de manera que s'assumeix com a vàlida l'aproximació de Born-Oppenheimer. Així doncs, l'exactitud dels resultats finals queda limitada per l'exactitud en què la superfície d'energia potencial ha estat caracteritzada.

3.4.2 Teoria Canònica de l'Estat de Transició: fonaments i resolució

La principal assumptió de la teoria de l'Estat de Transició és que la velocitat global de la reacció ve donada pel flux de trajectòries a través d'una

superfície predeterminada, en direcció a productes. Aquesta superfície divideix necessàriament l'espai en dues regions: reactius i productes. En la TST convencional, la superfície s'escull de tal manera que passa a través del punt de sella de la PES; és a dir, coincideix amb el màxim d'energia potencial al llarg del camí de reacció. El principal inconvenient d'aquesta aproximació és el recreuament. Si totes les trajectòries que creuen la superfície de divisió cap a productes ho fessin una única vegada, aquesta teoria ens proporcionaria la constant de velocitat real. En canvi, molt freqüentment algunes trajectòries creuen la superfície de divisió més d'una vegada, i fins i tot, per tornar cap a la regió de reactius. Per tant, la TST convencional està sobreestimant el flux real de trajectòries des de reactius a productes. La teoria canònica de l'estat de transició s'aplica quan els reac-

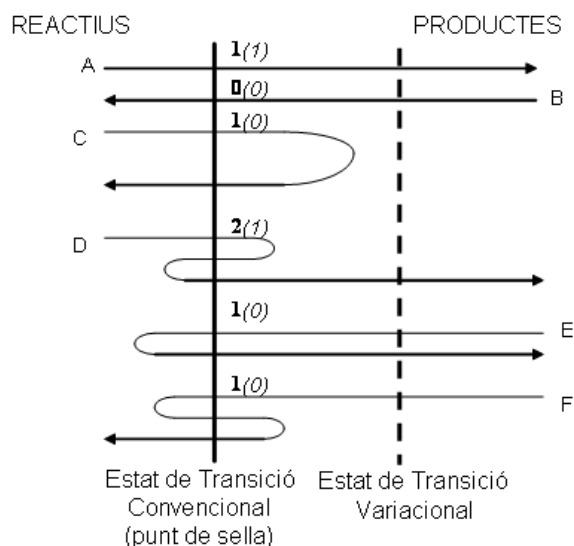


Figura 3.2: Esquema del recreuament en la Teoria Convencional i en la Variacional. [133] Les fletxes representen les trajectòries dels reactius cap a productes, i el nombre de cops que travessen la hipersuperfície de divisió situada al punt de sella (nombre en negreta) o a l'estat de transició variacional (nombre entre parèntesis).

tius estan en equilibri tèrmic a una temperatura determinada; és a dir, les molècules reactives es distribueixen entre tots els estats possibles segons una distribució del tipus Maxwell-Boltzmann. Per poder arribar a l'expressió de la $k(T)$ canònica es requereixen les dues hipòtesis explicades anteriorment. La deducció d'aquesta equació es pot trobar en qualsevol llibre de cinètica química.

$$k^{TST}(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp\left(\frac{-V^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (3.49)$$

on σ és el factor de simetria [134] (els nombres rotacionals de simetria s'han extret de les corresponents funcions de partició), k_B i h són les constants de Boltzmann i de Planck, respectivament, T indica la temperatura, Q^\ddagger és la funció de partició de l'estat de transició sense el grau de llibertat corresponent a la coordenada de reacció, Φ^R és la funció de partició dels reactius per unitat de volum, i V^\ddagger és l'energia potencial clàssica de l'estat de transició.

Formulació pseudo-termodinàmica

L'expressió de la constant de velocitat canònica (equació 3.49) pot reformular-se de manera que contingui magnituds més familiars per al químic experimental, com són les entalpies i entropies de reacció. Així, tenint en compte la definició de constant d'equilibri, podem definir la pseudoconstant d'equilibri entre reactius i estat de transició, i utilitzant expressions anàlogues a les de termodinàmica, arribem a l'equació:

$$\begin{aligned} k^{TST}(T) &= \sigma \frac{k_B T}{h} K^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger,0}}{k_B T}\right) = \\ &= \sigma \frac{k_B T}{h} K^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger,0}}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

La definició de pseudo-constant prové del fet que a l'estat de transició s'ha eliminat el grau de llibertat corresponent al camí de reacció, de manera que no podem parlar d'una "autèntica" constant d'equilibri.

3.4.3 Teoria Variacional de l'Estat de Transició: aproximació Canònica

La teoria convencional de l'estat de transició, explicada anteriorment, col·loca la superfície de divisió al punt de sella (o màxim d'energia potencial) de la reacció. Així, la constant de velocitat es pot calcular només amb informació al punt de sella, i reactius, sense necessitat de conèixer les característiques de la hipersuperfície en regions intermèdies.

La teoria variacional de l'estat de transició, en anglès *Variational Transition-State Theory* (VTST), [66,132] és una generalització de la teoria convencional on s'elimina la condició de què la superfície de divisió, que representa el coll d'ampolla dinàmic de la reacció, hagi de passar a través del punt de sella. D'aquesta manera, l'estat de transició serà aquella hipersuperfície

de divisió, perpendicular al camí de reacció, on el recreuament sigui mínim (però no nul). Aquesta condició es compleix al punt on l'energia lliure de Gibbs es fa màxima. Per tant, l'estat de transició variacional es situarà al màxim d'energia lliure de Gibbs del camí de reacció, a diferència de la TST, on l'estat de transició es troba al màxim d'energia potencial clàssica (punt de sella). És per aquest motiu que al llarg de tota la tesi hem distingit entre el punt de sella (també anomenat estructura de l'estat de transició) i l'estat de transició, ja que en el context variacional són dos punts del camí de reacció diferents.

La formulació variacional suposa una millora significativa respecte de la TST, a canvi, però, d'un esforç computacional extra. Ara no n'hi ha prou amb informació només del punt de sella i reactius, sinó que cal avaluar el perfil d'energia lliure al llarg del camí de reacció, per poder trobar així l'estat de transició variacional. A la figura 3.3 es representa de manera esquemàtica el cost computacional dels diferents passos que cal seguir per arribar a obtenir la constant de velocitat variacional.

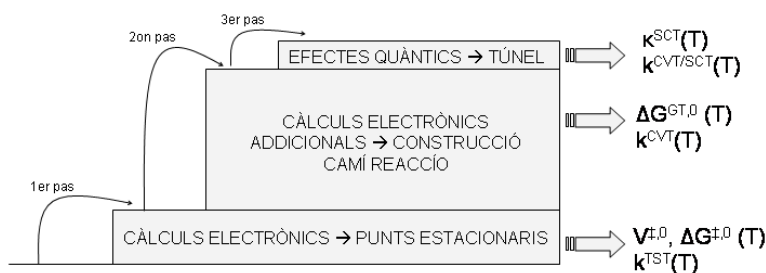


Figura 3.3: Esquema de treball seguit en aquesta tesi en el càlcul de la constant de velocitat variacional amb la inclusió de l'efecte túnel (amb l'aproximació SCT); l'alçada relativa dels diferents blocs és proporcional al cost computacional de cadascuna de les etapes. [133]

L'expressió de la constant de velocitat canònica variacional és:

$$k^{CVT/SCT}(T, s^*) = \frac{k_B T}{h} \sigma \frac{Q^{GT}(T, s^*)}{Q^R(T)} \exp(-V(s^*)/k_B T) \quad (3.51)$$

on s^* és el valor de s a l'estat de transició variacional a la temperatura T ; σ és el nombre de simetria; k_B i h són les constants de Boltzmann i Planck, respectivament; $V(s^*)$ és l'energia potencial clàssica a s^* amb el zero d'energies situat a l'energia potencial clàssica de reactius; $Q^R(T)$ és la funció de partició de reactius per unitat de volum (de nou amb el zero d'energies als reactius), i $Q^{GT}(T, s^*)$ és la funció de partició de l'estat de transició generalitzat però amb el zero d'energies situat a $V(s^*)$ i excloent la coordenada de reacció.

És important remarcar que els nombres de simetria rotacionals s'han eliminat de totes les funcions de partició, ja que estan inclosos al nombre de simetria σ . Aquest nombre de simetria es calcula segons l'expressió següent: [134]

$$\sigma(s) = \frac{n\sigma^R}{\sigma^{GT}(s)} \quad (3.52)$$

on n representa el nombre d'estats de transició cinèticament equivalents, σ^R és el nombre de simetria de reactius (o el producte d'aquests si la reacció és bimolecular), i $\sigma^{GT}(s)$ correspon al nombre de simetria de l'estat de transició generalitzat a s . En totes les aplicacions d'aquesta tesi, s'ha assumit que $\sigma^{GT}(s)$ és independent de s , de manera que $\sigma(s)$ esdevé constant (σ).

Els estats de transició generalitzats es defineixen com les diferents hipersuperfícies de divisió al llarg del camí (a diferents valors de la coordenada de reacció, s), perpendiculars a aquest. A la figura 3.4 es poden veure de manera esquemàtica aquests estats de transició, en comparació amb el punt de sella de la reacció.

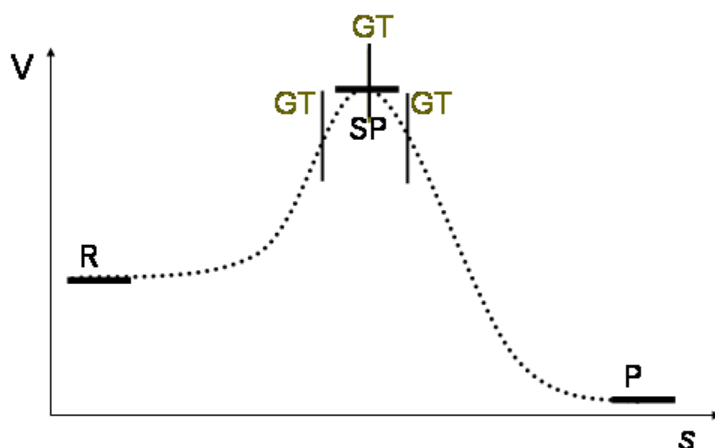


Figura 3.4: Representació esquemàtica del camí des de reactius a productes, amb els diferents estats de transició generalitzats al llarg d'aquest. [133]

Com ja s'ha dit, l'estat de transició variacional, que dependrà de la temperatura, serà aquella hipersuperfície que presenti un màxim d'energia lliure de Gibbs. Aquesta energia s'avalua al llarg del camí a partir de la corba d'energia potencial i les funcions de partició (que s'expliquen a continuació). Tenint en compte que la informació que obtenim al llarg del camí és discreta (geometries, energies, gradients i Hessians s'avaluen a un cert interval de s determinat), caldrà interpolar aquesta informació per poder construir els

diferents estats de transició generalitzats.

És important destacar en aquest punt que els efectes variacionals al llarg de la coordenada de reacció són especialment importants en aquells camins de reacció que no presenten un màxim d'energia potencial molt pronunciat. A més, en reaccions sense barrera (d'energia potencial), l'aplicació del formalisme variacional és imprescindible (respecte la TST) per poder avaluar la seva constant de velocitat.

Interpolació al llarg del camí.

Com ja s'ha dit anteriorment, la informació discreta del camí de reacció de la que disposem s'ha d'interpolat [135] per tal d'obtenir la variació contínua de les magnituds que necessitem per poder avaluar finalment l'estat de transició variacional. Donat que aquest està situat al màxim de la corba d'energia lliure de Gibbs, $\Delta G^{GT}(T, s)$, cal conèixer les funcions de partició; això implica: energia potencial clàssica, $V(s)$, moments d'inèrcia, $I(s)$, i freqüències vibracionals, $\omega(s)$.

Hi ha molts mètodes d'interpolació disponibles, i a continuació es presenten els que s'han fet servir en aquesta tesi, tots ells disponibles a la versió de PolyRate 9.3, [136] i desenvolupats pel grup del professor Truhlar. En primer lloc, el mètode IVTST-M s'utilitza per obtenir la informació al llarg del camí LL, on s'han calculat geometries, energies, gradients i Hessians. Després, l'algorisme ISPE es fa servir per obtenir el perfil HL, on només s'han realitzat càlculs puntuals d'energia sobre les geometries LL, i la resta d'informació s'obté també a partir del perfil LL. A la figura 3.5 es mostra de manera esquemàtica el mètode d'interpolació ISPE. Un llistat més complet es pot trobar al manual del propi programa PolyRate. [136]

- Teoria Variacional de l'Estat de Transició Interpolada per *mapping* (IVTST-M). [137] La filosofia dels mètodes IVTST [66, 132, 137] en general és calcular un nombre mínim de punts del camí i interpolat l'energia potencial i la corba adiabàtica mitjançant l'ajust d'una funció de tipus Eckart. El cas més simple és la IVTST-0 on no s'utilitza cap punt extra (només els punts estacionaris) en la interpolació. Altres possibilitats són la IVTST-1 i IVTST-2, que utilitzen 1 i 2 punts extra al llarg del camí, respectivament. Aquestes metodologies poden tenir problemes d'estabilitat dels valors interpolats, i és per això que va sorgir el mètode IVTST-M. En aquest cas no hi ha un nombre límit de punts extra al llarg del camí; en el cas extrem de disposar de tots els punts del MEP, la interpolació es basa en *splines under tension* on, a diferència dels mètodes anteriors, s'interpolen les freqüències i no l'energia adiabàtica.

- Interpolació de correccions amb càlculs puntuals d'energia (*Interpolated Single-Point Energy Corrections: ISPE*). [138] Es disposa d'informació contínua del camí LL (que s'ha obtingut mitjançant la interpolació per *mapping*) i a nivell alt només es realitzen càlculs puntuals d'energia. Posteriorment, es calculen les diferències d'energia entre els dos nivells, $\Delta V_{ISPE} = V_{HL} - V_{LL}$, i s'interpolen aquesta diferències també per *mapping*. L'avantatge d'aquest esquema de doble nivell és que l'avaluació de l'energia es pot realitzar a un nivell de càlcul molt elevat, donat que només es realitzaran càlculs puntuals d'energia. Malgrat tot, cal assegurar que les derivades primeres i segones de l'energia a nivell baix són prou precises, donat que la constant de velocitat variacional dependrà dels seus valors.

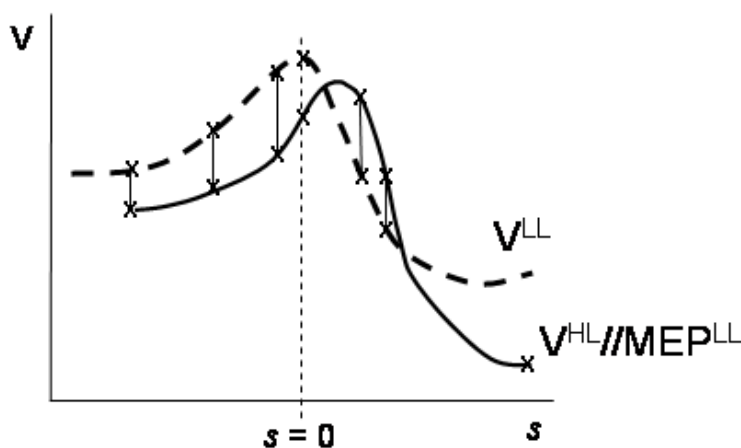


Figura 3.5: Esquema del mètode d'interpolació ISPE. El perfil discontinu correspon al MEP calculat a nivell baix (LL), mentre que els punts continguts al perfil continu representen els diferents càlculs energètics (realitzats per les geometries optimitzades a nivell baix) a nivell alt (HL). En aquest cas, la notació “//” indica l'energia al llarg de tot un camí, i no només a un punt. Un fet important a destacar és que el màxim d'energia potencial clàssica HL no té perquè coincidir amb el punt de sella del perfil LL. [133]

Projecció de la Hessiana: freqüències generalitzades

Per tal d'avaluar la funció de partició vibracional necessitem conèixer les freqüències corresponents als modes normals ortogonals al camí de reacció, que s'obtenen a partir de la diagonalització de la corresponent matriu Hessiana. Això és cert pels punts estacionaris de la PES (punts de gradient nul); en canvi, pels punts al llarg del camí, que són punts no estacionaris,

els modes normals no s'obtenen d'aquesta manera tan directa: cal primer projectar aquesta matriu Hessiana sobre el vector gradient.

La projecció de la Hessiana té com a objectiu eliminar d'aquesta matriu les contribucions del moviment al llarg del camí de reacció (direcció que ve marcada pel vector gradient). A més, com que aquest moviment acostuma a estar acoblat a les translacions i rotacions globals, els modes normals que obtinguem també hauran de ser ortogonals a aquestes sis direccions (cinc per sistemes lineals). Així doncs, caldrà projectar la matriu Hessiana $\mathbf{H}(s)$ i obtenir després els modes normals de la nova matriu Hessiana projectada, $\mathbf{H}^P(s)$.

$$\mathbf{H}^P(s) = [1 - \mathbf{P}]\mathbf{H}(s)[1 - \mathbf{P}] \quad (3.53)$$

A les freqüències associades a aquests modes normals, procedents de la diagonalització de la Hessiana projectada, $\mathbf{H}^P(s)$, se les anomena freqüències generalitzades o projectades.

Un cop es coneixen aquestes freqüències generalitzades, ja es pot interpolar la informació al llarg del camí per a obtenir les funcions de partició en funció de s , buscar l'estat de transició variacional i obtenir així la $k^{CVT}(T)$.

Reorientació de la superfície de divisió: RODS

L'algorisme RODS [139] va ser dissenyat inicialment amb l'objectiu de, tot i no disposar del MEP, poder calcular la constant de velocitat variacional de la reacció. Això suposa l'abaratiment del càlcul de la constant de velocitat variacional, ja que es pot avaluar mitjançant una DCP, computacionalment molt més assequible que el MEP, o un MEP calculat amb un δs molt gran.

La idea del RODS és la mateixa que la de la Teoria Variacional: maximitzar l'energia lliure de Gibbs. La VTST la maximitza en funció de s , mentre que el RODS ho fa en funció de l'orientació de la hipersuperfície de divisió a cada punt del camí, que hem anomenat estats de transició generalitzats.

L'aplicació d'aquest algorisme a un punt del camí k , es fa en dos passos: 1. calcular la $\Delta G^{GT,0}(T, k, \vec{n})$, on \vec{n} és el vector unitari ortogonal a la hipersuperfície de divisió en estudi; i 2. maximitzar aquesta variable, $\Delta G^{GT,0}(T, k, \vec{n})$, en funció de \vec{n} , és a dir, de la orientació de la hipersuperfície.

L'algorisme RODS s'ha aplicat en aquesta tesi en tots els càlculs fets, tant si es disposava del MEP com si no, degut a què representa una millora en la interpolació de les freqüències projectades. Al no disposar d'un MEP prou convergit (amb un pas δs prou petit), sovint és difícil obtenir corbes suaus per a les freqüències generalitzades al llarg del camí. Aquest fenomen és especialment important a la zona propera al punt de sella.

Una altra aplicació molt interessant de l'algorisme RODS és en el càlcul d'efectes cinètics isotòpics (KIEs). El MEP, per definició, depèn de la massa dels àtoms, ja que està calculat en coordenades escalades. Això significa que s'haurien de calcular dos MEPs, un per a cada reacció (amb i sense substitució isotòpica). L'aplicació del RODS permet utilitzar el MEP de la reacció sense substitució per a la que conté el canvi isotòpic, estalviant-nos així el càlcul de dos MEPs diferents.

3.4.4 Introducció d'efectes quàntics

Fins aquí, el càlcul de les constants de velocitat, tant amb la teoria de l'estat de transició convencional com la variacional, està basat en la mecànica clàssica: el moviment al llarg de la coordenada de reacció s'ha tractat clàssicament. Tot i això, la incorporació d'efectes quàntics és imprescindible per a l'obtenció de valors de constants de velocitat consistents i per tal d'explicar diferents fenòmens experimentalment observables. Efectes com la quantització dels nivells energètics, i més concretament, l'existència de les energies de punt zero, o efectes dinàmics com la penetració a través de la barrera, o *tunneling*, poden tenir un paper primordial en la cinètica d'algunes reaccions.

Funcions de partició quàntiques

El primer pas en la quantització de la TST és la substitució de les funcions de partició clàssiques per les corresponents quàntiques. La funció de partició quàntica de l'estat de transició generalitzat, $Q^{GT}(T, s)$, resulta del sumatori sobre tots els nivells energètics electrònics, vibracionals i rotacionals de cadascun dels graus de llibertat ortogonals al camí de reacció (cal recordar que el grau de llibertat corresponent al moviment al llarg de la coordenada de reacció es tracta separatament, i com a translació clàssica).

Si considerem negligible l'acoblament entre els diferents termes energètics, podem escriure la funció de partició com un producte de les diferents contribucions:

$$Q^{GT}(T, s) = Q_{el}^{GT}(T, s) \cdot Q_{vib}^{GT}(T, s) \cdot Q_{rot}^{GT}(T, s) \quad (3.54)$$

on els subíndexs *el*, *vib*, i *rot*, corresponen a les funcions de partició electrònica, vibracional, i rotacional, respectivament. Aquests dues últimes, les funcions de partició vibracional i rotacional, són les corresponents al nivell electrònic fonamental.

La funció de partició electrònica ve donada per:

$$Q_{el}^{GT}(T, s) = \sum_{\alpha=1} d_{\alpha}^{GT}(s) \exp[-E_{el}^{GT}(\alpha, s)/k_B T] \quad (3.55)$$

on $\alpha = 1, \dots$ indica l'estat electrònic ($\alpha = 1$ és l'estat electrònic fonamental), $d_\alpha^{GT}(s)$ és la degeneració de l'estat electrònic α , i $E_{el}^{GT}(\alpha, s)$ és l'energia de l'estat electrònic α mesurat des del zero d'energia global, amb $E_{el}^{GT}(\alpha = 1, s) = 0$. En general el sumatori de l'equació 3.55 convergeix ràpidament degut a què les diferències energètiques entre els diferents estats electrònics són grans. A més, s'assumeix que la funció de partició electrònica no depèn de s ; així, $Q_{el}^{GT}(T, s)$ esdevé $Q_{el}^{GT}(T)$.

En contrast amb la gran separació entre diferents nivells electrònics, els nivells rotacionals estan molt propers, de manera que en general la funció de partició quàntica s'aproxima a la clàssica, assumint-se espectre continu de nivells energètics rotacionals.

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{2k_B T}{\hbar^2} \mathbf{I}(s) \quad (3.56)$$

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \left[\left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^3 \pi \mathbf{I}_A(s) \mathbf{I}_B(s) \mathbf{I}_C(s) \right]^{(1/2)} \quad (3.57)$$

Les equacions 3.56 i 3.57 descriuen les funcions de partició rotacionals per a un sistema lineal i no lineal, respectivament. A l'equació 3.56, $\mathbf{I}(s)$ és el moment d'inèrcia, mentre que a l'equació 3.57 apareix el producte dels tres moments d'inèrcia principals. És important destacar que el nombre de simetria no apareix en la funció de partició rotacional perquè ja està incorporat a l'equació 3.49.

El tractament de la funció de partició vibracional es realitza, en general, sota l'aproximació harmònica:

$$Q_{vib}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{3N-7} \mathbf{Q}_{vib,m}^{GT}(T, s) \quad (3.58)$$

Cadascuna de les m funcions de partició vibracionals ve descrita per:

$$\mathbf{Q}_{vib,m}^{GT}(T, s) = \sum_{n_m} \exp[-E_{vib,m}^{GT}(n_m, s)/k_B T] \quad (3.59)$$

on $E_{vib,m}^{GT}(n_m, s)$ és l'energia del nivell vibracional harmònic n_m al mode m , mesurada respecte $V_{MEP}(s)$, que ve donada per:

$$E_{vib,m}^{GT}(n_m, s) = \left(n_m + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_m^{GT}(s) \quad (3.60)$$

on $\omega_m^{GT}(s)$ és la freqüència de vibració associada al mode normal m al punt s del camí de reacció.

El sumatori a l'equació 3.59 pot aproximar-se a l'expressió analítica:

$$Q_{vib,m}^{GT}(T, s) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_m(s)}{k_B T}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_m(s)}{k_B T}\right]} \quad (3.61)$$

Pel que fa a les funcions de partició de reactius, es segueix un tractament anàleg al presentat per la funció de partició de l'estat de transició generalitzat.

Energies de punt zero

L'obtenció de la corba d'energia potencial adiabàtica deriva directament del càlcul de l'energia vibracional de punt zero, que segons l'aproximació harmònica es defineix com:

$$\epsilon_{int}^G(s) = \frac{1}{2} \hbar \sum_{m=1}^{3N-7} \omega_m(s) \quad (3.62)$$

Així, la corba d'energia d'energia potencial adiabàtica és:

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + \epsilon_{int}^G(s) \quad (3.63)$$

Inclusió de l'anharmonicitat

Anteriorment s'ha presentat la descripció de la funció de partició corresponent a la part vibracional, sota l'aproximació harmònica. Sovint, cal tenir en compte que molts graus de llibertat del sistema queden descrits mitjançant funcions anharmòniques, els efectes de les quals poden esdevenir importants. Aquest fet és especialment crític en sistemes amb graus de llibertat poc lligats, les vibracions dels quals no responen en absolut a una superfície de potencial harmònica. En aquests casos és important introduir correccions anharmòniques. A més, un altre tipus d'anharmonicitat, més difícil de tractar, és l'acoblament entre diferents modes, també coneguts com a termes creuats. Aquests termes creuats acoblen els diferents modes vibracionals entre ells i també amb les rotacions.

En aquest treball de tesi s'han introduït correccions de rotor impedit, les característiques de les quals s'explicaran quan s'apliquin al problema concret. Més detalls sobre aquestes funcions de partició impedides (o *hindered*)

es poden trobar a les referències 140 i 141.

Fins al moment, hem incorporat els efectes quàntics en les funcions de partició dels graus de llibertat corresponents als moviments ortogonals al camí de reacció. No cal oblidar que el tractament del moviment al llarg de la coordenada de reacció el continuem fent com una translació clàssica. Aquest fet serà corregit mitjançant la incorporació d'efectes de túnel. [66, 132]

Efectes quàntics en la coordenada de reacció: tunneling

La inclusió d'efectes quàntics presentada fins el moment (a través de les funcions de partició quàntiques, o els tractaments anharmònics) dóna lloc a una constant de velocitat quàntica "híbrida", on els graus de llibertat ortogonals al camí de reacció es tracten sota els principis de la mecànica quàntica, mentre que el moviment al llarg de la coordenada de la reacció continua tractant-se clàssicament. La constant de velocitat resultant, $k^{CVT}(T)$, no té en compte el túnel, de manera que cal corregir aquesta deficiència mitjançant la introducció d'un factor multiplicatiu, el coeficient de transmissió, [66, 132] $\kappa(T)$:

$$k^{CVT/Y}(T) = \kappa^{CVT/Y}(T)k^{CVT}(T) \quad (3.64)$$

Els fenòmens de túnel són una conseqüència de la naturalesa ondulatoria del sistema. Degut a la dualitat ona-partícula que qualsevol sistema presenta, aquest pot comportar-se com una ona de manera que la restricció energètica de la barrera de la reacció desapareix. Així, una part de les molècules del nostre sistema, tot i no tenir una energia igual o superior a la barrera energètica, poden travessar-la donant lloc a la formació de productes. Situant el coll d'ampolla de la reacció al màxim d'energia (potencial o lliure) del camí, estem negligint aquestes trajectòries. Donat que les propietats ondulatories de la matèria guanyen importància a mesura que la massa del sistema disminueix (per exemple, el tractament quàntic dels electrons és imprescindible per descriure'ls), els efectes de túnel seran més importants en àtoms lleugers, i especialment, en reaccions de transferència d'hidrogen. El coeficient de transmissió, $\kappa^{CVT/Y}(T)$, a més dels efectes quàntics dinàmics i els fenòmens de reflexió no clàssica, també inclou l'acoblament entre aquests efectes i la resta de graus de llibertat. La curvatura del camí de reacció acobla el moviment de la coordenada de reacció amb la resta de moviments de vibració.

El mètode més senzill i comú per comptabilitzar els fenòmens de túnel en la teoria de l'estat de transició convencional és la correcció semi-clàssica Wigner: [66, 132]

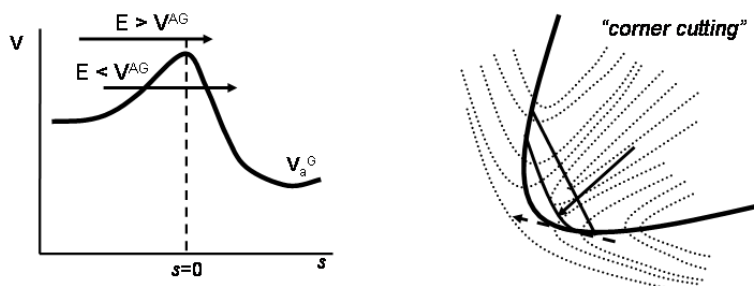


Figura 3.6: Efectes quàntics a la coordenada de reacció. **Esquerra.** El valor de V^{AG} correspon al màxim de la corba adiabàtica (energia potencial més energia de punt zero), que és la utilitzada per calcular el túnel. **Dreta.** Representació de la curvatura del camí de reacció.

$$\kappa^{\ddagger/W}(T) = 1 + \frac{1}{24} |\hbar\omega^{\ddagger}/k_B T|^2 \quad (3.65)$$

on ω^{\ddagger} és la freqüència imaginària al punt de sella (estat de transició a la TST). Per a què aquesta correcció sigui vàlida, les contribucions al túnel han de provenir només de la regió de la superfície d'energia potencial al voltant del punt de sella, on les freqüències vibracionals ortogonals no varien significativament, i el potencial al llarg del camí de reacció queda aproximat per una paràbola invertida. A més, la curvatura del camí de reacció ha de ser negligible. Per aquestes raons, la utilització de la correcció de Wigner és justificable només a temperatures altes, on el factor de correcció és molt proper a 1. Quan aquest factor s'allunya de la unitat, les aproximacions utilitzades deixen de ser vàlides i cal utilitzar d'altres models més acurats. Per sistemes amb una gran curvatura del camí de reacció el tractament esdevé més complicat, i les metodologies necessàries pel seu tractament s'exposaran de forma molt resumida al final d'aquest apartat.

Al llarg d'aquesta tesi, els diferents camins de reacció presenten una curvatura petita. Per a aquest tipus de sistemes, podem assumir que la correcció quàntica dominant prové del túnel a la regió al voltant del punt de sella. El tractament es realitza aproximat el moviment monodimensional al llarg de la coordenada de reacció mitjançant un potencial efectiu i una massa efectiva reduïda.

Per obtenir el potencial efectiu assumim que els graus de llibertat ortogonals a la coordenada de reacció es comporten adiabàticament (no canvien el seu estat quàntic) al llarg del camí. Aquesta aproximació es basa en la hipòtesi que el moviment als graus de llibertat vibracionals, rotacionals, i electrònics és ràpid comparat amb el moviment del sistema al llarg del

camí. En l'aproximació de Born-Oppenheimer (utilitzada en la construcció de la PES) ja es prenia el moviment als graus de llibertat electrònics, com a adiabàtic. A més, a baixes temperatures, on els efectes de túnel són més importants, un sistema quantitzat està al seu nivell fonamental, de manera que el potencial adiabàtic monodimensional que governa el moviment al llarg del camí s'aproxima a la corba d'energia potencial adiabàtica de l'estat fonamental; és a dir, la definida a l'equació 3.63. Aquesta aproximació redueix el problema al moviment en una dimensió d'una massa puntual (μ) al llarg de la corba potencial adiabàtica, $V_a^G(s)$.

Així, l'aproximació vibracional adiabàtica defineix el coeficient de transmissió CVT com la relació entre la probabilitat de transmissió quàntica i la corresponent clàssica per la mateixa barrera adiabàtica:

$$\kappa^{CVT/SCT}(T) = \frac{\int_0^\infty P^{SCT}(E) \exp(-\frac{E}{k_B T}) dE}{\int_{V_{AG}}^\infty \exp(-\frac{E}{k_B T}) dE} \quad (3.66)$$

on V^{AG} denota el valor màxim de $V_a^G(s)$. El numerador i denominador de l'equació 3.66 representen la probabilitat de travessar la barrera assumint un comportament quàntic o clàssic, respectivament. Clàssicament, quan l'energia del sistema és inferior a la de la barrera, aquesta probabilitat és zero (per això el límit inferior de la integral és l'energia del màxim de l'adiabàtica).

Podem definir quatre regions diferents per la probabilitat $P(E)$:

- si $E < E_0$, $P(E) = 0$; on E_0 és l'energia lliandar, que es defineix com a:

$$E_0 = \max [V_a^G(s = -\infty), V_a^G(s = +\infty)] \quad (3.67)$$

- $E_0 \leq E \leq V^{AG}$, llavors, $P(E)$ es calcula com:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}} \simeq e^{-2\theta(E)} \quad (3.68)$$

on la integral d'acció imaginària $\theta(E)$ és:

$$\theta(E) = \frac{(2\mu)^{1/2}}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} [V_a^G(s) - E]^{1/2} ds \quad (3.69)$$

on s_1 i s_2 són els valors de la coordenada de reacció s als punts de penetració i sortida de la barrera a la corba adiabàtica, respectivament. És interessant destacar que, a mesura que l'amplada de la barrera augmenta, el valor de $\theta(E)$ augmenta, de manera que la probabilitat de penetració de la barrera, $P(E)$, disminueix. D'altra banda, si la massa del sistema (en termes de massa reduïda, μ) augmenta, $\theta(E)$ també augmenta, i de nou, la $P(E)$ disminueix. La massa reduïda, si utilitzem com a sistema de coordenades les cartesianes ponderades, ja està inclosa en el perfil adiabàtic.

- Quan $V^{AG} \leq E \leq (2V^{AG} - E_0)$, la probabilitat de penetració $P(E)$ és:

$$P(E) = 1 - P(2V^{AG} - E) \quad (3.70)$$

Aquesta regió energètica incorpora els efectes de la reflexió no-clàssica. Amb aquesta definició de la $P(E)$ aconseguim obtenir un continu per energies superiors al màxim de la corba adiabàtica.

- Finalment, quan $E > (2V^{AG} - E_0)$, la $P(E) = 1$, ja que l'energia és prou gran com perquè la reflexió quàntica no tingui lloc.

Com s'ha pogut veure, la integral d'acció imaginària, $\theta(E)$ s'avalua al llarg del MEP. En camins de reacció sense curvatura no hi ha forces centrífugues que puguin allunyar el sistema del MEP, de manera que aquesta avaluació és raonable. Tot i això, hi ha casos en què incloure la curvatura del camí resulta imprescindible per obtenir bons resultats; aquesta inclusió es pot fer mitjançant la modificació del camí de tunel. En conseqüència, existeixen diferents estratègies per avaluar els coeficients de transmissió en funció de l'acoblament entre el MEP i la resta de graus de llibertat, a través de la curvatura.

Al programa PolyRate, [136] hi ha tres opcions d'incorporar els efectes de la curvatura, que són:

- Minimum-Energy-Path Semiclassical Adiabatic Ground-State (MEP-SAG), conegut com a Zero Curvature Tunneling (ZCT) [66, 132, 142–145]
- Centrifugal-Dominant-Small-Curvature Semiclassical Adiabatic Ground-State (CD-SCSAG) o mètode Small Curvature Tunneling (SCT) [146]
- Large-Curvature Ground-State versió 3 o 4 (LCG3 [66, 132, 136, 147, 148] o LCG4 [149]): LCT.

El mètode ZCT és només una aproximació al mètode SCT quan no es disposa d'informació suficient per poder obtenir la curvatura del camí de reacció. En els diferents treballs realitzats en aquesta tesi hem utilitzat sempre l'aproximació SCT, la qual es troba àmpliament descrita a la referència 146.

3.4.5 Teories CUS i CCUS: aplicació a reaccions químiques no elementals

Fins al moment, s'han presentat estratègies per al càlcul de la constant de velocitat d'una reacció amb un únic estat de transició (en el sentit variacional; és a dir, no té perquè haver-hi punt de sella). En canvi, hi ha força reaccions que són més complexes, i el camí que segueixen per arribar a productes passa per diversos colls d'ampolla, és a dir, al llarg del camí apareixeran diferents màxims al perfil d'energia lliure de Gibbs. D'altra banda, quan estudiem canals competitiu també hem de tenir en compte la contribució de cadascun d'ells a la constant de velocitat global. Aquest cas podria ser vist també com l'aparició de diversos colls d'ampolla, en camins amb origen comú però destins diferents.

Per tal de resoldre aquests casos (es poden veure de manera gràfica a la figura 3.7), aplicarem la Teoria Estadística Unificada. [66, 132]

Teoria Estadística Unificada Canònica: CUS

En camins de reacció on apareix més d'un màxim al llarg del perfil d'energia lliure hem de tenir en compte com influeix cadascun d'ells la constant de velocitat. A més, també cal tenir en compte els mínims que connecten els dos màxims, ja que aquests també contribuiran al flux total de la reacció. El model estadístic unificat canònic (CUS) [150] ens proporciona una expressió que corregeix la constant tenint en compte el recreuament degut a la presència de diversos colls d'ampolla.

L'expressió final, i aplicada al model canònic és:

$$\frac{1}{k^{CUS}(T)} = \frac{1}{k_1(T)} - \frac{1}{k_{RC}(T)} + \frac{1}{k_2(T)} - \frac{1}{k_{PC}(T)} + \frac{1}{k_3(T)} \quad (3.71)$$

on $k_1(T)$, $k_2(T)$ i $k_3(T)$ són les constants de velocitat avaluades als dos màxims, mentre que $k_{RC}(T)$ i $k_{PC}(T)$ són el flux avaluat al mínim d'energia lliure corresponent al complex de reactius RC i de productes PC, respectivament.

Teoria Estadística Unificada Canònica per canals competitiu: CCUS

Aquest model és una variant de la teoria CUS, que permet el tractament de reaccions amb diferents màxims d'energia lliure en paral·lel. La constant de velocitat del procés global CCUS, [151] ve donada per l'expressió:

$$k^{CCUS}(T) = k_1(T) + k_2(T) + \dots + k_n(T) \quad (3.72)$$

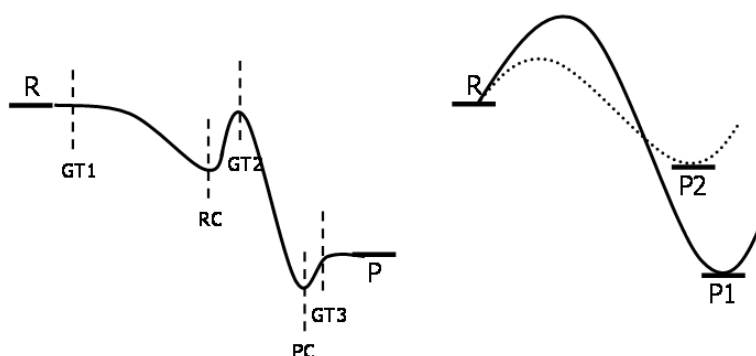


Figura 3.7: **Esquerra:** representació gràfica del perfil d'una reacció amb diferents màxims (i mínims) d'energia lliure al llarg del camí. **Dreta:** representació d'una reacció amb dos possibles mecanismes competitius.

on $k_1(T)$, $k_2(T)$, $k_n(T)$ són les constants de velocitat corresponents a cadascun dels n camins que poden seguir els reactius. Si aquests camins venen descrits per un únic coll d'ampolla, $k_1(T)$ i $k_2(T)$ seran les corresponents constants de velocitat avaluades als dos màxims. En canvi, si els camins tenen un perfil com els descrits anteriorment (veure Figura 3.7), cadascuna de les constants de velocitat $k_1(T)$ i $k_2(T)$ s'hauran d'avaluar amb el model CUS.

Capítol 4

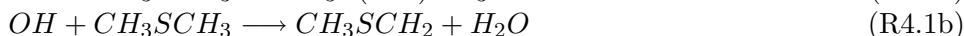
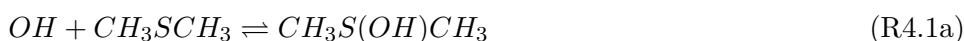
Caracterització de la Superfície d'Energia Potencial de la reacció d'iniciació: DMS + OH

4.1 Introducció i objectius

La reacció entre el DMS i el radical hidroxil ha estat estudiada per diversos grups experimentals; d'aquests treballs es deriven una gran quantitat de dades, la majoria de les quals es troben recollides a les referències 12, 26, 29, 152–154.



A partir de totes aquestes dades, provinents tant d'experiments al laboratori com de mesures de camp, s'ha proposat que la reacció R4.1 transcorre per un mecanisme basat en dos canals:



El camí (R4.1a) correspon a la formació reversible de l'adducte $CH_3S(OH)CH_3$, del qual es disposa d'evidències experimentals de la seva existència; [155, 156] fins i tot s'ha aconseguit mesurar la seva constant d'equilibri en funció de la temperatura. D'altra banda, el camí (R4.1b) representa l'abstracció d'un dels hidrogens del DMS per part del radical hidroxil per formar el radical CH_3SCH_2 i aigua. Ravishankara i col·laboradors [156] també van proposar l'existència de dos camins més pels quals pot tenir lloc la reacció R4.1:



Malgrat proposar-los, van obtenir uns rendiments relatius de <0.07 per la reacció (R4.1c) i <0.04 per la (R4.1d), en tant per 1.

En absència d'oxigen, la reacció té lloc fonamentalment a través del mecanisme d'abstracció. En canvi, en presència de O_2 , la constant de velocitat depèn de la pressió d'oxigen. [155] Aquestes observacions són consistents amb un mecanisme de dos canals: un camí d'abstracció d'hidrogen i un altre on el radical hidroxil pot reaccionar amb el DMS per formar de manera reversible l'adducte $CH_3S(OH)CH_3$ el qual, a la seva vegada, pot reaccionar amb l'oxigen o retornar cap a reactius.

A nivell teòric també s'han publicat diversos treballs fonamentalment centrant-se en la caracterització de l'espècie $CH_3S(OH)CH_3$, la qual ha estat subjecte d'una gran controvèrsia. [157–163] El mecanisme d'abstracció també ha estat estudiat, i s'han calculat les corresponents constants de velocitat. [164, 165]

Així doncs, tenint en compte que actualment encara existeixen discrepàncies sobre la naturalesa d'alguns dels complexos que es formen al llarg dels principals camins de la reacció $DMS + OH$, ens proposem estudiar en profunditat les característiques de la superfície d'energia potencial per a cadascun dels canals de la reacció R4.1. A més, amb l'objectiu de detectar possibles anomalies intrínseques al mètode de càlcul, farem aquesta caracterització utilitzant diferents metodologies dins de la teoria d'estructura electrònica. Finalment, i com a primera part del projecte que suposa la realització d'aquest treball de tesi sobre la degradació atmosfèrica del DMS, volem establir un mètode de càlcul prou robust per a l'estudi de totes les reaccions implicades en l'esquema d'oxidació del DMS.

4.2 Detalls computacionals

4.2.1 Geometries i freqüències

L'optimització de totes les geometries s'ha portat a terme emprant tres metodologies d'estructura electrònica diferents: Teoria del Funcional de la Densitat (DFT), [89, 166–168] Teoria de Pertorbacions Møller-Plesset fins a segon ordre (MP2), [83], i la metodologia d'Interacció de Configuracions Quadràtica (QCISD). [111] Pel què fa als càlculs DFT, tots els funcionals emprats són híbrids, és a dir, contenen una part de bescanvi exacte Hartree-Fock. Els tres funcionals provats són:

- B3LYP: on la part de bescanvi és el funcional Becke3, [89–91] mentre que la de correlació correspon al funcional de Lee, Yang i Parr. [93–95] Aquest funcional conté un 20% de bescanvi exacte HF.
- BH&HLYP: amb el mateix funcional de correlació que el B3LYP, però en aquest cas el funcional de bescanvi és el de Becke half&half, [169]

que vol dir que el bescanvi exacte HF inclòs és del 50%.

- mPW1K: [100] que parteix del funcional de bescanvi mPW d'Adamo i col·laboradors, [170] i el de correlació és el funcional de Perdew i Wang de l'any 1991 (PW91), [96] on el percentatge de bescanvi exacte s'ha optimitzat en funció d'una base de dades contenint alçades de barrera i energies de reacció. [100] Segons aquest procés, el percentatge de bescanvi exacte que s'obté és del 42.8%.

Els resultats obtinguts amb DFT es comparen amb els que proporciona el mètode MP2, que ja s'ha utilitzat prèviament per descriure aquesta reacció. [157,164] Per últim, les geometries QCISD es consideraran com les de referència donat que hi ha diversos estudis que conclouen que, dins els mètodes monoreferencials, aquesta metodologia proporciona una bona aproximació per a les geometries en reaccions radicalàries a capa oberta. [171]

Pel què fa a les funcions de base, s'han utilitzat tres tipus diferents:

- Funcions de base de Pople doble- ζ : 6-31+G(d,p) i 6-31++G(2d,p). [172, 173]
- Funcions de base de Dunning doble i triple- ζ : aug-cc-pVDZ i cc-pVTZ. [174]
- Conjunt de funcions de base MG3S, desenvolupada per Truhlar i col·laboradors. [127] El conjunt de funcions MG3S és idèntic a la base 6-311++G(2df,2p) per als àtoms de C i O i per a l'hidrogen, excepte que per a aquests s'han eliminat les funcions difoses. Per al sofre, la base MG3S és molt similar a la 6-311+G(3d2f). La principal característica d'aquest conjunt de funcions de base és que les funcions d estan molt concentrades sobre els àtoms. [175]

A la taula 8.2 es mostren de forma esquemàtica les combinacions de mètodes d'estructura electrònica i conjunts de funcions de base emprats en aquest treball.

La natura de tots els punts estacionaris optimitzats s'ha determinat mitjançant l'anàlisi del nombre de valors propis negatius a la matriu de derivades segones de l'energia diagonalitzada: 0 als mínims i 1 als punts de sella. Les magnituds termodinàmiques s'han calculat segons la formulació de la termodinàmica estadística, amb els models de gas ideal, rotor rígid i oscil·lador harmònic per a les corresponents funcions de partició.

4.2.2 Energies

Amb l'objectiu de millorar la descripció energètica del sistema, sobre algunes de les geometries (assenyalades a la taula 8.2 amb *) es van realitzar diferents càlculs puntuals de més alt nivell (HL). Com a metodologies HL s'han

Taula 4.1: Resum dels diferents mètodes d'estructura electrònica i conjunts de funcions de base emprats en l'optimització de geometries per a la reacció R4.1. La combinació de mètode i base realitzada s'ha assenyalat amb una x; a més, les caselles marcades amb * implica que s'han realitzats càlculs puntuals de l'energia a un nivell més alt sobre aquelles geometries.

	B3LYP	BH&HLYP	mPW1K	MP2	QCISD ^a
6-31+G(d,p)				*	*
6-31++G(2d,p)	*	x		x	
aug-cc-pVDZ				x	
cc-pVTZ	x				
MG3S	x		*		

^a Les freqüències s'han calculat al nivell: QCISD/6-31G(d)

fet servir les basades en càlculs QCISD(T) i en CCSD(T). Donat l'elevat cost computacional d'aquestes metodologies, i sobretot el fet que la convergència dels mètodes Coupled-Cluster amb la grandària de la base sigui molt lenta, hem fet servir diferents esquemes d'extrapolació, que s'expliquen a continuació.

- Esquema d'extrapolació Coupled-Cluster desenvolupat per Sekuřak i col·laboradors: CCSD(T)_{extrp}. [164] Aquest esquema inclou la correcció pel canvi del conjunt de funcions de base 6-311++G(d,p) per 6-311++G(2df,2pd).
- Límit de base infinita CCSD(T)/IB de Truhlar i col·laboradors. [118, 119] En aquest esquema es combinen les energies HF i CCSD(T) obtingudes pels conjunts de funcions de base de Dunning cc-pVDZ i cc-pVTZ, escalades per uns factors que permeten obtenir el valor del límit de base infinita.
- *Multi-Coefficient Correlation Method* MCG3/3 i G3S/3, també desenvolupats al grup de Truhlar. [125, 126, 128, 129] Aquests esquemes es basen en el mètode Gaussian-3 (G3) [123], on s'han incorporat coeficients per escalar els diferents termes, i s'ha eliminat el terme de correcció d'alt nivell (HLC).

4.2.3 Camins de reacció

Els camins de mínima energia (MEPs) [69, 70] que connecten els diferents mínims s'han obtingut a cadascun dels nivells de càlcul segons l'algorisme Gonzalez-Schlegel en coordenades internes escalades per la massa, [176] tal i com es troba implementat al paquet de programes Gaussian03. [177] El pas

del camí, δs (on s indica la distància al llarg del MEP), utilitzat és de 0.01 bohr (el valor d'escala és 1 uma). Pels camins sense un punt de sella s'ha calculat la coordenada distingida (DCP) on es fixa alguna de les coordenades i la resta de graus de llibertat es relaxa per a diferents valors de la primera.

Tots els càlculs realitzats en aquest treball s'han portat a terme amb el paquet de programes Gaussian03, [177] excepte les energies MCG3/3, per a les quals s'ha emprat el programa MULTILEVEL v.3.0.1. [178]

4.3 Resultats i Discussió

Els punts més rellevants per a la superfície d'energia potencial (PES), en termes d'energia potencial adiabàtica (energia potencial clàssica més correccions de punt zero) pels diferents canals de la reacció DMS + OH en absència d'oxigen, es presenta a la figura 4.1. A la taula 4.3 es mostren els resultats obtinguts amb alguns dels mètodes especificats anteriorment (per a un llistat complet, consultar la referència 1). S'ha trobat que la reacció pot procedir via tres camins diferents.

- Addició-eliminació: canal (R4.1ac) on el radical hidroxil primer s'adiciona al sofre del DMS, per formar un adducte (anomenat AD), el qual pot descomposar per donar el radical CH_3 i CH_3SOH . Aquesta és la primera vegada que es proposa que els camins (R4.1a) i (R4.1c) pertanyen al mateix canal a la superfície d'energia potencial de la reacció R4.1.
- Abstracció: canal (R4.1b) que representa l'abstracció d'un dels hidrogens del DMS per formar el radical CH_3SCH_2 i aigua; aquesta reacció pot tenir lloc a través de dos mecanismes diferents: un mecanisme directe on no hi ha cap complex previ a l'estat de transició de la reacció, i l'altre, on es forma un complex al canal d'entrada de reactius. Malgrat aquesta diferència, el canal de sortida és comú per a tots dos mecanismes, i té lloc a través de la formació d'un complex de productes, on l'aigua ja formada interacciona amb el radical CH_3SCH_2 , abans de separar-se per donar lloc als productes. L'estudi del canal directe amb tot els mètodes de càlcul no s'ha realitzat ja que és de preveure que tindrà un comportament anàleg al camí estudiat.
- Eliminació de metanol: canal (R4.1d) que és una reacció tipus $\text{S}_\text{N}2$ on l'OH força la sortida d'un grup metil del DMS per formar el radical CH_3S i metanol.

Les geometries corresponents als diferents punts estacionaris, tant mínims com estats de transició, trobats als tres canals es presenten a les figures 4.2 i 4.3, respectivament. A continuació s'analitzaran els trets més rellevants de cadascun dels canals per separat.

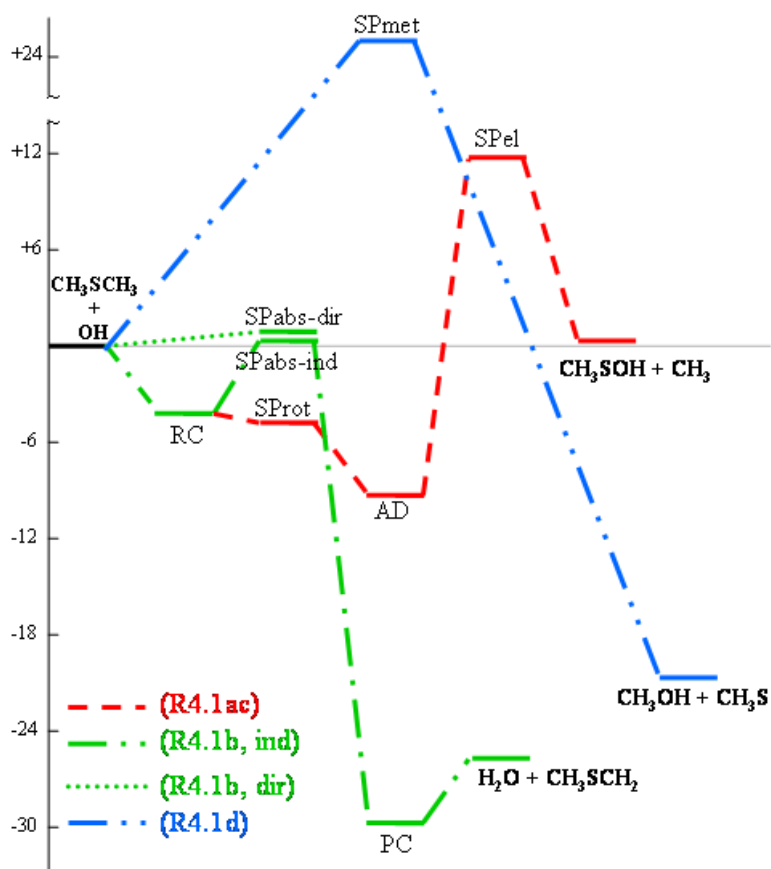


Figura 4.1: Diagrama d'energia potencial adiabàtica pels tres canals de la reacció DMS + OH: addició-eliminació (R4.1ac, en vermell), abstracció (directa i indirecta, R4.1b, en verd), i substitució metil-OH (R4.1d, en blau). Les energies estan calculades al nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S, i les freqüències estan escalades per 0.9581. [179].

4.3.1 Canal d'addició-eliminació (R4.1ac)

A la figura 4.2 es presenten les geometries de les estructures dels dos complexos trobats en aquest canal, etiquetats com a RC i AD, respectivament.

El complex RC (punt comú amb el canal d'abstracció) representa una interacció dipol-dipol a llarga distància, i ha estat caracteritzat com a mínim en tots els mètodes d'estructura electrònica utilitzats, tant DFT com MP2 i QCISD. La natura d'aquest complex havia generat molta discussió en el passat. Tureček [159] va caracteritzar aquest complex d'interacció S-H estabilitzat 4.78 kcal/mol a nivell MP2(full)/6-31+G(d). Uns anys més tard, però, va reexaminar aquest resultat, amb un conjunt de funcions de base més gran i no va poder localitzar el corresponent mínim, [160] de manera

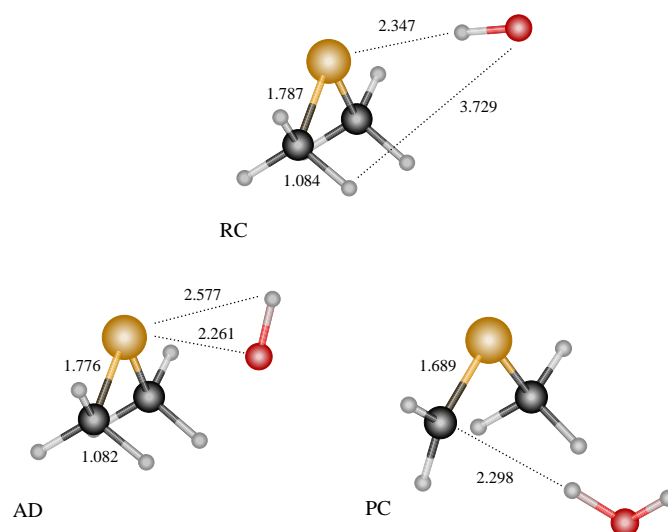


Figura 4.2: Geometries dels tres mínims trobats als canals (R4.1ac) i (R4.1b) de la reacció entre el DMS i el radical hidroxil, calculades al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S. Les distàncies es mostren en Å i els angles en graus.

que va atribuir el primer resultat a un artefacte de l'optimització amb una base petita. Al mateix temps, Wang i col·laboradors [161] van poder localitzar aquesta estructura tant amb el mètode MP2 com B3LYP, i amb diferents funcions de base. Molt recentment, Fourré i Bergès [180] han dut a terme càlculs a nivell BH&LYP, B3LYP i CCSD(T) i no han localitzat l'estructura d'aquest complex amb cap d'ells. Els nostres resultats mostren que l'energia d'estabilització respecte reactius del complex RC oscil·la entre els 5.03 i 5.62 kcal/mol, depenent del mètode HL utilitzat, en general valors força similars als dels mètodes LL, i que confirmen el caràcter dipol-dipol d'aquesta interacció, en concordança amb els primers resultats obtinguts per Tureček. [159]

El segon complex DMS-OH localitzat correspon a l'adducte d'addició AD, que representa un enllaç a dos centres i tres electrons (2c-3e) entre els àtoms de S i O. Igual que pel complex RC, també hi ha hagut molta controvèrsia al llarg dels anys sobre l'existència o no d'aquest adducte. [157–161] Experimentalment, aquest complex va ser observat de manera directa per primera vegada l'any 1995 per Wine i col·laboradors, [155] i van publicar les constants de velocitat tant de la formació com de la descomposició cap a reactius. Ravishankara i col·laboradors [156] també van aportar dades sobre aquest adducte: les seves constants d'equilibri van ser mesurades a temperatures entre 217 i 245 K. Malauradament, sembla que tant la teoria basada en funció d'ona com la del funcional de la densitat fallen en la descripció d'aquest tipus d'enllaços 2c-3e. La primera tendeix a sobreestimar la lo-

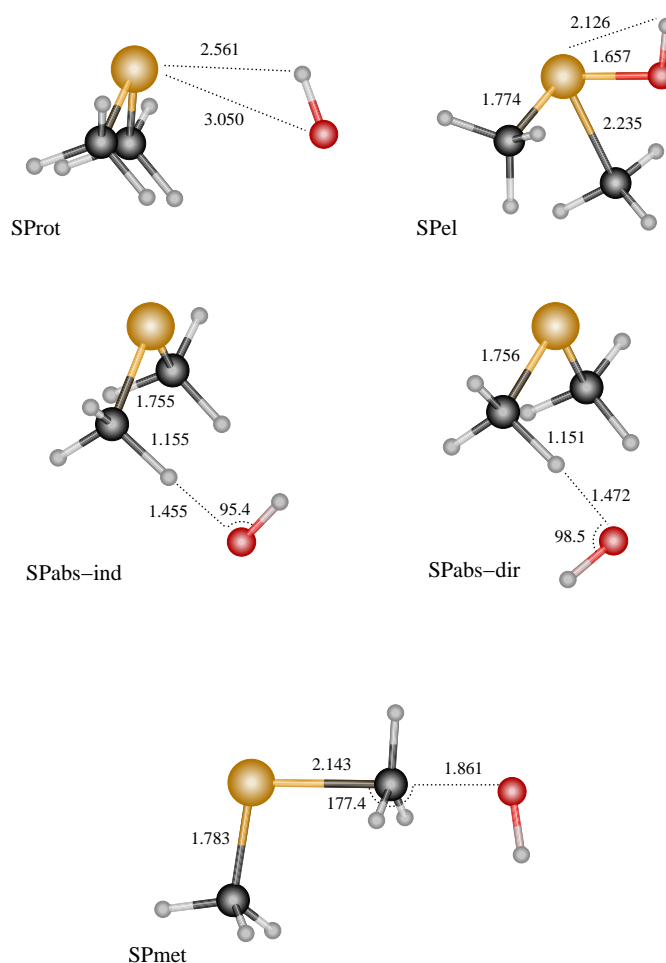


Figura 4.3: Geometries dels diferents punts de sella trobats als canals (R4.1ac), (R4.1b) i (R4.1d) de la reacció entre el DMS i el radical hidroxil, calculades al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S. Les distàncies es mostren en Å i els angles en graus.

calització de la distribució de spin, mentre que la segona la infravalora. El nostre resultat també reflexa aquesta tendència: B3LYP sobreestima l'energia d'estabilització de l'adducte AD (independentment de la base utilitzada), mentre que BH&HLYP la infravalora, representant aquests dos funcionals els extrems superior i inferior dels nostres resultats. Malgrat aquestes discrepàncies, en utilitzar mètodes HL, el rang d'energies d'estabilització es redueix fins a 10.15-12.42 kcal/mol.

Els dos complexos OH·DMS presentats fins al moment (RC i AD) estan connectats a la PES per una estructura de punt de sella, que representa el canvi d'interacció S-H a llarga distància, per la S-O a distàncies curtes.

Aquest estat de transició, anomenat SProt, representa el gir de l'OH canviant la seva orientació respecte el DMS. La seva geometria es pot veure a la figura 4.3. Malgrat això, en incloure el valor de l'energia de punt zero, el complex RC deixa de ser estable al llarg del camí de formació del AD: per exemple, a nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S, l'energia adiabàtica del RC és de -3.90 mentre que el SProt està situat 0.04 kcal/mol per sota d'ell.

Com ja s'ha dit, experimentalment s'han mesurat les constants d'equilibri per l'adducte DMS-OH, utilitzant l'anàleg hexadeuterat del DMS: DMS-d₆. [155, 156, 181–183] L'equilibri es manté en absència d'oxigen perquè els camins de desaparició de l'adducte (que no siguin la descomposició unimolecular cap a reactius) inclosos en els models, són massa lents com per alterar l'equilibri. En la nostra PES, l'adducte queda connectat amb l'eliminació d'un grup metil, a través de l'estat de transició SPel, la geometria del qual es troba representada a la figura 4.3. Aquesta connexió no estava inclosa en els models anteriors, però donada l'elevada barrera (de més de 20 kcal/mol), l'equilibri de formació de l'adducte queda igualment inalterat.

S'han calculat les dades termodinàmiques corresponents a la formació de l'adducte (entalpia, entropia i energia lliure d'enllaç) a 298 K, amb tots els nivells de teoria exposats. En resum, els càlculs HL proporcionen tots un valor de l'entalpia d'enllaç en el rang experimental: -8.08 - -10.43 kcal/mol (en funció del nivell de càlcul) vs. -13 ± 3 kcal/mol [155] o -10.7 ± 2.5 kcal/mol. [156] El canvi entròpic també concorda amb els valors prèviament publicats. [155, 156] L'energia lliure d'enllaç obtinguda amb els mètodes HL pren valors des de 1.08 fins a -1.91 kcal/mol.

Les corresponents constants d'equilibri, també pel sistema deuterat (DMS-d₆-OH), al rang de temperatures experimental, es mostren a la taula 4.2, a dos dels nivells de càlcul HL. Els valors mostren com tots dos mètodes donen valors raonables tenint en compte l'incertesa de les mesures experimentals. Per tant, com es veurà al següent capítol, la tria del mètode de càlcul òptim per aquest sistema, es realitzarà en base al camí d'abstracció.

4.3.2 Canal abstracció d'hidrogen (R4.1b)

A la figura 4.2 es presenten les geometries de les estructures dels dos mínims (complex de reactius, RC, i complex de productes, PC) trobats en aquest canal. Pel què fa als punts de sella, es poden veure les seves representacions geomètriques a la figura 4.3.

En primer lloc, cal destacar els dos possibles mecanismes pels quals pot transcórrer l'abstracció: **a.** un camí indirecte, on primer es forma un complex de reactius (anomenat RC, i comú al camí d'addició-eliminació), i l'estat de transició es troba 1.52 kcal/mol per sobre de reactius (a nivell mPW1K/MG3S), i **b.** un camí directe on l'OH s'acosta directament al DMS per abstraure un hidrogen, i la barrera és de 1.74 kcal/mol (al mateix nivell de càlcul). El camí de sortida és comú per als dos mecanismes, i es forma

Taula 4.2: Energies lliures de Gibbs de formació de l'adducte (en kcal/mol, des de reactius, DMS- d_6 i OH, $\sigma^R = 2$) al rang de temperatures estudiat experimentalment. K_c i $(K_c)_{exp}$ són els valors de les constants d'equilibri teòric i experimental, respectivament (en $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1}$). Les energies s'han calculat sobre les geometries optimitzades a nivell mPW1K/MG3S; les freqüències s'han escalat per un factor de 0.9581. [179]

T (K)	ΔG_{AD-d_6}		$K_c \times 10^{17}$		$(K_c)_{exp} \times 10^{17}$
	MCG3/3	CCSD(T)/IB	MCG3/3	CCSD(T)/IB	
217	-4.03	-3.44	35.2	8.89	26.7 ± 3.5
221	-3.92	-3.33	23.4	6.06	
225	-3.81	-3.22	15.8	4.19	13.9 ± 3.2
227	-3.75	-3.16	13.1	3.50	12.6 ± 2.1
229	-3.70	-3.10	10.8	2.94	8.8 ± 1.8
231	-3.64	-3.05	9.00	2.47	
233	-3.58	-2.99	7.52	2.09	7.8 ± 0.3
235	-3.53	-2.94	6.28	1.76	5.0 ± 3.0
239	-3.42	-2.83	4.45	1.27	
241	-3.36	-2.77	3.76	1.09	3.5 ± 0.2
250	-3.11	-2.52	1.82	0.55	
298.15	-1.82	-1.23	0.09	0.033	

un complex de productes on l'aigua ja formada interacciona amb el radical CH_3SCH_2 abans de donar lloc als productes.

Els dos punts de sella ($\text{SP}_{abs-ind}$ i $\text{SP}_{abs-dir}$) estan connectats per la rotació interna de l'OH. El perfil energètic que els connecta, calculat al nivell mPW1K/MG3S, es mostra a la figura 4.4. Aquest perfil s'ha obtingut mantenint fixada la distància O-H (O de l'OH i H del DMS que es transfereix) del punt de sella $\text{SP}_{abs-ind}$ (que és el primer que vem localitzar), i variant l'angle diedre corresponent a la rotació interna. El segon mínim trobat (molt poc profund) es va utilitzar com a punt de partida per a una cerca d'estat de transició; així, vem localitzar el segon punt de sella, $\text{SP}_{abs-dir}$, corresponent a l'abstracció directe. Els nostres resultats estan d'acord amb els publicats recentment per Sekiya i col·laboradors. [165]

Pel què fa al punt de sella del camí indirecte (és d'esperar que el directe tingui el mateix comportament), el funcional B3LYP infravalora la barrera mentre que el mètode MP2 la sobrevalora. En utilitzar mètodes HL les diferències es redueixen, i la barrera es situa entre -1.6 i 1.3 kcal/mol respecte reactius.

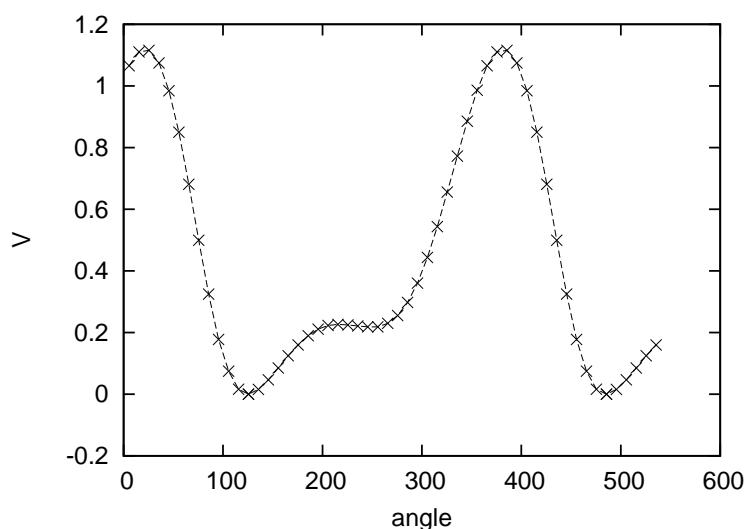


Figura 4.4: Perfil d'energia potencial clàssica (energia vs. $SP_{abs-ind}$, en kcal/mol) de la rotació interna de l'OH al punt estacionari $SP_{abs-ind}$, calculat al nivell mPW1K/MG3S. L'angle es dona en graus.

4.3.3 Canal (R4.1d): reacció tipus S_N2

A la figura 4.3 es presenta la geometria de l'estructura de l'únic punt estacionari trobat en aquest canal, el qual correspon a l'estat de transició que connecta reactius (DMS + OH) i productes ($CH_3OH + CH_3S$). A l'estat de transició, les dues distàncies relacionades amb la reacció (trencament de l'enllaç S-C i formació de l'enllaç C-O) mostren com l'eliminació de metanol té lloc a través d'un mecanisme concertat i és per això que podem considerar que la reacció és del tipus S_N2 . La barrera adiabàtica de la reacció oscil·la entre les 24.3 - 25.1 kcal/mol, depenent del mètode de càlcul emprat. En qualsevol cas, comparant amb les barreres trobades pels altres canals (R4.1a i R4.1b) aquest canal R4.1d no serà cinèticament rellevant i és per això que no s'analitzarà en més detall.

4.4 Recapitulació i conclusions

En aquest treball s'han examinat els camins d'iniciació del mecanisme oxidatiu del DMS per reacció amb l'OH en absència d'oxigen utilitzant un elevat nombre de mètodes d'estructura electrònica. Tal i com es pot veure a la taula 4.3 com la tria del mètode de càlcul és una qüestió delicada i que s'ha de realitzar amb precaució, ja que tant les barreres com les energies de reacció depenen molt d'aquest. Els càlculs LL poden proporcionar resultats inadequats generant informació cinètica i termodinàmica errònia. En can-

vi, molts dels mètodes multinivell emprats convergeixen cap a valors més realistes en un marge força estret. A més, es demostra que la utilització d'aquests esquemes multinivell, que extrapolen l'energia fins a un nivell més alt, eviten realitzar el càlcul *single-point* corresponent, molt més car computacionalment que l'esquema d'extrapolació.

L'oxidació del DMS per OH està iniciada per tres possibles canals. Un d'ells correspon a l'abstracció d'un hidrogen, que pot tenir lloc de manera directa o indirecta, i la seva barrera se situa al voltant de les 0 kcal/mol (els valors oscil·len entre -1.6 i 1.3 kcal/mol); Un altre representa l'addició del OH donant lloc a un adducte d'addició estabilitzat 8-10 kcal/mol (en termes d'energia potencial adiabàtica), que conté un enllaç a dos centres i tres electrons; aquest, en absència d'oxigen pot revertir cap a productes, o descomposar a través d'un procés d'eliminació que té una barrera de més de 20 kcal/mol (respecte l'adducte) per formar els productes CH_3SOH i CH_3 . El tercer canal dona lloc a la formació de CH_3OH i CH_3S , però té una barrera de 24-25 kcal/mol respecte reactius, de manera que resulta totalment irrellevant en l'esquema global.

4.5 Diferències amb l'article corresponent

Donat que aquest va ser el primer treball que es va realitzar en aquesta tesi, alguns dels resultats s'han revisat posteriorment i si es compara la informació donada en aquest capítol amb l'article original [1] es poden trobar algunes diferències. És per això que al llistat següent s'especifiquen:

- Els càlculs de l'article es van realitzar amb el paquet de programes Gaussian98, mentre que els números emprats en aquest text corresponen als valors obtinguts després de reoptimitzar totes les geometries amb el Gaussian03.
- Les dades de les taules 3 i 4 de l'article 1, corresponents a les magnituds termodinàmiques associades a l'equilibri de l'adducte no inclouen el factor de simetria (inclòs en la funció de partició). Així, la taula 4.2 del text conté els valors corregits respecte la publicada.
- En l'article original només es va obtenir un camí per l'abstracció d'hidrogen (canal R4.1b), corresponent al canal indirecte. Posteriorment, i basant-nos en el treball publicat per Sekiya i col·laboradors, [165] vem caracteritzar el camí d'abstracció directe. Aquest camí està àmpliament analitzat a la publicació 2 de l'annex.

Taula 4.3: Energies potencials clàssiques (relatives a DMS + OH, en kcal/mol) dels punts estacionaris dels canals (R4.1ac) i (R4.1b) (el complex RC, a la segona columna de la taula, és comú a tots dos canals). V_{RC} , V_{AD} i V_{PC} són les energies pels complexos RC, AD i PC, respectivament; V_{rot}^\ddagger , V_{el}^\ddagger i V_{abs}^\ddagger són les barreres energètiques als punts de sella SProt, SPel i $SP_{abs-ind}$, respectivament; i $V_{R4.1ac}$ i $V_{R4.1b}$ són les energies de productes dels canals (R4.1ac) i (R4.1b), respectivament.

	V_{RC}	V_{rot}^\ddagger	V_{AD}	V_{el}^\ddagger	$V_{R4.1ac}$	V_{abs}^\ddagger	V_{PC}	$V_{R4.1b}$
B3LYP/cc-pVTZ	-5.32	–	-13.15	+11.46	+0.83	-3.55	-27.21	-22.61
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	-4.88	-3.79	-6.48	+23.42	+8.60	+4.32	-21.56	-18.03
mPW1K/MG3S	-5.16	-4.06	-8.85	+16.30	+5.17	+1.34	-25.01	-21.52
PMP2/aug-cc-pVDZ	-5.87	-4.47	-10.77	+13.62	+3.84	+2.29	-30.15	-24.9
QCISD/6-31+G(d,p)	-4.59	-4.04	-7.20	+22.86	+6.36	+4.58	-22.93	-18.75
CCSD(T) _{extrp} //B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.16	–	-10.09	+13.30	+3.69	-2.51	-28.32	-23.75
CCSD(T) _{extrp} //MP2/6-31+G(d,p)	-5.09	-4.74	-10.15	+12.90	+3.77	+0.77	-28.33	-23.70
CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S	-5.38	-4.74	-11.16	+10.77	+1.49	+0.19	-29.16	-24.08
MCG3/3//B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.22	–	-11.02	+11.47	+2.47	-2.63	-29.74	-25.38
MCG3/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.17	-4.94	-12.44	+10.48	+2.59	+0.51	-29.81	-25.29
MCG3/3//mPW1K/MG3S	-5.15	-4.58	-11.76	+10.85	+2.52	+1.18	-29.90	-25.46
MCG3/3//QCISD/6-31+G(d,p)	-5.03	-4.55	-10.46	+10.44	+2.58	+0.42	-29.67	-25.18
G3S/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.33	-5.12	-12.28	+10.51	+2.43	+0.19	-29.87	-25.17
G3S/3//mPW1K/MG3S	-5.62	-4.96	-12.23	+10.36	+2.01	+0.60	-30.23	-26.18

Capítol 5

Cinètica i mecanisme de la reacció DMS + OH en absència d'oxigen

5.1 Introducció general

Continuant el treball iniciat al capítol anterior, on s'han caracteritzat els possibles camins de la reacció DMS + OH en absència d'oxigen, el següent pas és l'estudi cinètic complet d'aquesta reacció utilitzant la Teoria Variacional de l'Estat de Transició [66, 132, 144, 184–186] per avaluar les constants de velocitat dels camins d'addició-eliminació i abstracció, i comparar els seus valors. Val la pena destacar el fet que, tot i la gran quantitat de dades experimentals de les que es disposa per a la reacció DMS + OH (veure la referència 26 i les que es citen allà), només hem trobat dos treballs teòrics on es realitzi un estudi cinètic del mecanisme d'abstracció. [164, 165]

Sekušak i col·laboradors [164] van utilitzar tres aproximacions diferents al càlcul de la constant de velocitat del mecanisme d'abstracció indirecte (no es descriu en cap moment la possibilitat d'un segon mecanisme directe). A 298 K, la constant de velocitat trobada pren els valors de 2.68×10^{-12} , 0.69×10^{-12} i $0.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en funció del nivell d'estructura electrònica i teoria dinàmica emprat en el seu càlcul. La tendència general és que a mesura que s'augmenta el nivell de la teoria d'estructura electrònica, la constant de velocitat es fa més lenta, allunyant-se així del valor experimental recomanat: $4.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [187]

Més recentment, Sekiya i col·laboradors [165] van proposar l'existència d'un segon mecanisme possible per a l'abstracció: l'abstracció directa. A 298 K, el valor final obtingut de la constant de velocitat és de $1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, infravalorat per un factor de 4 respecte el valor experimental. [187]

A més, en un treball experimental molt recent [26] es posa de manifest

la discrepància existent pel què fa a l'energia d'activació de la reacció d'abstracció, i s'apunta de la necessitat de més treballs teòrics per entendre el perquè del desacord.

Així doncs, i donat que fins al moment no s'ha realitzat cap estudi cinètic on es comparin els dos canals de la reacció R4.1 (addició-eliminació i abstracció), ens proposem realitzar un estudi comparatiu de les constants de velocitat dels dos canals. A més, tenint en compte totes les dades disponibles (i les discrepàncies) per a la reacció d'abstracció, realitzarem un estudi en profunditat del mecanisme d'aquesta reacció, analitzant la dependència de les constants de velocitat amb la temperatura. També s'ha tingut en compte la possible influència de la pressió en aquestes constants de velocitat; per a això, s'han calculat aquestes als límits d'alta i baixa pressió.

5.2 Detalls computacionals

5.2.1 Càlculs d'estructura electrònica

Donat que els detalls d'estructura electrònica d'aquesta reacció ja s'han analitzat àmpliament al capítol anterior, aquí només es descriuran els detalls del mètode finalment seleccionat per realitzar l'estudi cinètic.

Les optimitzacions de geometries, energies, i càlculs de primeres i segones derivades pels diferents canals proposats s'han realitzat amb el funcional mPW1K, [100] ja descrit anteriorment. La tria d'aquest mètode s'ha fet tenint en compte que aquest funcional s'ha optimitzat en funció d'una base de dades d'alçades de barrera i energies de reacció, de manera que resulta especialment adient per descriure la cinètica de les reaccions. Pel què fa a la base, hem seleccionat la base MG3S [127] desenvolupada pel grup de Truhlar, les característiques de la qual ja s'han explicat anteriorment.

En relació al mètode HL, l'esquema d'extrapolació seleccionat és el desenvolupat per Truhlar i col·laboradors: CCSD(T)/IB. [118, 119] Tot i què és un mètode força car (en termes computacionals), és el que millor descriu la reacció d'abstracció d'hidrogen.

Els camins de mínima energia (o MEPs) s'han recalculat (respecte el treball anterior) en un sistema de coordenades cartesianes escalades per la massa seguint l'algorisme Page-McIver, [188] a nivell mPW1K/MG3S, pels diferents punts de sella prèviament caracteritzats: SProt, SPel, i els dos SPabs. Per a la regió d'associació (formació del RC) s'ha construït un camí de coordenada distingida (DCP) al mateix nivell de càlcul.

L'algorisme RODS [139] s'ha aplicat als dos camins: als MEPs, per millorar les freqüències generalitzades, i a la DCP, on aquest resulta necessari per poder obtenir valors de vectors i valors propis generalitzats fiables.

Per a totes les regions, l'algorisme ISPE, [138], que és un esquema de doble nivell per a càlculs de dinàmica directa, ha estat emprat en els càlculs

d'estats de transició variacionals. El LL emprat és el mPW1K/MG3S mentre que el nivell HL és el CCSD(T)/IB.

Tots aquests càlculs s'han portat a terme amb els programes Gaussian03 [177] i GaussRate9.1. [189]

5.2.2 Càlculs dinàmics

Com ja s'ha dit, la reacció DMS + OH pot procedir via dos camins diferents (negligint el canal R4.1d) que esdevenen dues reaccions competitives. Així, per obtenir la constant de velocitat global s'han de sumar els dos fluxos competitiu: el del camí d'addició-eliminació ($k_{R4.1ac}$) i el d'abstracció ($k_{R4.1b}$):

$$k_{tot}(T) = k_{R4.1ac}(T) + k_{R4.1b}(T) \quad (5.1)$$

A més, donat que la reacció d'abstracció pot tenir lloc per dos camins diferents, el flux global d'abstracció s'obté de manera anàloga:

$$k_{R4.1b}(T) = k_{abs-dir}(T) + k_{abs-ind}(T) \quad (5.2)$$

La constant de velocitat per a l'addició-eliminació, tenint en compte els resultats experimentals, [152, 155, 156] s'ha avaluat assumint que la reacció es troba al límit d'alta pressió, i aplicant l'aproximació de l'equilibri, s'obté:

$$k_{R4.1ac}^{High-P}(T) = K_c^{ad}(T) \cdot k_{el}^{High-P}(T) \quad (5.3)$$

on $k_{el}^{High-P}(T)$ es refereix a la constant d'eliminació, amb l'adducte termalitzat com a reactiu, i $K_c^{ad}(T)$ és la constant d'equilibri de formació de l'adducte.

El canal d'abstracció (R4.1b) resulta força més complex donades les diverses possibilitats a considerar. D'una banda, la reacció pot transcórrer a través de dos mecanismes diferents de manera que cal comptar la contribució de tots dos en el flux global de l'abstracció (segons l'equació 5.2); de l'altra, la presència del complex RC al canal d'entrada del mecanisme indirecte fa que aquest pugui presentar dependències amb la pressió. A continuació es mostren les expressions utilitzades en el càlcul dels fluxos per a cadascun dels dos mecanismes, els detalls de les quals es poden trobar a la referència 2.

El mecanisme d'abstracció directa no depèn de la pressió de manera que la seva constant de velocitat queda determinada per l'únic coll d'ampolla que hi ha al llarg del camí, i que correspon a la regió del punt de sella:

$$k_{abs-dir}(T) = k_{SPabs-dir}(T) \quad (5.4)$$

En canvi, per a l'abstracció indirecta podem considerar els dos límits de pressió. Així, al límit de baixa pressió podem aplicar la teoria CUS, [150] i després de negligir alguns termes (l'expressió sense aproximar correspon a l'equació 5 de la referència 2), l'expressió de la constant de velocitat resultant és:

$$\frac{1}{k_{abs-ind}^{Low-P}(T)} = \frac{1}{k_{ass}(T)} + \frac{1}{k_{SPabs-ind}(T)} \quad (5.5)$$

on k_{ass} i $k_{SPabs-ind}$ són les constants de velocitat a les regions d'associació (reactants \rightarrow RC) i abstracció (RC \rightarrow PC) respectivament, calculades als corresponents colls d'ampolla, i prenent com a reactius el DMS + OH. D'altra banda, al límit d'alta pressió, i aplicant la hipòtesi de l'estat estacionari al complex RC, l'expressió que s'obté és:

$$k_{abs-ind}^{High-P}(T) = \frac{k_{ass}(T)k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)}{k_{-ass}(T) + k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)} \quad (5.6)$$

on $k_{SPabs-ind}^{High-P}$ i k_{-ass} són la constant d'abstracció i la inversa de la constant de formació de RC, respectivament, en aquest cas, prenent com a reactiu el complex RC tèrmicament equilibrat.

Totes les constants de velocitat s'han calculat segons la Teoria Variacional de l'Estat de Transició en la seva formulació canònica (CVT), [66, 132, 144, 184–186] i s'han corregit amb el coeficient de túnel de petita curvatura (SCT) [146, 190–192] quan ha estat necessari; és a dir, quan poden haver-hi efectes quàntics en el moviment al llarg de la coordenada de reacció. L'expressió de la constant de velocitat CVT/SCT es pot veure al capítol 3 d'aquesta tesi (equació 3.51). Tots els càlculs dinàmics s'han realitzat amb el paquet de programes PolyRate9.3 [136].

5.3 Resultats i discussió

En primer lloc, es presentaran els resultats per a cadascun dels dos canals individuals, i després s'analitzaran els detalls de la constant de velocitat global de la reacció R4.1.

5.3.1 Canal d'addició-eliminació (R4.1ac)

Les constants de velocitat d'aquest canal s'han calculat segons l'equació 5.3, i es mostren a la taula 5.1.

Taula 5.1: Constants d'equilibri del procés d'addició (en $\text{cm}^3 \text{molècules}^{-1}$) constants de velocitat de l'eliminació (en s^{-1}), i constants de velocitat globals del canal (R4.1ac) (en $\text{cm}^3 \text{molècules}^{-1} \text{s}^{-1}$). (Potència de 10 entre parèntesis)

T (K)	K_c^{ad}	k_{el}^{High-P}	$k_{R4.1ac}^{High-P}$
200	5.00(-16)	2.21(-11)	1.10(-26)
220	6.23(-17)	2.61(-09)	1.63(-25)
240	1.11(-17)	1.40(-07)	1.56(-24)
260	2.60(-18)	4.09(-06)	1.06(-23)
280	7.55(-19)	7.38(-05)	5.58(-23)
298	2.86(-19)	7.30(-04)	2.09(-22)
325	8.37(-20)	1.36(-02)	1.14(-21)
350	3.19(-20)	1.38(-01)	4.41(-21)
375	1.40(-20)	1.03(+00)	1.44(-20)
400	6.83(-21)	6.02(+00)	4.11(-20)
450	2.12(-21)	1.14(+02)	2.41(-19)
500	8.47(-22)	1.19(+03)	1.01(-18)
600	2.26(-22)	4.07(+04)	9.20(-18)

És important destacar que, en haver assumit la hipòtesi de l'equilibri, les constants de velocitat de l'eliminació s'han calculat des del fons del pou, assumint que l'adducte AD es troba termalitzat i amb una distribució tipus Maxwell-Boltzmann. Per al càlcul del camí d'eliminació s'ha fet servir l'esquema *IVTST0-for-freqüencies* [193] en la interpolació del valor de la freqüència corresponent al mode normal més baix, donat que aquest presentava algunes inestabilitats. Els efectes variacionals al procés d'eliminació no són significatius com a conseqüència de l'elevada barrera. En canvi, les correccions de túnel s'han de tenir en compte, i el coeficient de transmissió, $\kappa^{SCT}(T)$ pren valors des de 1.49 fins a 0.97 entre 200 i 600 K. Aquest valor del coeficient de transmissió inferior a zero es comentarà a l'apartat de l'abstracció, on el seu valor esdevé força inferior a 1 en augmentar la temperatura. La constant del procés global, $k_{R4.1ac}^{High-P}(T)$ augmenta amb la temperatura, seguint la tendència de la constant d'eliminació, k_{el}^{High-P} .

5.3.2 Canal d'abstracció (R4.1b)

Tal i com ja s'ha anat comentat, el canal d'abstracció pot procedir per dos mecanismes diferents, els quals tenen camins d'entrada diferents, però els

de sortida són comuns. A la taula 5.2 es mostren els resultats finals de les constants de velocitat del mecanisme indirecte (als dos límits de pressió) i directe, segons les equacions 5.4, 5.5 i 5.6.

Taula 5.2: Constants de velocitat en funció de la temperatura pel mecanisme d'abstracció indirecte al límit de baixa pressió, al límit d'alta pressió, i pel mecanisme d'abstracció directe, respectivament,. $k_{R4.1b}^{Low-P}$ i $k_{R4.1b}^{High-P}$ són les constants de velocitat del procés d'abstracció (R4.1b) segons l'equació 5.2 als límits de baixa i alta pressió, respectivament. (Constants en unitats de $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, potència de 10 entre parèntesis).

T(K)	$k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$	$k_{abs-ind}^{High-P}(T)$	${}^a k_{SPabs-dir}$	$k_{R4.1b}^{Low-P}$	$k_{R4.1b}^{High-P}$
200	1.35(-12)	2.58(-12)	0.62(-12)	1.97(-12)	3.20(-12)
220	1.41(-12)	2.22(-12)	0.70(-12)	2.11(-12)	2.91(-12)
240	1.48(-12)	2.08(-12)	0.77(-12)	2.25(-12)	2.85(-12)
260	1.55(-12)	2.03(-12)	0.85(-12)	2.40(-12)	2.87(-12)
280	1.60(-12)	2.03(-12)	0.93(-12)	2.53(-12)	2.96(-12)
298	1.70(-12)	2.02(-12)	1.00(-12)	2.70(-12)	3.02(-12)
325	1.76(-12)	2.06(-12)	1.10(-12)	2.86(-12)	3.16(-12)
350	1.84(-12)	2.11(-12)	1.21(-12)	3.05(-12)	3.32(-12)
375	1.92(-12)	2.18(-12)	1.31(-12)	3.23(-12)	3.49(-12)
400	2.00(-12)	2.24(-12)	1.42(-12)	3.42(-12)	3.66(-12)
450	2.16(-12)	2.37(-12)	1.65(-12)	3.81(-12)	4.02(-12)
500	2.30(-12)	2.52(-12)	1.92(-12)	4.22(-12)	4.44(-12)
600	2.65(-12)	2.82(-12)	2.53(-12)	5.18(-12)	5.35(-12)

^a $k_{SPabs-dir} = k_{abs-dir}$ a l'equació 5.4

Els trets més rellevants dels resultats obtinguts són:

- El camí del procés d'associació per formar RC no conté cap punt de sella, de manera que només quan s'avalua la energia lliure de Gibbs apareix un màxim i la constant de velocitat variacional pot ser calculada. En tot cas, degut a què la regió d'abstracció té una barrera més alta, el procés d'associació resulta cinèticament irrellevant.
- El valor associat a la freqüència del mode normal més baix es fa imaginari en alguns punts al llarg de la regió d'abstracció (tant directa com indirecta), de manera que el seu valor s'interpola utilitzant l'esquema *IVTST0-for-frequencies*. [193]
- Per a la regió d'abstracció indirecta, els efectes variacionals a baixa temperatura són força importants, reduint la constant de velocitat fins a un factor de 0.63 a 200 K.

- La constant de velocitat indirecta al límit de baixa pressió, $k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$, mostra una dependència positiva amb la temperatura. Contràriament, al límit d'alta pressió, $k_{abs-ind}^{High-P}(T)$, la dependència amb la temperatura és negativa a $T < 298$ K.
- Les constants de velocitat indirectes al límit d'alta pressió, són més ràpides que al límit de baixa pressió en tot el rang de temperatures analitzat: $k_{abs-ind}^{High-P}(T) > k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$. Aquestes diferències estan causades, bàsicament, per les correccions de túnel, ja que al límit d'alta pressió aquestes són força més importants (donat que la barrera d'abstracció es pren des del fons del pou de RC).
- Les constants de velocitat directes, $k_{abs-dir}(T)$ mostren una dependència positiva amb la temperatura, i igual que les indirectes a baixa pressió, les correccions per efecte túnel són molt petites, degut bàsicament a l'amplada de la barrera.

Com un fet general, val la pena destacar que en les dues abstraccions (per a la indirecta, al límit de baixa pressió), els coeficients de transmissió esdevenen inferiors a 1 a mesura que la temperatura augmenta. S'ha de tenir en compte que aquest coeficient, $\kappa^{SCT}(T)$, inclou tres contribucions: els efectes de túnel, que fan que $\kappa^{SCT}(T) > 1$, la reflexió no clàssica, que fan $\kappa^{SCT}(T) < 1$, i la correcció pel llindar de l'estat fonamental adiabàtic (de l'anglès *Classical Adiabatic Ground-state*: CAG) [144], que també contribueix a fer $\kappa^{SCT}(T) < 1$. La correcció CAG té en compte la sobreestimació del túnel que es fa degut al moviment variacional de l'estat de transició en funció de la temperatura. La correcció per túnel es realitza sobre la corba adiabàtica (és a dir, a $T = 0$ K), mentre que a mesura que augmenta la temperatura, aquest estat de transició es va desplaçant. El coeficient CAG corregeix aquesta sobreestimació, de manera que com més diferents siguin les posicions del màxim d'energia lliure (a la temperatura T) i el màxim de la corba adiabàtica (s^* vs s^{AG}), més important serà aquesta correcció.

En el nostre cas, tenint en compte que les barreres d'abstracció (la directa i la indirecta) presenten una amplada força considerable, i a més, que la barrera adiabàtica és baixa, la correcció per túnel és força petita: $\kappa^{SCT}(T > 260K) \sim 1$. En contrast, la correcció CAG és força important com a conseqüència del desplaçament variacional de l'estat de transició en funció de la temperatura. Per exemple, per a l'abstracció indirecta a $T = 600$ K (que seria el cas més extrem), el màxim variacional està situat a $s = -0.06$ bohr, mentre que la barrera adiabàtica se situa a $s = -0.47$ bohr; en aquest cas, el factor de correcció $\kappa^{CAG}(T) = 0.69$. És per això que la correcció de túnel final, que engloba tots aquests factors, és inferior a 1.

Les constants de velocitat globals del canal d'abstracció (R4.1b), calculades segons l'equació 5.2 es mostren a la taula 5.2 als dos límits de pressió

(dues últimes columnes). El nostre valor final de la constant de velocitat per a l'abstracció, $k_{R4.1b}$, a $T = 298$ K s'extén des de 2.70×10^{-12} fins a 3.02×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, al límit de baixa i alta pressió, respectivament, en comparació amb l'últim valor experimental recomanat per a aquesta constant que és de $(4.8 \pm 1) \times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Al gràfic 5.1 es mostren els gràfics d'Arrhenius de les constants de velocitat d'abstracció al límit de baixa i alta pressió, al rang de 200-298 K. A baixes pressions, trobem un comportament bàsicament lineal, amb una

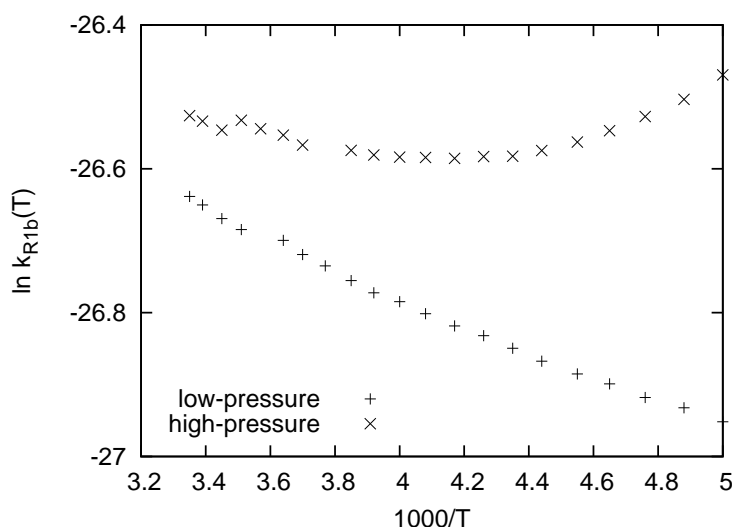


Figura 5.1: Gràfic d'Arrhenius de les constants de velocitat global de la reacció d'abstracció d'hidrogen (en $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$) calculades als dos límits de pressió. La temperatura es dona en K.

energia d'activació de 0.38 kcal/mol, mentre que a pressions altes, es poden diferenciar dues zones al gràfic: una primera a temperatures entre 270-298 K, on hi ha una dependència positiva de la $k_{R4.1b}(T)$ amb la T , i una segona, a $T < 270$ K, on aquesta dependència s'inverteix. Podem concloure que la presència del complex de reactius RC al canal indirecte és la causa d'aquest comportament anòmal de les constants de velocitat amb la temperatura: la diferència en les contribucions de túnel entre els dos límits de pressió pel mecanisme indirecte és la causant d'aquesta dependència de l'energia d'activació amb la pressió. És important destacar que experimentalment s'han obtingut energies d'activació tant negatives com positives, en un rang que va des de -0.73 kcal/mol [194] fins a 0.66 kcal/mol, [181], sense arribar a extreure'n la causa de la discrepància.

5.3.3 Constant de velocitat global

Degut a l'elevada diferència entre les constants de velocitat pel canal (R4.1ac) i (R4.1b) (a 298 K, l'abstracció és 10 ordres de magnitud més ràpida que l'addició-eliminació), les constants de velocitat globals per la reacció DMS + OH, $k_{tot}(T)$, són exactament iguals a les $k_{R4.1b}(T)$ (a l'equació 5.1, $k_{R4.1ac} \ll k_{R4.1b}$). Per tant, en absència d'oxigen, el 100% del DMS seria oxidat a CH_3SCH_2 per reacció amb el radical hidroxil; l'adducte, tot i què es formaria, si no hi ha oxigen, no té cap camí d'evolució possible i és per això que no s'observaria cap producte procedent d'aquest canal.

S'han calculat els efectes cinètics isotòpics o KIEs (de l'anglès *Kinetic Isotope Effects*) per a la reacció R4.1. Experimentalment es tenen algunes dades de KIEs [155, 181] que estan en molt bon acord amb els nostres resultats. Per exemple, a $T = 298$ K, el KIE experimental és de 2.20 mentre que el nostre valor és de 2.24 al límit de baixa pressió, o 2.02 a pressions altes.

Sembla doncs, que els dos canals iniciadors de la reacció DMS + OH, (R4.1ac) i (R4.1b), necessiten pressions diferents per assolir el límit d'alta pressió: el canal d'addició-eliminació assoleix aquest límit a pressions inferiors que el canal d'abstracció. Hi ha dos factors que afavoreixen aquest comportament: *a.* la probabilitat de desactivació per col·lisions augmenta amb la fondària del pou (10 kcal/mol per l'adducte vs. 4 kcal/mol per RC); *b.* l'absència de canals de sortida del mínim un cop termalitzat (21.9 kcal/mol per a l'eliminació des de l'adducte vs. 5.6 per a l'abstracció des del RC).

5.4 Recapitulació i conclusions

En aquest treball s'han avaluat les constants de velocitat per a la reacció del DMS + OH en funció de la temperatura segons la Teoria Variacional de l'Estat de Transició, en la seva formulació canònica, amb incorporació dels efectes quàntics en la coordenada de reacció segons el coeficient de transmissió $\kappa^{SCT}(T)$. En absència d'oxigen, el canal d'abstracció és el dominant, amb un rendiment del 100% en tot el rang de temperatures analitzat. L'anàlisi del canal d'addició-eliminació s'ha dut a terme sota l'aproximació de l'equilibri, és a dir, suposant que l'adducte es troba termalitzat i presenta una distribució tipus Maxwell-Boltzmann. Per a l'abstracció, donat que no es disposaven d'evidències experimentals pel seu comportament amb la pressió, s'han analitzat els dos límits. Els resultats mostren que les constants de velocitat a alta pressió són lleugerament més ràpides que al límit de baixa pressió, obtenint un valor final a $T = 298$ K d'entre 2.70×10^{-12} i 3.02×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, en bon acord amb els resultats experimentals. L'energia d'activació, avaluada a baixa pressió, és de 0.38 kcal/mol; el comportament lineal però desapareix quan es considera la reacció al límit d'alta pressió. La justificació exposada al treball per aquesta dependència de l'energia d'acti-

vació amb la pressió, podria ser l'explicació a les discrepàncies obtingudes en el valor de l'energia d'activació pels diferents grups experimentals al llarg dels anys.

5.5 Alternativa al càlcul de la $k_{R4.1b}(T)$

Existeix un altre tipus d'aproximació al càlcul de la constant de velocitat per a l'abstracció, on els fluxos dels dos mecanismes no es consideren com a independents (tal i com es mostra a l'equació 5.2) sinó que es té en compte la connexió que existeix entre ells (a través de la rotació de l'OH). D'aquesta manera només es té en compte l'estat de transició corresponent a l'abstracció indirecta i s'inclou el flux corresponent a la directa a través d'una funció de partició de rotor impedit, [140, 141, 195] la qual contempla l'existència d'aquest segon mínim al perfil de rotació del OH. Els resultats corresponents a aquest tractament alternatiu es poden veure al material suplementari de la publicació 2.

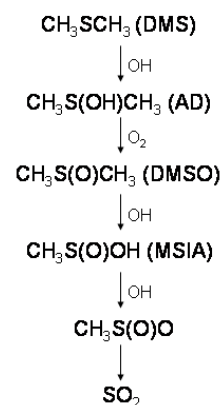
És interessant destacar que tots dos tractaments fan una aproximació: el primer, representat a l'equació 5.2, fa l'aproximació harmònica en el tractament del mode normal associat a la rotació de l'OH (que ja s'ha demostrat que no ho és); l'altra, a través de la funció de partició de rotor impedit, hauria d'introduir tots els estats vibracionals de cadascun dels dos pous del perfil de rotació.

Capítol 6

El canal d'addició de la reacció DMS + OH a l'atmosfera

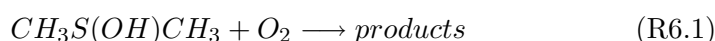
En aquest capítol es presentaran els resultats corresponents a les principals reaccions del canal d'addició en l'oxidació atmosfèrica del DMS iniciada per reacció amb el radical hidroxil.

Tal i com es pot veure a l'esquema de la dreta, un cop s'ha format l'adducte DMS-OH (àmpliament analitzat al capítol 4), aquest és ràpidament atrapat per l'oxigen, per formar, principalment, dimetil-sulfòxid (DMSO). En segon lloc, aquest DMSO pot reaccionar a la seva vegada amb el radical hidroxil, per formar fonamentalment àcid metanosulfínic (MSIA). Per últim, el MSIA també reacciona bàsicament amb l'OH, per acabar donant lloc al principal producte observat en els estudis de la reacció DMS + OH: el diòxid de sofre. Aquestes etapes, des de l'adducte DMS-OH fins al SO₂ conformen els tres apartats d'aquest capítol, i corresponen a les publicacions 3 i el treball 5 (encara en preparació). La reacció DMS-OH + O₂, tot i que ha estat àmpliament estudiada i s'han dedicat molts esforços a la seva caracterització, per les raons que s'exposaran a continuació, és un treball que no s'ha aconseguit acabar al llarg d'aquesta tesi. Malgrat això, i donada la seva importància, els resultats preliminars dels que disposem es presenten de manera resumida en el primer punt d'aquest capítol.

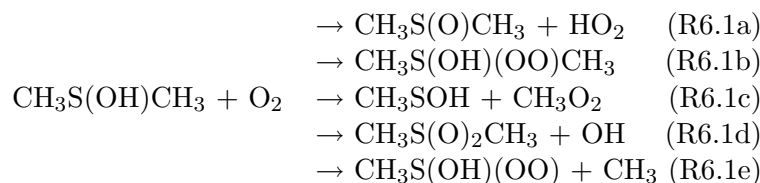


6.1 Reacció de l'adducte DMS-OH amb oxigen

L'evolució de l'adducte DMS-OH a l'atmosfera és un dels punts més importants en el canal d'addició de la reacció entre el DMS i el radical hidroxil a l'atmosfera. Existeixen evidències experimentals que demostren que en presència d'oxigen, la constant de velocitat de la reacció DMS + OH augmenta. [26] Aquest augment s'ha atribuït a la reacció entre l'adducte DMS-OH i l'oxigen:



Treballs experimentals realitzats pels grups de Wine [155, 181] i Ravishankara [156] han aportat dades sobre la cinètica d'aquesta reacció. S'han proposat diverses vies termodinàmicament possibles per a la reacció 6.1: [26]



Malgrat això, sembla que el principal mecanisme pel qual transcorre la reacció R6.1 és la formació de dimetilsulfòxid (CH_3SOCH_3 , DMSO), a través de la reacció (R6.1a). Tot i l'acord pel què fa al producte majoritari, actualment encara hi ha controvèrsies en el rendiment relatiu d'aquesta via respecte de la resta. [26]

La reacció de formació de DMSO per reacció de l'adducte DMS-OH i l'oxigen ha estat estudiada des del punt de vista teòric anteriorment. [161, 163] Mikkelsen i col·laboradors, [163] han estudiat la superfície restringida corresponent a la reacció (R6.1a). En ella, es descriu la presència de dos complexos de reactius i productes, respectivament, i tot i preveure l'existència d'un estat de transició entre aquests dos punts, no aconsegueixen caracteritzar-lo. Per tant, per tal de poder fer un càlcul de constant de velocitat, utilitzen una geometria on les dues distàncies involucrades en la reacció (trencament enllaç DMS-O—H i formació de l'enllaç H—O—O) es troben fixades. Per tant, tot i que aquest treball constitueix el primer càlcul teòric de constant de velocitat de la reacció (R6.1a), fins al moment no s'ha aconseguit minimitzar la geometria del punt estacionari corresponent al punt de sella d'aquesta reacció.

És per això que nosaltres ens vem proposar realitzar un estudi més exhaustiu de les possibles causes associades a aquesta dificultat de trobar l'estat de transició.

6.1.1 Caracterització de la superfície d'energia potencial

Per tal d'aconseguir minimitzar aquest estat de transició, vem utilitzar moltes metodologies de cerca, i fins i tot, d'aquí va sorgir la idea d'intentar millorar les eines disponibles per tal de caracteritzar estats de transició. Aquest treball és el corresponent al capítol 8 (veure també la referència 4).

Vàrem aconseguir caracteritzar aquest estat de transició amb el funcional pur PW91. Es va comprovar que aquest punt de sella connectés amb els reactius i productes de la reacció mitjançant el càlcul del camí de mínima energia (MEP), des del punt de sella cap a reactius i productes, respectivament. Aquest camí condueix a la formació de dos complexos de reactius i productes, respectivament. Les geometries corresponents tant a aquests dos mínims, com al punt de sella, es mostren a la figura 6.1.

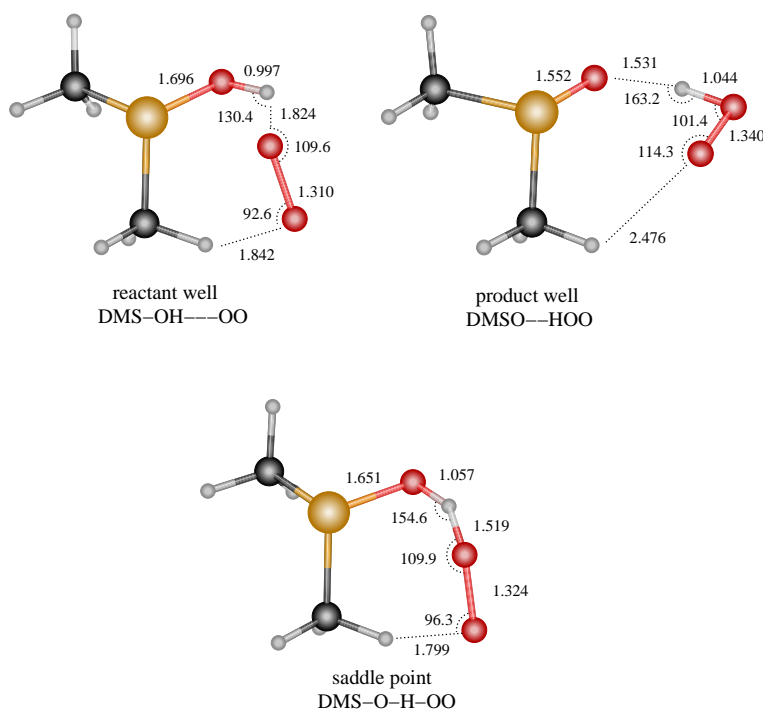


Figura 6.1: Representacions geomètriques dels complexos de reactius i productes (adalt) i punt de sella (abaix) de la reacció (R6.1a), calculats al nivell d'estructura electrònica PW91/6-31G(d,p). Les distàncies es mostren en Å i els angles en graus.

Les geometries dels dos complexos caracteritzats estan en molt bon acord amb els resultats de Mikkelsen i col·laboradors. [163] Pel què fa a les energies, aquestes difereixen, però s'ha de tenir en compte que en el nostre càlcul s'ha emprat un conjunt de funcions de base més petit.

Els nostres resultats mostren un complex de reactius, estabilitzat 13.38

kcal/mol (en termes d'energia potencial clàssica respecte dels reactius, DMS-OH + O₂), on l'oxigen està interaccionant amb l'adducte DMS-OH a través de dos enllaços d'hidrogen (veure figura 6.1, *reactant well*). Pel què fa al complex de productes, també es formen dos enllaços d'hidrogen, però en aquest cas, l'àtom d'hidrogen ja ha estat transferit al grup O₂. Aquest complex es troba estabilitzat 28.64 kcal/mol respecte reactius. La reacció global, DMS-OH + O₂ → DMSO + HO₂, és exotèrmica (-7.80 kcal/mol a 0 K).

Com ja s'ha dit, Mikkelsen i col·laboradors [163] no aconseguen caracteritzar l'estat de transició entre aquests dos mínims. Tot i això, realitzen una exploració de la superfície d'energia potencial en la qual troben un punt no estacionari que utilitzaran com a estat de transició de la reacció. En el nostre cas, hem aconseguit caracteritzar l'estructura corresponent al punt estacionari de primer ordre; és a dir, el punt de sella de la reacció (veure figura 6.1, *saddle point*). Si comparem els principals paràmetres geomètrics amb l'"estat de transició" ja publicat, són força similars. La distància corresponent a l'enllaç en formació (DMSOH—OO) i trencament (DMSO—HOO) és de 1.519 Å i 1.057 Å, respectivament, en comparació amb 1.570 i 0.98 Å de Mikkelsen i col·laboradors. [163]. En canvi, pel què fa a la barrera energètica, el nostre valor és de 1.09 kcal/mol respecte el complex de reactius, mentre que el valor ja publicat era de 3.77 kcal/mol. [163].

Tot i què a la literatura disposem d'alguns estudis experimentals on s'ha mesurat la constant de velocitat per a la reacció R6.1, [155, 156, 181] a continuació s'explicaran les causes que ens han portat a no poder concloure aquest estudi cinètic.

6.1.2 Problemàtica dels funcionals DFT

Semblaria *a priori* que els nous funcionals DFTs adaptats a la millor descripció d'estats de transició podrien facilitar aquesta cerca. [109] En general, els mètodes DFT purs tendeixen a infravalorar les barreres de reacció. Doncs contràriament a les nostres idees inicials, vem aconseguir caracteritzar l'estat de transició de la reacció (R6.1a) amb el funcional pur PW91. Un cop vàrem disposar d'aquesta geometria, vem repetir els càlculs energètics per a aquesta barrera utilitzant diferents funcionals DFT. Aquests càlculs són només càlculs puntuals de l'energia sobre la geometria optimitzada amb el funcional PW91. En aquest estudi, tenint en compte l'aparició de nous funcionals DFT, s'han inclòs un ampli ventall de funcionals. Els resultats obtinguts es presenten a la taula 6.1.

El fet més destacable és l'ampli rang de valors obtinguts, els quals oscil·len entre una barrera positiva de 4.66 kcal/mol amb el funcional BH&-HLYP fins als -7.52 kcal/mol amb el funcional pur PW91 (barreres respecte els reactius AD + O₂). Fins al moment no hem aconseguit treure cap conclusió clara de la relació entre el bescanvi exacte HF i el valor de la barrera.

Taula 6.1: Barrera d'energia potencial clàssica (en kcal/mol) per a la reacció (R61.a). Totes les dades corresponent a càlculs puntuals de l'energia realitzats sobre la geometria optimitzada PW91/6-31+G(d,p). Tots els càlculs estan fets amb el conjunt de funcions de base 6-31+G(d,p).

	X ^a	any ^b	ΔV^\ddagger
BLYP	0	1988	-1.091
PW91	0	1991	-7.522
BB95	0	1996	-4.038
τ -HCTH	0	2002	0.414
τ -HCTH-hybrid	15	2002	-1.076
B3LYP	20	1994	0.795
PBE1PBE	25	1999	-1.233
PW6B95	28	2005	-0.033
M05	28	2006	1.149
mPW1B95	31	2004	-0.405
BMK	42	2004	-2.310
BB1K	42	2004	2.067
mPW1K	42.8	2000	1.848
mPWB1K	44	2004	0.921
PWB6K	46	2005	1.002
BH&HLYP	50	1994	4.656
M05-2X	56	2006	-2.148

^a X = % bescanvi exacte HF

^b any de publicació del funcional

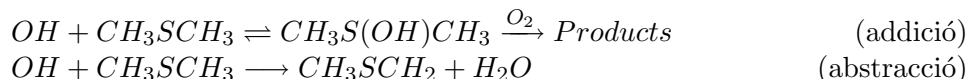
A més, tenint en compte que a la taula hi aparèixen un gran nombre de funcionals pel bescanvi i la correlació diferents, s'haurien de tenir en compte diversos factors, i les seves interaccions, per tal d'aconseguir extreure alguna conclusió.

Així doncs, degut a aquesta variabilitat de la barrera amb el funcional triat, no hem avançat més en l'estudi cinètic d'aquesta reacció ja que creiem que primer caldria resoldre el problema intrínsec a la metodologia de càlcul emprada. Aquest és un clar exemple de la limitació que els càlculs electrònics ens imposen.

6.1.3 La reacció DMS + OH en presència d'oxigen: rendiments relatius

Al capítol anterior s'ha estudiat la cinètica de la reacció entre el DMS i el radical hidroxil en absència d'oxigen. Malgrat la importància de l'estudi,

en condicions reals, l'oxigen està present a l'atmosfera en un gran excés. Per tant, l'estudi d'aquesta reacció resulta especialment interessant quan es té en compte la influència de l'oxigen. En aquestes condicions, els canals d'iniciació de la reacció $DMS + OH$ són els següents:



Com ja s'ha explicat, la constant de velocitat de l'adducte DMS-OH amb l'oxigen no s'ha pogut caracteritzar de manera satisfactòria. Malgrat això, el rendiment relatiu de les dues vies, en presència d'oxigen depèn de la formació de l'adducte, i no de la seva evolució.

Experimentalment s'ha observat que el rendiment relatiu d'aquests dos canals mostra una forta dependència amb la temperatura: a baixes temperatures domina el canal d'addició mentre que a altes ho fa el d'abstracció. [7] Així, a $T = 285$ K, els dos canals tenen la mateixa importància, però a $T = 298$ K, el rendiment relatiu de l'abstracció és ja d'un 80%.

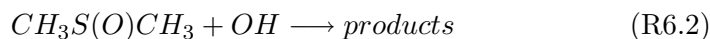
Els nostres resultats teòrics confirmen aquesta tendència. A temperatures baixes, el canal d'addició és el dominant ja que al d'abstracció existeix una barrera d'energia potencial, que malgrat ser petita, és superior al coll d'ampolla dinàmic de l'addició. Això és degut al fet que, com s'ha vist al capítol 5, el coll d'ampolla dinàmic del canal d'abstracció es situa a la regió d'abstracció i no pas a la de formació del complex de reactius previ. En canvi, a mesura que augmenta la temperatura, és més fàcil superar la barrera d'energia de l'abstracció, mentre que l'adducte es fa cada vegada més inestable. Per exemple, a $T = 298$ K la formació de l'adducte és encara favorable ($\Delta G \simeq -1.5$ kcal/mol), però l'equilibri es troba cada cop més desplaçat cap a reactius.

Per tant, per tal d'entendre el rendiment relatiu d'aquestes dues vies en presència d'oxigen no és necessari incloure les constants de velocitat dels processos de desaparició de l'adducte DMS-OH per reacció amb l'oxigen. Tot i que aquestes reaccions puguin ser ràpides (fins i tot més ràpides que l'abstracció) la velocitat de reacció (on $v = k [AD]^m [O_2]^n$) és molt baixa degut a la baixa concentració de molècules de AD.

6.2 Reacció del dimetilsulfòxid amb l'OH

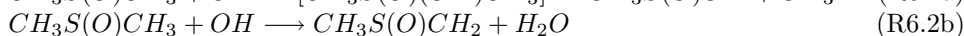
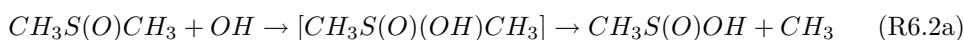
El dimetilsulfòxid (DMSO), com ja s'ha dit anteriorment, és un intermedi important en l'oxidació atmosfèrica del DMS, i s'ha detectat tant en experiments al laboratori [51, 52, 54, 55, 57] com en estudis de camp. [37, 38, 196] Es creu que la formació de DMSO a partir del DMS a l'atmosfera té lloc a través de dues etapes: en primer lloc, el radical OH s'addiciona al DMS per formar l'adducte estable DMS-OH (analitzat al capítol 4); aquest adducte reacciona amb l'oxigen present al medi per donar el DMSO. [54, 55, 183]

La reacció del DMSO amb el radical hidroxil es molt ràpida (unes 15 vegades més ràpida que la reacció DMS + OH) [197, 198] de manera que sembla ser el procés dominant de desaparició de DMSO a l'atmosfera.

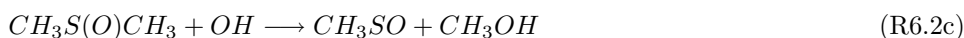


Existeix molt bona concordança pel què fa als principals productes observats en la reacció DMSO + OH; en canvi, els rendiments de cadascun d'ells difereixen de manera força significativa. [51, 199] A tall d'exemple, mentre que Barnes i col·laboradors van obtenir un rendiment molt més alt de SO₂ que de dimetilsulfona (CH₃SO(O)₂CH₃, DMSO₂), [199] Jensen i col·laboradors va observar quantitats similars d'aquestes dues substàncies. [51] D'altra banda, el grup de Wine [56] van concloure que, en absència d'oxigen, el rendiment en la producció de MSIA (àcid metanosulfínic, CH₃S(O)(OH), MSIA) era del 0.98 ± 0.12.

En general, es proposa que la reacció del DMSO + OH, en absència d'oxigen, pot tenir lloc a través de dos mecanismes diferents; de manera anàloga a la reacció DMS + OH, el radical hidroxil pot addicionar-se al sofre del DMSO per formar un adducte, el qual pot descomposar eliminant CH₃, o també pot tenir lloc una abstracció d'hidrogen.



Pel què fa als treballs teòrics publicats, s'han realitzat dos estudis centrats en els diferents punts estacionaris, principalment els complexos d'addició que es formen al llarg d'aquestes dues reaccions. [200, 201] D'una banda, Wang i Zhang [200] van proposar l'existència d'un tercer camí de reacció, corresponent a un mecanisme tipus S_N2, totalment anàleg al mecanisme (R4.1d) de la reacció DMS + OH.



De l'altra, Resende i col·laboradors [201] es van concentrar en l'anàlisi del paper dels adductes que es formen al llarg de les reaccions (R6.2a) i (R6.2b). A més, en aquest treball també es fa una estimació de les constants de velocitat pels dos canals seguint un model molt senzill i utilitzant l'aproximació de l'estat estacionari per als diferents complexos formats al llarg del camí. Tots dos estudis obtenen resultats en bon acord amb les propostes experimentals: el canal d'addició-eliminació és el predominant en la reacció DMSO + OH, de manera que el MSIA és el principal producte d'aquesta reacció.

Els nostres objectius en aquest treball són l'estudi de manera més sistemàtica de les estructures dels diferents complexos formats, i la seva relació

amb els diferents camins de reacció. A més, es preten realitzar un estudi detallat de les constants de velocitat pels tres mecanismes plantejats, i analitzar els possibles efectes de la pressió. En aquest sentit, s'avaluaran les diferències en els constants de velocitats als dos límits de pressió.

6.2.1 Detalls computacionals

Donades les similituds computacionals entre aquest estudi i el presentat al capítol 5 d'aquesta tesi, a continuació es presentaran els detalls metodològics per aquest treball de manera molt resumida per tal d'evitar repeticions. En qualsevol cas, els detalls complets es poden trobar a la referència 3.

Els diferents punts estacionaris trobats al llarg dels tres mecanismes de reacció proposats a la introducció es presenten a la figura 6.2. De manera anàloga a la reacció DMS + OH, el mecanisme de la reacció DMSO + OH consta de tres possibles canals:

- Addició-eliminació (R6.2a): on es forma un complex d'addició (anomenat AD) que pot eliminar metil a través del punt de sella SPel per formar MSIA + CH₃.
- Abstracció d'hidrogen (R6.2b): es forma un complex tipus pont d'hidrogen (RC) al canal d'entrada que a través del punt de sella SPabs connecta amb un altre complex a la banda de productes, el qual acaba donant lloc als productes finals CH₂S(O)CH₃ + H₂O.
- Reacció tipus S_N2 (R6.2c): els productes finals, CH₃SO + CH₃OH, es formen a través del punt de sella anomenat SPsubs.

En aquest treball no s'ha realitzat un estudi exhaustiu amb diferents metodologies d'estructura electrònica ja que es disposava dels resultats obtinguts al capítol 4. Malgrat això, donada la ràpida aparició de nous funcionals que ha tingut lloc al llarg de la realització del present treball de tesi, en aquest

nou treball es van provar nous funcionals que en el moment de realitzar l'estudi exhaustiu de comparació [1] no estaven encara disponibles. Així, pel que fa al nivell baix o LL, es van provar, a part del mPW1K, [100] els funcionals BB1K [101] i mPWB1K. [103] Aquests dos funcionals es van crear amb la mateixa filosofia que el primer, però incorporant noves dades en el moment de parametritzar-los. A més, tant BB1K com mPWB1K utilitzen per a la part de correlació el funcional meta Becke95, [202] a diferència del mPW1K que utilitza el PW91. [96] Els resultats mostren que en general, en utilitzar un mètode d'alt nivell, la influència de les geometries és mínima de manera que es va realitzar l'estudi amb el mateix funcional que la resta de reaccions del DMS + OH: mPW1K/MG3S. [100, 127]

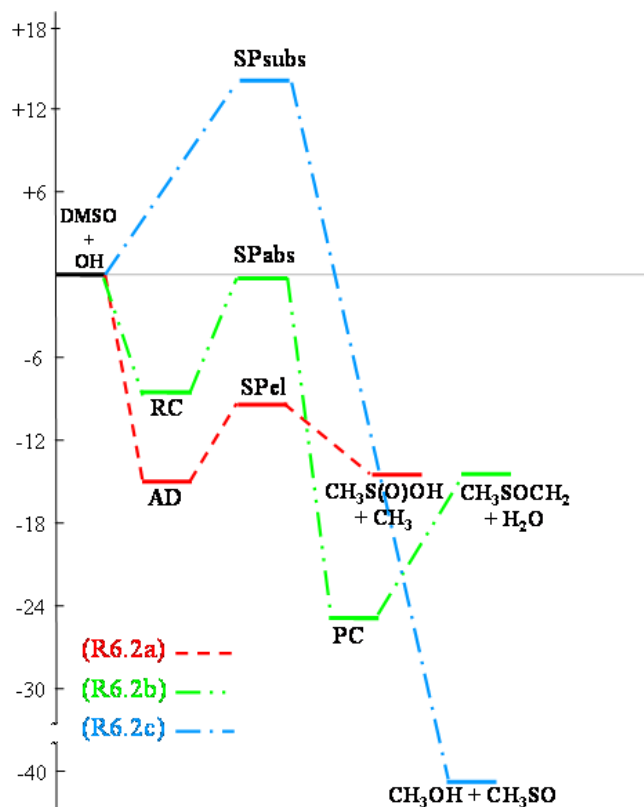


Figura 6.2: Diagrama d'energia potencial clàssica (en kcal/mol, respecte reactius) dels diferents canals de la reacció DMSO + OH. Les energies s'han calculat al nivell MCG3/3//mPW1K/MG3S.

S'han calculat els camins de mínima energia (o MEPs) [69] utilitzant l'algorisme Page-McIver [188] a nivell mPW1K/MG3S, per als tres punts de sella trobats (SPel, SPabs i SPsubs). En canvi, per a la formació dels complexos AD i RC s'ha utilitzat un camí de coordenada distingida (DCP).

Pel què fa als càlculs HL, en aquest cas es va triar el mètode MCG3/3 com l'esquema d'extrapolació que presentava millors resultats en relació qualitat/preu. Per totes les regions (MEPs i DCPs) s'ha avaluat el camí HL mitjançant la utilització de l'algorisme ISPE. [138]

En relació al càlcul de constants de velocitat per a la reacció DMSO +

OH, i tenint en compte que aquesta pot procedir per tres canals diferents, la constant de velocitat global, k_{tot} ve donada per:

$$k^{tot}(T) = k_{R6.2a}(T) + k_{R6.2b}(T) + k_{R6.2c}(T) \quad (6.1)$$

on $k_{R6.2a}(T)$, $k_{R6.2b}(T)$ and $k_{R6.2c}(T)$ són les constants de velocitat pels mecanismes d'addició-eliminació, abstracció i reacció tipus S_N2 respectivament. El canal (R6.2c), igual que el (R4.1d) a la reacció DMS + OH, donada l'elevada barrera en comparació amb els altres dos, no serà considerat en la discussió cinètica. Malgrat això, es poden trobar tots detalls a la referència 3.

Pel què fa a les reaccions (R6.2a) i (R6.2b), totes dues presenten diferents complexes al llarg del camí de reacció, de manera que les seves constants de velocitat poden presentar dependències amb la pressió. En aquest sentit, s'analitzaran les dues situacions límit de la pressió. A pressions baixes, s'aplica la teoria CUS [150] per obtenir el flux corresponent a cadascún dels canals; les expressions matemàtiques resultats són:

$$\frac{1}{k_{R6.2a}(T)} = \frac{1}{k_{add}(T)} - \frac{1}{k_{AD}(T)} + \frac{1}{k_{el}(T)} \quad (6.2)$$

$$\frac{1}{k_{R6.2b}(T)} = \frac{1}{k_{ass}(T)} - \frac{1}{k_{RC}(T)} + \frac{1}{k_{abs}(T)} \quad (6.3)$$

on $k_{AD}(T)$ i $k_{RC}(T)$ són els fluxes avaluats als complexes AD i RC, respectivament; $k_{add}(T)$, $k_{el}(T)$, $k_{ass}(T)$ i $k_{abs}(T)$ són les constants de velocitat de les regions d'addició, eliminació, associació i abstracció, respectivament, avaluades als corresponents colls d'ampolla. Totes les regions es calculen prenent com a reactius el DMSO + OH. Val la pena destacar que en aquest cas, la regió de dissociació no s'ha inclòs en el càlcul de la $k_{R6.2b}(T)$ donada l'elevada exotermicitat del canal.

Les corresponents constants pels canals (R6.2a) i (R6.2b) al límit d'alta pressió s'obtenen aplicant la hipòtesi de l'estat estacionari als complexes AD i RC, respectivament. S'assumeix doncs, que els dos complexes presenten una distribució tèrmica tipus Maxwell-Boltzmann dels seus estats energètics.

$$k_{R6.2a}(T) = \frac{k_{add}(T)k_{el}^{High-P}(T)}{k_{-add}(T) + k_{el}^{High-P}(T)} \quad (6.4)$$

$$k_{R6.2b}(T) = \frac{k_{ass}(T)k_{abs}^{High-P}(T)}{k_{-ass}(T) + k_{abs}^{High-P}(T)} \quad (6.5)$$

És important destacar que tant $k_{el}^{High-P}(T)$ com $k_{abs}^{High-P}(T)$ s'han calculat prenent els complexos AD i RC com a reactius, respectivament (a diferència de les constants $k_{el}(T)$ i $k_{abs}(T)$ de les expressions 6.2 i 6.3, respectivament).

Totes les constants de velocitat s'han calculat utilitzant la Teoria Canònica Variacional de l'Estat de Transició (CVT), [66, 132, 144, 184–186] i corregides amb el coeficient de túnel de petita curvatura (SCT) [146, 190–192] quan ha estat necessari; en aquest cas, per a les constants $k_{el}^{High-P}(T)$ i $k_{abs}^{High-P}(T)$. L'expressió d'aquesta constant de velocitat CVT/SCT ja ha estat àmpliament analitzada al capítol 3 (veure equació 3.51). Tots els càlculs dinàmics s'han realitzat amb el paquet de programes PolyRate9.3 [136].

6.2.2 Resultats i discussió

Punts estacionaris als camins de reacció (R6.2a) i (R6.2b)

A la figura 6.3 es mostren les geometries optimitzades de les estructures corresponents als complexos i punts de sella al llarg dels camins d'addició-eliminació i abstracció.

Pel què fa als complexos que es formen entre el DMSO i l'OH, en trobem dues possibles interaccions: $(\text{CH}_3)_2(\text{O})\text{S-OH}$ i $(\text{CH}_3)_2\text{SO-HO}$. L'adducte AD representa una interacció a dos centres i tres electrons S-O, mentre que el complex RC està estabilitzat fonamentalment per l'enllaç d'hidrogen relativament fort que es forma entre l'oxigen del DMSO i l'hidrogen de l'OH. Les seves energies d'estabilització a 0 K són 13.37 i 6.65 kcal/mol, respectivament. L'adducte AD és totalment anàleg al què es forma en la reacció DMS + OH, però amb una interacció S-OH més forta, que es reflecteix en les seves energies d'estabilització relatives. El complex PC representa la interacció per pont d'hidrogen que té lloc després de l'abstracció d'hidrogen, un cop l'aigua ja s'ha format.

Els dos punts de sella que es mostren a la figura 6.3, SPel i SPabs, estan connectats amb l'adducte AD i el complex RC, respectivament. L'estat de transició SPel es caracteritza per unes distàncies d'enllaç S-CH₃ i S-OH allargada i escurçada 0.46 i 0.25 Å, respectivament respecte la geometria d'equilibri (AD). Aquestes dues distàncies representen el grup sortint i entrant, respectivament. D'altra banda, l'estat de transició SPabs, correspon al màxim d'energia potencial del camí que uneix els complexos RC i PC, i es troba 1.62 kcal/mol per sota de reactius a 0 K.

Estudi cinètic

Per tal d'avaluar la constant de velocitat segons la Teoria Variacional de l'Estat de Transició, necessitem incloure els efectes entròpics i de la temperatura al llarg del camí de reacció. Així, a la figura 6.4 es mostren els perfils d'energia lliure obtinguts pels canals (R6.2a) i (R6.2b) respectivament a T = 298 K. Si comparem les barreres d'energia lliure dels dos canals, podem veure

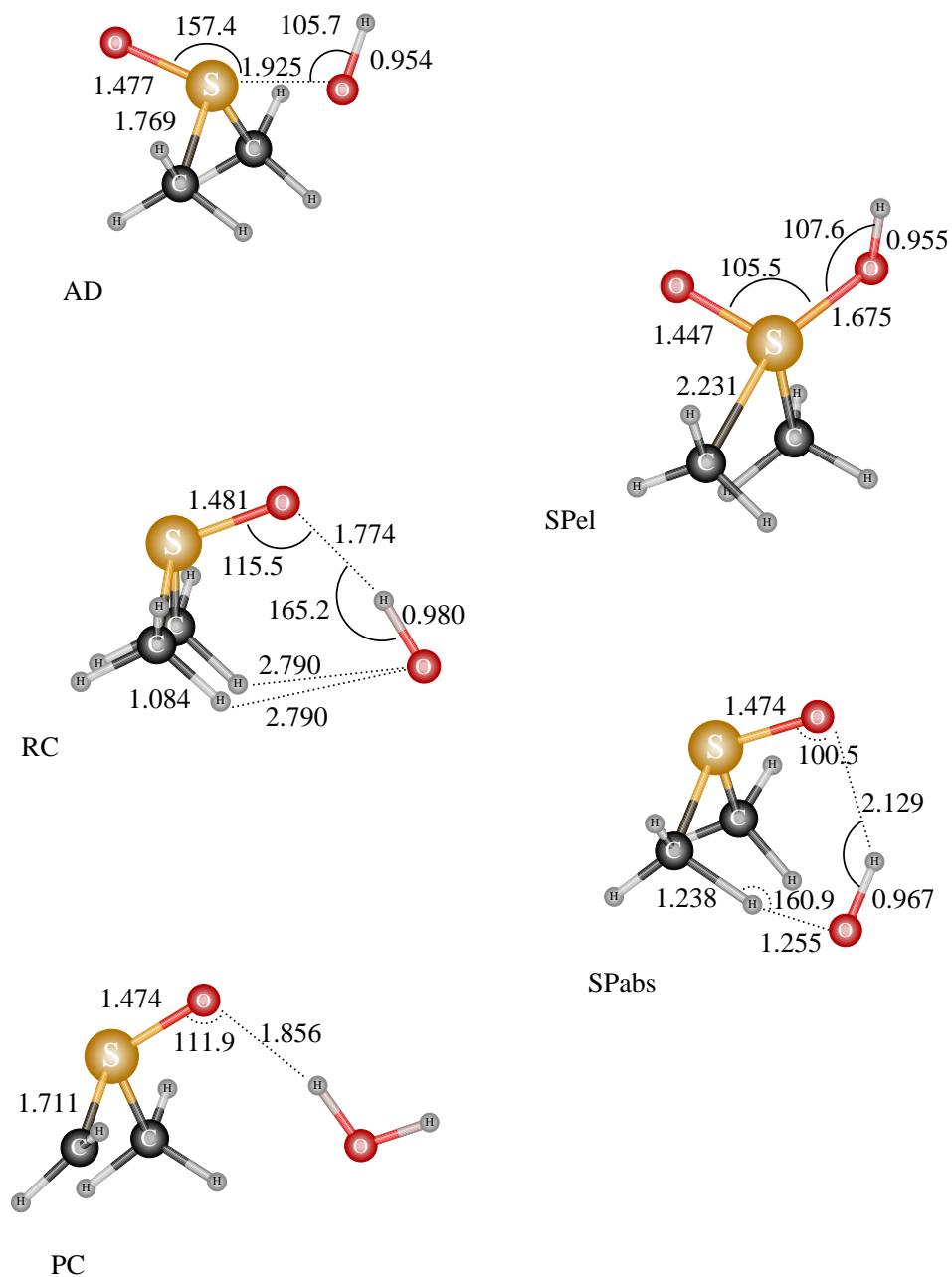


Figura 6.3: Representacions geomètriques dels complexos (columna esquerra) i punts de sella (columna dreta) al llarg dels camins de reacció (R6.2a) i (R6.2b). Les distàncies es mostren en Å i el angles en graus.

com és inferior a la corresponent al camí d'addició-eliminació, de manera que aquest serà el canal dominant en la reacció global. Més concretament,

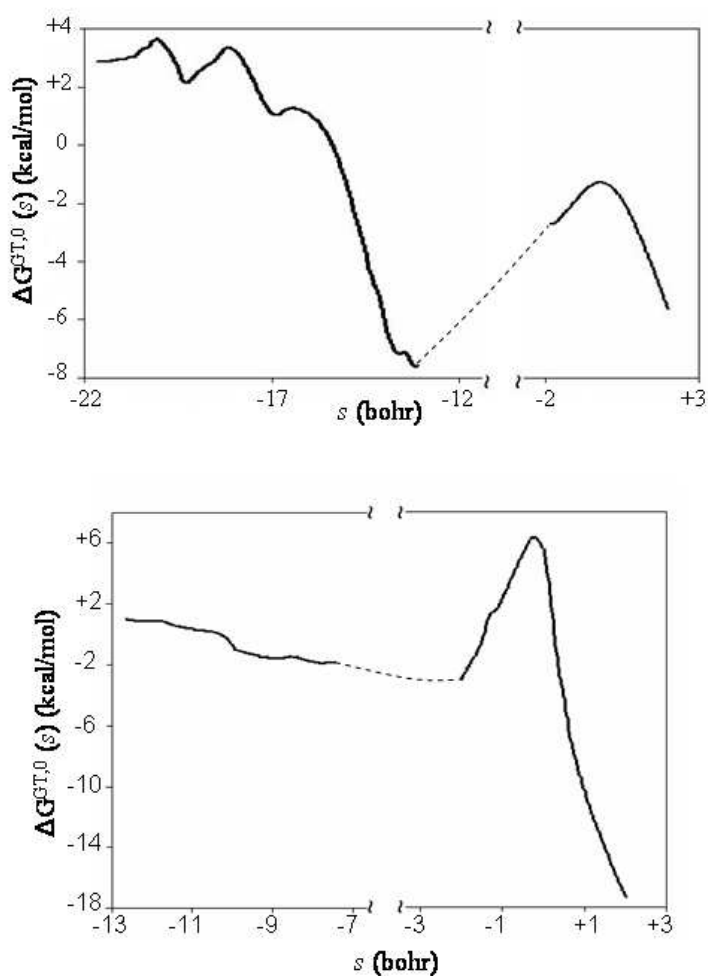


Figura 6.4: Perfil d'energia lliure generalitzada (respecte els reactius DMSO + OH) a $T = 298$ K per als canals (R6.2a) (adalt) i (R6.2b) (abaix) calculats al nivell MCG3/3//mPW1K/MG3S. La línia contínua correspon al camí calculat, mentre que la discontinúua correspon als intervals de s no calculats. Els valors de s pels canals (R6.2a) i (R6.2b) estan referenciats al punt de sella de la regió d'eliminació ($s = 0$, SPel) i abstracció ($s = 0$, SPabs), respectivament.

s'observa com la formació de l'adducte AD té una barrera clarament superior a l'eliminació, de manera que un cop es forma l'adducte, aquest descomposa ràpidament a través de l'eliminació del grup metil. Aquesta seria la causa de què aquest adducte no s'hagi pogut atrapar experimentalment al rang de pressions utilitzat. Així, la regió d'addició és el coll d'ampolla dinàmic del canal (R6.2a) en tot el rang de temperatures estudiat.

Pel què fa al perfil d'energia lliure del canal (R6.2b) s'observa clarament que el coll d'ampolla dinàmic en aquest cas es situa en la regió d'abstracció d'hidrogen. Malgrat això, la barrera d'energia potencial clàssica és negativa: 0.08 kcal/mol per sota de reactius.

A la taula 6.2 es mostren les constants de velocitat pels canals (R6.2a) i (R6.2b) calculades als límits de baixa pressió (veure equacions 6.2 i 6.3), així com la constant de velocitat global de la reacció DMSO + OH. Aquests resultats demostren que el canal d'addició-eliminació és el dominant en el mecanisme global de degradació del DMSO en tot el rang de temperatures analitzat. A $T = 298$ K, el percentatge de DMSO que reacciona amb el radical hidroxil via la reacció (R6.2a) és de 97.5%. També s'observa com les constant de velocitat $k_{R6.2a}(T)$ i $k_{R6.2b}(T)$ disminueixen en augmentar la temperatura, tot i que la primera ho fa de manera més acusada. Així doncs, a mesura que augmenta la temperatura, el canal d'abstracció va adquirint més importància. Tot i això, la seva contribució a la reacció global a $T = 500$ K és només d'un 6.1%.

Taula 6.2: Constants de velocitat (en $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$, potència de 10 entre parèntesis) de la reacció DMSO + OH calculades al nivell d'estructura electrònica MCG3/3//MPW1K/MG3S, i al límit de baixa pressió.

T (K)	$k_{R6.2a}(T)$	$k_{R.2b}(T)$	$k^{tot}(T)$
200.00	9.81(-11)	6.23(-13)	9.87(-11)
225.00	5.52(-11)	5.78(-13)	5.58(-11)
250.00	3.55(-11)	5.50(-13)	3.60(-11)
298.15	1.95(-11)	5.02(-13)	2.00(-11)
325.00	1.54(-11)	4.82(-13)	1.59(-11)
350.00	1.30(-11)	4.71(-13)	1.35(-11)
375.00	1.12(-11)	4.65(-13)	1.17(-11)
400.00	9.99(-12)	4.63(-13)	1.04(-11)
450.00	8.43(-12)	4.68(-13)	8.90(-12)
500.00	7.50(-12)	4.84(-13)	7.99(-12)

El valor experimental obtingut de la constant de velocitat del procés global, $\text{DMSO} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$, a $T = 298$ K oscil·la entre $(5.9 \pm 1.5) \times 10^{-11}$ i $(9 \pm 2) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$. [197] El nostre valor calculat a aquesta temperatura és lleugerament inferior: $2.00 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$. Malgrat la discrepància, cal tenir en compte que una diferència de 1 kcal/mol (quantitat que sovint es considera el límit d'exactitud química) en el valor d'energia lliure suposa un factor de 3 en la constant de velocitat.

Tenint en compte que experimentalment no s'ha pogut comprovar si l'adducte AD és un intermedi estabilitzat o no (a diferència de l'adducte

DMS-OH), vem decidir avaluar les constants de velocitat dels canals (R6.2a) i (R6.2b) als límits d'alta pressió (segons les equacions 6.4 i 6.5). Els resultats finals de la constant global són molt similars als obtinguts al límit de baixa pressió; això estaria en bon acord amb els resultats experimentals ja que no s'han detectat dependències amb la pressió per a aquesta reacció.

6.2.3 Recapitulació i conclusions

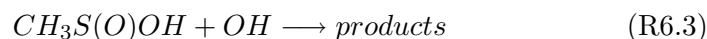
L'estudi de la reacció DMSO + OH demostra que aquesta pot tenir lloc a través de tres canals diferents: un canal d'addició-eliminació (R6.2a) que condueix als productes MSIA + CH₃; un canal d'abstracció d'hidrogen que resulta en la formació del radical CH₂SOCH₃ i la corresponent molècula d'aigua; i un canal on es forma metanol a través d'una reacció tipus S_N2, que degut a l'elevada barrera energètica resulta ser negligible.

El canal d'addició-eliminació (R6.2a) és el més rellevant cinèticament. En ell es poden distingir dues regions: una etapa d'addició on es forma l'adducte AD, i una d'eliminació que dona lloc a la formació dels productes finals a través d'un punt de sella. Ambdues regions presenten barreres adiabàtiques negatives, però en tenir en compte els efectes entròpics, el pas d'addició resulta ser el coll d'ampolla determinant del canal. El canal d'abstracció (R6.2b) també presenta dues regions, però en aquest cas les restriccions entròpiques de l'estat de transició associat al procés d'abstracció fan d'aquesta regió la cinèticament determinant.

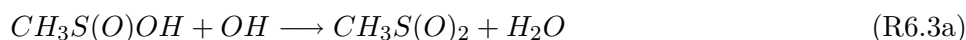
La constant de velocitat global de la reacció DMSO + OH a T = 298 K és de $2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i està determinada per la barrera d'energia lliure del procés de formació de l'adducte AD.

6.3 Reacció de l'àcid metanosulfínic amb l'OH

L'àcid metanosulfínic (MSIA) es forma durant l'oxidació atmosfèrica del DMS iniciada pel radical hidroxil. Sembla que la principal via de formació d'aquest compost és la reacció de descomposició de l'adducte DMSO-OH, presentada anteriorment (reacció R6.2a). [51] El principal producte observat de la reacció R6.3 és el diòxid de sofre. [203]

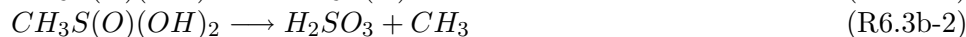
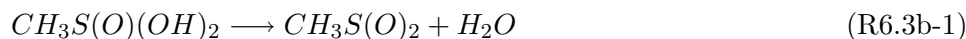


La reacció entre el MSIA i el radical hidroxil pot procedir via addició o abstracció d'hidrogen del grup OH.

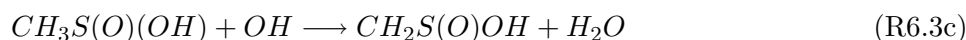


Un cop l'adducte es forma, aquest pot evolucionar a través de dos mecanismes de descomposició diferents. D'una banda, pot tenir lloc l'eliminació

d'una molècula d'aigua per donar lloc als mateixos productes que la reacció (R6.3a). De l'altra, l'adducte MSIA-OH pot fragmentar per trencament de l'enllaç S-C formant així àcid sulfurós i el radical metil:



Finalment, la reacció d'abstracció d'un dels hidrogens del grup CH_3 també ha estat considerada, però en un treball de Yin i col·laboradors [204] es demostra que l'enllaç O-H al MSIA és més feble que el C-H. Per tant, aquesta reacció no s'ha inclòs en aquest estudi.



La rellevància de la reacció entre el MSIA i el radical hidroxil té a veure amb la formació de l'espècie $CH_3S(O)_2$. La importància relativa de les seves possibles reaccions a l'atmosfera ha estat proposada com a decisiva en la relació $[SO_4^{2-}/MSA]$. Aquesta relació és un dels principals observables de camp dels productes de l'oxidació atmosfèrica del DMS. La seva importància deriva del fet que podria estar relacionada amb la probabilitat de reacció heterogènia; és a dir, la disponibilitat d'aerosols, boira, núvols, etc. i l'estabilitat de les espècies en fase gas que són absorbides cap a la fase condensada. [205]

Tant en els aerosols de procedència marina com en els gels permanents es troben diferents proporcions de MSA i sulfats, que depenen de la temperatura. Aquest canvi de la relació $[SO_4^{2-}/MSA]$ amb la temperatura s'ha postulat que podria reflectir el canvi de predomini del canal d'abstracció cap al d'addició a mesura que la temperatura disminueix. [25, 29, 206] En aquesta interpretació, la formació de sulfats està associada al canal d'abstracció mentre que el MSA es formaria al canal d'addició.

En contraposició amb aquestes idees, Ravishankara i col·laboradors [183] van concloure que els rendiments relatius dels canals d'addició i abstracció a la reacció $DMS + OH$ no podien explicar el gran augment del quocient $[SO_4^{2-}/MSA]$ que té lloc en augmentar la temperatura. Ells van proposar [205] que l'oxidació del radical CH_3S cap a les formes CH_3SOO_x podria ser el punt clau per a poder explicar els observables de camp del DMS. El que suggereixen aquests autors és que la variació de la relació $[SO_4^{2-}/MSA]$ amb la temperatura podria ser el resultat de la competència entre la descomposició unimolecular del radical $CH_3S(O)_2$ o les possibles reaccions d'oxidació successives d'aquest sense trencament de l'enllaç S-C.



Així doncs, i com a punt final d'aquest camí d'addició, ens proposem estudiar els possibles mecanismes de l'oxidació atmosfèrica del MSIA per

reacció amb el radical hidroxil. A més, donada la importància de la reacció de descomposició del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$, s'analitzarà la hipòtesi plantejada per Ravishankara i col·laboradors en base a les dades obtingudes.

6.3.1 Detalls computacionals

Els detalls computacionals de la part d'estructura electrònica es poden trobar al punt anterior, així com al capítol 5 d'aquesta tesi. En aquest estudi, el nivell d'estructura electrònica triat com a nivell baix (LL) és el mPW1K/MG3S. [100, 127], mentre que el nivell HL és CCSD(T)/IB. [118, 119]

Els diferents punts estacionaris caracteritzats es corresponen amb al mecanisme de tres possibles canals descrit prèviament:

- **Canal R6.3a:** mecanisme d'abstracció d'hidrogen que té lloc a través d'un complex al canal d'entrada (anomenat RCabs), seguit per l'estructura d'estat de transició (SPabs) del procés d'abstracció. Els productes finals (H_2O i el radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$) no es formen directament sinó a través d'un altre complex, anomenat PC.
- **Canal R6.3b-1:** mecanisme d'addició-eliminació d'aigua, on es forma un complex de tipus adducte (anomenat AD) que posteriorment, a través d'una transferència d'hidrogen intramolecular i l'eliminació d'aigua (amb un punt de sella: SPw-elim, on *w-elim* és l'abreviació de *water-elimination*), dona lloc als mateixos productes finals que el canal R6.3a. La formació de l'adducte AD té lloc a través de la formació d'un complex de reactius previ (anomenat RCad, d'estructura molt similar al RCabs) que a través d'un punt de sella (SPad) forma l'adducte.
- **Canal R6.3b-2:** mecanisme d'addició-eliminació de CH_3 , que té lloc a través del mateix canal d'entrada que el mecanisme (R6.3b-1), però en aquest cas, un cop es forma l'adducte AD, aquest fragmenta per trencament de l'enllaç S-C, i a través del punt de sella SPm-elim (on *m-elim* és l'abreviació de *methyl-elimination*) genera els productes H_2SO_3 i el radical CH_3 .

Pel què fa a l'estudi dinàmic de la reacció $\text{MSIA} + \text{OH}$, la constant de velocitat per a aquesta reacció es calcula mitjançant la suma dels fluxos de cadascun dels possibles canals:

$$k_{\text{MSIA}+\text{OH}}(T) = k_{\text{R6.3a}}(T) + k_{\text{R6.3b}}(T) \quad (6.6)$$

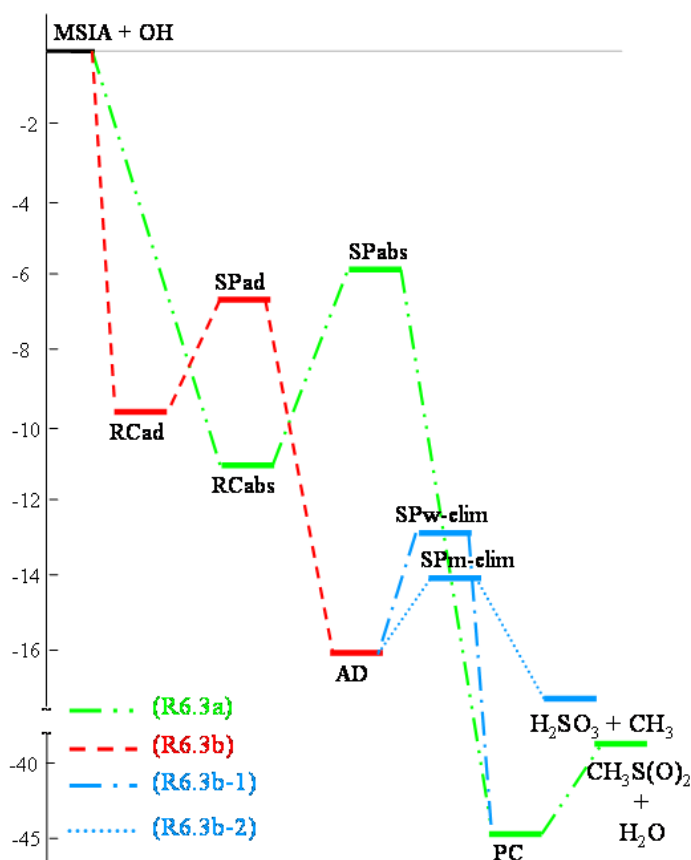


Figura 6.5: Diagrama d'energia potencial clàssica (en kcal/mol, respecte reactius) dels diferents canals de la reacció MSIA + OH. Les energies s'han calculat al nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S.

on $k_{R6.3a}(T)$ i $k_{R6.3b}(T)$ són les constants de velocitat per a l'abstracció d'hidrogen directa i el canal d'addició-eliminació, respectivament.

Totes les constants de velocitat s'han avaluat al límit de baixa pressió. No hem considerat la possibilitat d'estabilització dels diferents complexos al llarg del camí per dues raons: d'una banda, no hi ha cap evidència experimental de l'existència d'aquests, a més de no haver-se observat dependència amb la pressió en el rang comprès entre 200 i 400 Torr. De l'altra, tenint en compte que tots els canals tenen lloc a energies per sota de reactius, la probabilitat d'estabilització a una distribució d'equilibri dels intermedis a les pressions atmosfèriques, és molt baixa.

Les constants de velocitat per a cadascun dels canals, després de rea-

litzar diverses simplificacions (els detalls es poden trobar al treball 5) són les següents:

$$\frac{1}{k_{R6.3a}(T)} = \frac{1}{k_{ass-abs}(T)} + \frac{1}{k_{SPabs}(T)} \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{k_{R6.3b}(T)} = \frac{1}{k_{ass-ad}(T)} + \frac{1}{k_{SPad}(T)} + \frac{1}{k_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \quad (6.8)$$

Per al mecanisme (R6.3a) s'ha aplica la teoria CUS [150] ja que al llarg del camí trobem dues regions consecutives, cadascuna d'elles amb un coll d'ampolla diferent. A l'equació 6.7, $k_{ass-abs}(T)$ i $k_{SPabs}(T)$ són les constants de velocitat de les regions d'associació (reactius \rightarrow RCabs) i abstracció (RCabs \rightarrow PC), respectivament, al canal (R6.3a).

Pel què fa al canal d'addició-eliminació (R6.3b), s'han aplicat tant la teoria CUS [150] com la CCUS [151] donat que al llarg del camí hi ha diversos colls d'ampolla dinàmics, tant consecutius (associació i addició) com competitius (les dues possibles eliminacions). Així, a l'equació 6.8, $k_{ass-ad}(T)$ i $k_{SPad}(T)$ són les constants de velocitat de les regions d'associació (reactius \rightarrow RCad) i addició (RCad \rightarrow AD) respectivament; i $k_{SPw-elim}(T)$ i $k_{SPm-elim}(T)$ són les constants de velocitat per a l'eliminació d'aigua (AD \rightarrow PC) i de metil (AD \rightarrow H₂SO₃), respectivament. Les constants de velocitat individuals de cadascuna de les dues possibles eliminacions, $k_{R6.3b-1}(T)$ i $k_{R6.3b-2}(T)$, s'obtenen segons les equacions 6.9 i 6.10:

$$k_{R6.3b-1}(T) = \frac{k_{SPw-elim}(T)}{k_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \cdot k_{R6.3b}(T) \quad (6.9)$$

$$k_{R6.3b-2}(T) = \frac{k_{SPm-elim}(T)}{k_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \cdot k_{R6.3b}(T) \quad (6.10)$$

Totes les constants de velocitat s'han calculat utilitzant la Teoria Canònica Variacional de l'Estat de Transició (CVT). [66, 132, 144, 184–186] L'expressió d'aquesta constant de velocitat CVT es pot trobar al capítol 3 (veure equació 3.51). En aquest cas, i donat que totes les energies adiabàtiques dels colls d'ampolla dinàmics es troben per sota de l'energia de reactius, no ha estat necessari introduir la correcció de túnel. Tots els càlculs dinàmics s'han realitzat amb el paquet de programes PolyRate9.3 [136].

6.3.2 Resultats i discussió

Superfície d'energia potencial de la reacció MSIA + OH

El diagrama energètic global, amb els diferents punts estacionaris trobats al llarg dels possibles mecanismes de la reacció MSIA + OH (negligint la reacció R6.3c), ja s'ha presentat a la figura 6.5.

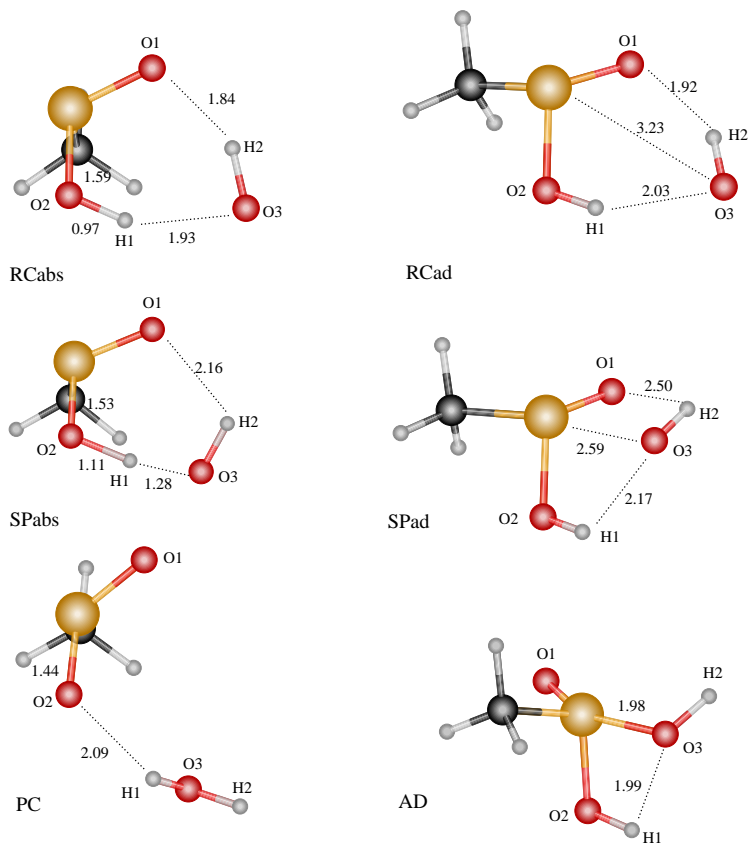


Figura 6.6: Representacions geomètriques dels punts estacionaris al llarg del camí d'abstracció directa (R6.3a, columna esquerra) i addició (R6.3b, columna dreta). Les distàncies es mostren en Å i els angles en graus.

La reacció MSIA + OH pot procedir a través de dos possibles canals d'iniciació: abstracció d'hidrogen del grup OH, o addició per formar l'adducte MSIA-OH. El camí d'abstracció (R6.3a) s'inicia amb la formació d'un complex de reactius (RCabs), previ al corresponent estat de transició per a l'abstracció: SPabs. Aquest punt de sella connecta amb un complex de productes (PC), previ a la formació dels productes finals: $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ i l'aigua. En el camí d'addició, es pot formar l'adducte MSIA-OH (AD), on el radical hidroxil interacciona amb el S del MSIA a través d'un enllaç S-OH. La forma-

ció d'aquest adducte també s'inicia via un complex de reactius (RCad), molt similar al corresponent al camí d'abstracció, el qual enllaça amb l'adducte a través d'un punt de sella: SPad.

Les geometries de tots els punts estacionaris descrits fins al moment, i que corresponen als canals d'iniciació de la reacció MSIA + OH es mostren a la figura 6.6. Els dos complexos d'entrada, RCabs i RCad, són força semblants. Tots dos es troben estabilitzats a través de la formació de dos ponts d'hidrogen, on participen els dos àtoms del radical hidroxil. En canvi, els enllaços del complex RCabs són lleugerament més forts (distàncies més curtes) fet que es reflexa en la seva superior energia d'estabilització.

L'adducte AD representa un enllaç entre el S del MSIA i el O del radical hidroxil. La distància d'aquest enllaç, 1.98 Å, és força semblant a la que presentava l'adducte DMSO-OH (1.92 Å), però molt diferent a la del adducte DMS-OH (2.26 Å). Aquesta diferència geomètrica es reflexa en les respectives energies potencials clàssiques d'estabilització dels diferents adductes (12.84, 10.85 i 8.85 kcal/mol respectivament, al nivell mPW1K/MG3S).

La figura 6.5 clarament mostra que els dos camins d'iniciació, (R6.3a) i (R6.3b), passen per estats de transició que estan energèticament per sota de reactius. Per tant, caldrà estudiar el procés de formació dels corresponents complexos de reactius per tal de poder localitzar el coll d'ampolla dinàmic i poder avaluar així la corresponent constant de velocitat.

Com ja s'ha dit, la descomposició de l'adducte AD pot seguir dos camins diferents, que esdevenen canals competitiu. D'una banda, pot tenir lloc la reacció de transferència d'hidrogen intramolecular i eliminació d'aigua a través del punt de sella SPw-elim. De l'altra, l'enllaç C-S pot trencar-se i a través de l'estat de transició SPM-elim, donar lloc a la formació dels productes indicats a la reacció (R6.3b-2). Les geometries d'aquests dos estats de transició es mostren a la figura 6.7.

Estudi cinètic

Un dels fets més destacables de la PES de la reacció MSIA + OH, en comparació amb les superfícies de les reaccions DMS + OH i DMSO + OH, és que al llarg dels tres possibles mecanismes proposats no apareix cap màxim d'energia potencial per sobre de l'energia de reactius; a més, l'alçada dels colls d'ampolla dinàmics corresponents a cadascuna de les diferents regions són força comparables. Per aquestes raons cal estudiar cadascuna de les regions i és d'esperar que totes elles influencïn el valor final de la constant de velocitat. A diferència de la reacció presentada anteriorment (DMSO + OH), on hi havia un canal que clarament dominava, i, a més, la regió d'addició era la que controlava la velocitat de tot el procés, en aquest cas les diferents regions al llarg dels tres mecanismes tindran, *a priori* un pes no negligible en la constant de velocitat global.

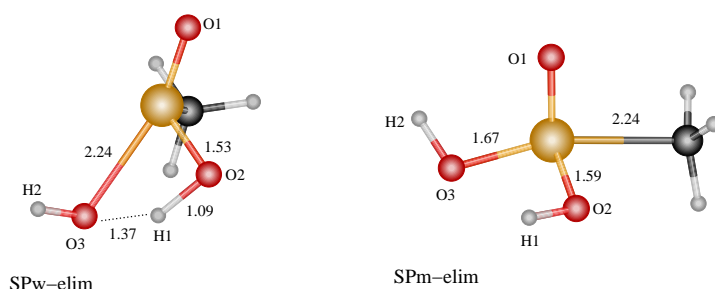


Figura 6.7: Representacions geomètriques dels dos punts de sella corresponents a les dues possibles reaccions unimoleculars de descomposició de l'adducte MSIA-OH. **Esquerra**: punt de sella de l'abstracció indirecta (reacció d'abstracció d'hidrogen intramolecular); **Dreta**: punt de sella de l'eliminació del grup CH_3 . Les distàncies es mostren en Å i el angles en graus.

A la taula 6.3 es presenten els valors de les corresponents constants de velocitat per a cadascun dels tres mecanismes (R6.3a), (R6.3b-1) i (R6.3b-2) en funció de la temperatura, obtinguts segons les equacions 6.7, 6.9 i 6.10, respectivament. També es mostra en aquesta taula el valor final de la constant de velocitat global de la reacció $\text{MSIA} + \text{OH}$.

Dels valors que es mostren a la taula 6.3, clarament podem veure com la constant de velocitat del mecanisme d'abstracció indirecta és negligible en comparació amb els altres dos mecanismes.

L'únic valor experimental obtingut recentment per Le Bras i col·laboradors [203] a $T = 298 \text{ K}$, $(9 \pm 3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és inferior al nostre valor calculat a aquesta temperatura: $7.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. És important destacar que en el model experimental emprat per Le Bras i col·laboradors [203] només s'inclou com a producte de la reacció $\text{MSIA} + \text{OH}$ el radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$, mentre que nosaltres estem sumant els fluxos corresponents a dos possibles camins de reacció (negligint el canal d'addició-eliminació d'aigua). Si només ens fixem en la constant de velocitat per a la formació del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$, a través del canal (R6.3a), ara el valor a $T = 298 \text{ K}$ és de $5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, encara lleugerament per sobre del resultat experimental.

Totes les constants de velocitat disminueixen en augmentar la temperatura (negligint el canal R6.3b-1). Aquesta disminució és força semblant per als dos canals que tenen un pes significatiu en la constant global: abstracció (R6.3a) i addició-eliminació de metil (R6.3b-2). Tot i la semblança, a mesura que augmenta la temperatura, el percentatge de contribució del canal (R6.3b-2) a la constant de velocitat global augmenta: a $T = 200 \text{ K}$ és d'un 34% mentre que a 600 K és ja d'un 41%. Malgrat no haver-se publicat cap valor experimental per a l'energia d'activació per a la reacció $\text{MSIA} +$

Taula 6.3: Constants de velocitat (en $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, potència de 10 entre parèntesis) del mecanisme d'abstracció directa (R6.3a), d'addició-eliminació d'aigua (R6.3b-1) i d'addició-eliminació de metil (R6.3b-2), així com la constant de velocitat global de la reacció MSIA + OH calculades al nivell d'estructura electrònica CCSD(T)/IB/MPW1K/MG3S.

T (K)	$k_{R6.3a}(T)$	$k_{R6.3b-1}(T)$	$k_{R6.3b-2}(T)$	$k_{MSIA+OH}(T)$
200.	3.04(-08)	2.65(-15)	1.56(-08)	4.60(-08)
220.	9.72(-09)	4.03(-15)	5.12(-09)	1.48(-08)
240.	3.76(-09)	5.75(-15)	2.04(-09)	5.79(-09)
260.	1.69(-09)	7.83(-15)	9.35(-10)	2.63(-09)
298	5.02(-10)	1.27(-14)	2.89(-10)	7.91(-10)
325.	2.55(-10)	1.70(-14)	1.50(-10)	4.06(-10)
350.	1.51(-10)	2.14(-14)	9.04(-11)	2.41(-10)
400.	6.46(-11)	3.21(-14)	4.03(-11)	1.05(-10)
450.	3.36(-11)	4.46(-14)	2.19(-11)	5.56(-11)
500.	2.03(-11)	5.90(-14)	1.37(-11)	3.41(-11)
600.	9.92(-12)	9.33(-14)	7.03(-12)	1.70(-11)

OH, les nostres dades prediuen un valor de -4.74 kcal/mol entre 200 i 600 K.

Implicacions atmosfèriques

Un cop es forma el radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$, la seva descomposició en CH_3 i SO_2 sembla ser la principal via de desaparició. Malgrat això, com ja s'ha dit anteriorment, si el seu temps de vida és prou llarg, podria reaccionar amb d'altres espècies oxidants presents a l'atmosfera. Aquest punt del procés oxidatiu del DMS, iniciat per reacció amb el radical hidroxil, sembla ser decisiu en la interpretació d'observables de camp, com la relació $[\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}]$, com ja s'ha explicat anteriorment.

El procés del trencament de l'enllaç C-S ha estat estudiat utilitzant la metodologia ja explicada al llarg d'aquest treball de tesi. El camí corresponent a aquesta reacció no presenta cap màxim d'energia potencial, sinó que és una pujada contínua d'energia. Per tant, és necessari aplicar els principis de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició, i avaluar el perfil d'energia lliure per tal de poder obtenir un valor de les constants de velocitat. Els perfils energètics per a aquesta reacció (energia potencial clàssica, corba adiabàtica i energia lliure de Gibbs) es mostren a la figura 6.8. Clarament s'observa com l'únic perfil que mostra un màxim energètic és la corba d'energia lliure de Gibbs. El valor de l'energia potencial adiabàtica, a aquest nivell de càlcul, és de 9.83 kcal/mol, mentre que el valor de la barrera d'energia

lliure de Gibbs a $T = 298$ K és de 8.40 kcal/mol.

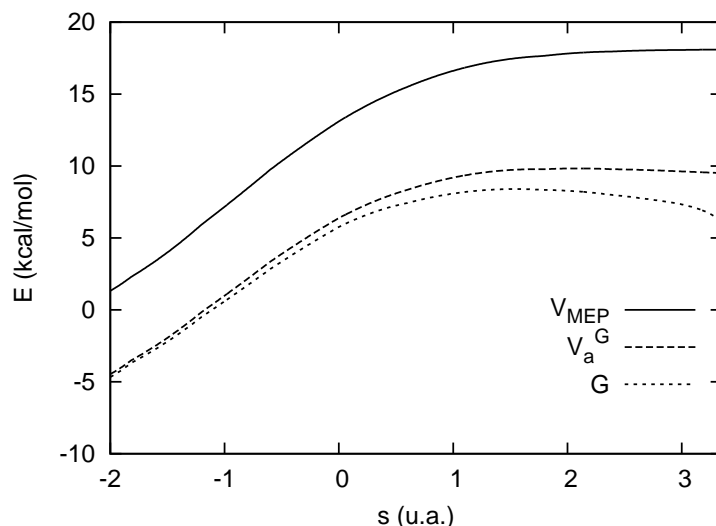


Figura 6.8: Corbes d'energia potencial clàssica (V_{MEP}), adiabàtica (V_a^G) i energia lliure de Gibbs (G) al llarg del camí de la reacció R6.4 al nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S.

Malgrat que aquests resultats mostren que la descomposició de l'espècie $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ presenta una barrera energètica important, cal tenir en compte que la reacció de formació de $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ és molt exotèrmica. Per tant, un cop es forma aquesta espècie segurament la seva descomposició és molt ràpida i no té temps d'estabilitzar-se perquè no es troba cap barrera energètica, respecte de reactius, a superar. Butkovskaya i Sekner [207] prediuen que un 60% de l'exotermicitat de la reacció de formació del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ roman com a energia interna de la molècula. En aquestes condicions, el radical disposa de prou energia com perquè es produeixi el trencament de l'enllaç C-S.

Tot i això, una petita part de les molècules de $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ formades poden estabilitzar-se, especialment a mesura que la pressió augmenta. Aquest col·lectiu de radicals estabilitzats poden doncs reaccionar amb d'altres espècies presents al medi de reacció. Le Bras i col·laboradors [203] proposen com a possible via de formació directa de MSA l'addició del radical hidroxil al $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$. Nosaltres hem estudiat aquesta addició amb l'objectiu d'identificar la possible existència d'una barrera d'energia potencial. Els resultats mostren que aquesta barrera no existeix, fet que implica que l'addició de OH als radicals $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ estabilitzats és molt ràpida.

En definitiva, hi ha dos factors que provoquen que a mesura que augmenta la temperatura la proporció de radicals $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ estabilitzats dis-

minueixi, afavorint així la formació de SO_2 i, en conseqüència, l'increment del quocient $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$. D'una banda, hi haurà més energia disponible per al trencament del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$; de l'altra, els factors entròpics desafavoriran la reacció d'addició del radical OH al $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$.

En conclusió, sembla que un dels punts claus per poder explicar el ràpid augment del quocient $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ amb la temperatura és la competència entre la dissociació unimolecular i l'addició de OH al radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$, format al llarg del camí d'addició de la reacció DMS + OH. Malgrat la importància d'aquesta espècie, donada la gran complexitat de l'arbre de degradació del DMS, és molt probable que la majoria d'observables de camp d'aquesta oxidació (entre ells la relació $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$) estiguin controlats per diferents punts de bifurcació i diverses espècies en el llarg camí des del DMS fins al SO_2 .

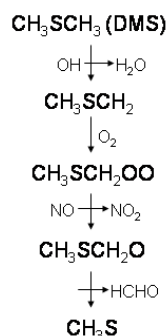
Capítol 7

El canal d'abstracció de la reacció DMS + OH a l'atmosfera

Els resultats que es presentaran en aquest capítol, corresponents a la superfície d'energia potencial del canal d'abstracció en l'oxidació atmosfèrica del DMS per reacció amb el radical hidroxil (tal i com es pot veure a l'esquema de la dreta), no han estat encara publicats. Malgrat això, i tenint en compte la importància d'aquestes reaccions i les complicacions metodològiques trobades al llarg de l'estudi, ens ha semblat interessant incloure alguns resultats en aquest treball de tesi.

El canal d'abstracció s'inicia amb l'addició de l'oxigen al producte del canal d'abstracció de la reacció entre el DMS i l'OH: el radical CH_3SCH_2 . En aquesta addició es forma el radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ el qual, en presència de NO_x , es converteix en un radical òxid per transferència d'un àtom d'oxigen. Per últim, el radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ pot descomposar per donar lloc al producte final d'aquesta etapa: el radical CH_3S .

Un cop el radical CH_3S es forma, aquest reaccionarà bàsicament amb l'oxigen present a l'atmosfera. L'estudi d'aquestes reaccions no forma part d'aquest treball de tesi, però és d'especial interès donat que el producte final d'aquest procés oxidatiu és el SO_2 , punt on conflueixen els dos canals. Malgrat això, la formació d'espècies com el MSA pot també tenir lloc en aquesta cadena d'oxidació del CH_3S . La comprensió de la variació del quocient $[\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}]$ amb la temperatura, tal i com ja s'ha explicat al punt 6.3 d'aquesta tesi, també passa per l'estudi d'aquesta cadena oxidativa.

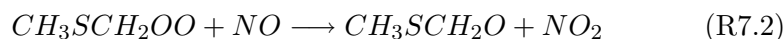


7.1 Introducció general

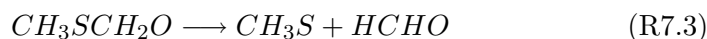
En presència d'aire, el radical CH_3SCH_2 té un comportament similar a la resta de radicals metil a l'atmosfera i addiciona oxigen per formar el radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ a través de la següent reacció:



Aquest radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$, a concentracions de NO_x suficients, reacciona amb el NO , també seguint el comportament general dels radicals peroxil, que per transferència d'oxigen dóna lloc al radical òxid $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$.

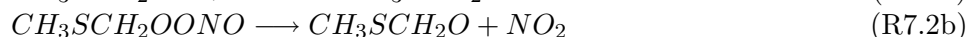
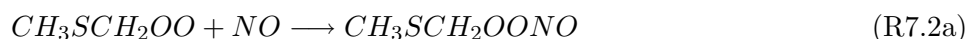


Per últim, el radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ pot fragmentar per formar el radical CH_3S i formaldehid, que són els productes finals en aquest punt.



En l'estudi experimental publicat pel grup de Wallington, [208] es va determinar un temps de vida de l'espècie CH_3SCH_2 de 34 ns, i una constant de velocitat de reacció de $(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. També s'han realitzat alguns estudis teòrics sobre el radical CH_3SCH_2 on s'analitzen la seva estructura i espectre vibracional. [157, 159, 183, 209, 210] Només hem trobat un treball on s'intenta estudiar la cinètica d'aquesta reacció mitjançant la caracterització de l'estat de transició de l'addició de l'oxigen. [211] Malgrat aconseguir caracteritzar aquesta estructura, l'estudi apunta de la necessitat de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició per obtenir les constants de velocitat, ja que l'estat de transició es troba energèticament per sota de reactius; és a dir, no existeix una barrera d'energia potencial sinó que cal avaluar el perfil d'energia lliure per tal d'obtenir un màxim energètic al llarg del camí.

Pel què fa a la transferència d'oxigen des del radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ cap al NO (reacció R7.2), diversos estudis demostren que té lloc a través d'un mecanisme en dues etapes. [51, 212]



L'espècie intermèdia $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$ ha estat identificada, [183, 213] i la constant de velocitat global (reacció R7.2) ha estat determinada per dos

grups experimentals: $(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [208] i l'expressió d'Arrhenius: $4.9 \times 10^{-12} \exp(263/T) \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [214] A més, tenint en compte els nivells de NO a la troposfera, el temps de vida del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ respecte el NO és de 11.7 minuts. [214]

Malgrat això, cal tenir en compte que a baixes concentracions de NO_x , típiques en ambients poc contaminats, les reaccions del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ amb d'altres espècies presents al medi poden esdevenir importants i competir amb la reacció R7.2. [7,215] Resende i col·laboradors [215] han publicat un estudi termodinàmic d'algunes d'aquestes reaccions entre el radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ i reactius com el NO, NO_2 , HO_2 , O, O_2 , etc. Malgrat que la majoria de reaccions estudiades són termodinàmicament favorables, en tenir en compte les concentracions atmosfèriques de les diferents espècies, només algunes espècies són susceptibles de competir amb la reacció R7.2. Concretament, els autors conclouen que les reaccions del $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ amb els radicals HO_2 i O haurien de ser analitzades des del punt de vista cinètic per avaluar la possibilitat de competència real amb la reacció R7.2.

Així doncs, el nostre objectiu pel què fa al canal d'abstracció és l'estudi cinètic de les tres reaccions proposades per a la degradació atmosfèrica del radical CH_3SCH_2 fins a CH_3S . S'ha de tenir en compte la complicació a nivell de càlcul d'estructura electrònica que suposa aquest estudi respecte el canal d'addició. En primer lloc (i aquest punt és comú al canal d'addició) té lloc l'addició de l'oxigen, O_2 ($^3\Sigma_g$), a una espècie radicalària; seguidament, el radical format reacciona amb el NO (espècie amb un electró desaparellat) per formar un intermedi singlet (o triplet) que dona lloc a un radical ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$) i una espècie a capa oberta (NO_2). La última etapa, la fragmentació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ no presenta aquest tipus de complicacions.

7.2 Resultats i discussió

7.2.1 Termodinàmica del procés $\text{CH}_3\text{SCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}$

Abans de presentar els resultats individuals per a cadascuna de les tres reaccions que conformen el camí des de CH_3SCH_2 fins a CH_3S , a la taula 7.1 es presenten les dades termodinàmiques, a $T = 298 \text{ K}$, per a aquestes etapes. Tal i com es pot veure, els resultats mostren que totes les reaccions són termodinàmicament favorables.

Val la pena destacar que, en la formació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ tot i l'elevada estabilització energètica d'aquest, a $T = 298 \text{ K}$ els factors entròpics juguen un paper molt important i fan que l'energia lliure de Gibbs sigui aproximadament zero. En canvi, en contraposició amb aquest resultat, la descomposició del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ en CH_3S i HCHO és favorable a aquesta temperatura gràcies als factors entròpics, ja que l'entalpia de reacció és molt propera a zero.

Taula 7.1: Dades termodinàmiques (en kcal/mol, a $T = 298.15$ K)^a per a les reaccions R7.1, R7.2 i R7.3 a dos nivells de càlcul alt, CCSD(T)/IB i G3S/3 (càlculs puntuals sobre les geometries optimitzades a nivell mPW1K/MG3S). Les freqüències han estat escalades per un factor de 0.9581. [179].

	CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S			G3S/3//mPW1K/MG3S		
	ΔV	ΔH°	ΔG°	ΔV	ΔH°	ΔG°
R7.1	-31.60	-28.19	-0.03	-30.63	-27.22	-0.02
R7.2	-12.35	-12.75	-13.29	-13.93	-14.33	-14.86
R7.3	-0.24	-2.81	-14.00	-0.76	-3.34	-14.52

^a Les energies estan referenciades als reactius de cadascuna de les etapes, respectivament.

7.2.2 Addició d'oxigen al radical CH_3SCH_2

A la figura 7.1 es mostren les geometries optimitzades de les estructures corresponents als punts estacionaris de la superfície d'energia potencial de la reacció R7.1. En relació al punt de sella (esquerra), s'observa com la molècula d'oxigen es troba pràcticament paral·lela a l'enllaç S-C. Pel què fa al producte d'addició, el radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}\cdot$, l'oxigen enllaçat al carboni es troba fora del pla C-S-C de la molècula.

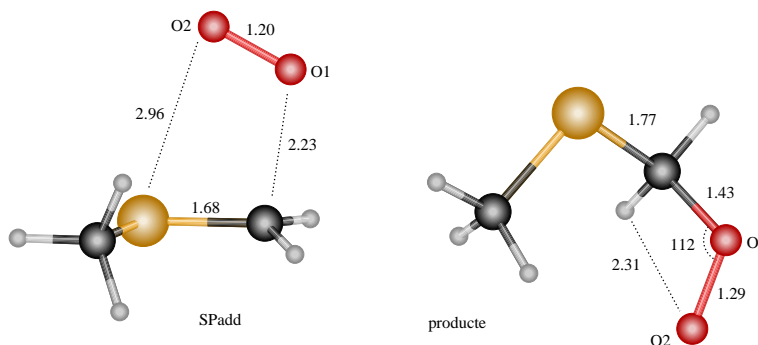


Figura 7.1: Representacions geomètriques de l'estat de transició (esquerra) i producte (dreta) de la reacció R7.1, calculats al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S. Les distàncies es mostren en Å i el angles en graus.

A diferència dels resultats obtinguts per Resende i col·laboradors, [211] en el nostre cas el camí de mínima energia per a aquest punt de sella, calculat utilitzant l'algorisme IRC [74, 216] tal i com es troba implementat al programa Gaussian03 [177], enllaça amb el mínim que es mostra a la figura, el qual és alhora la conformació més estable d'aquest radical peroxil. En l'estudi publicat, [211] es caracteritzen tres mínims diferents corresponents

a la rotació interna del grup OO al voltant de l'enllaç C-O. A la figura 7.2 es mostra el perfil de rotació per a aquest enllaç, i es demostra que malgrat existir d'altres mínims locals, l'estat de transició localitzat connecta amb el conformer de mínima energia del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$.

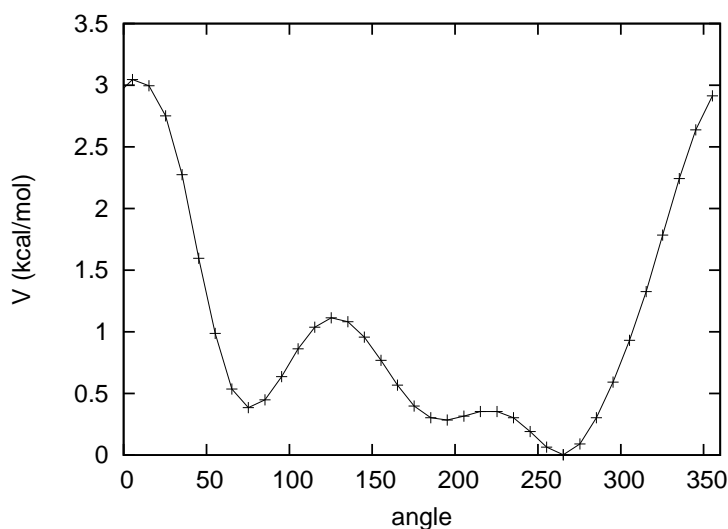


Figura 7.2: Perfil d'energia potencial clàssica (respecte el mínim $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ mostrat anteriorment) corresponent a la rotació interna del grup OO al voltant de l'enllaç C-O en aquest punt estacionari, calculat al nivell mPW1K/MG3S. L'angle es dona en graus.

La barrera energètica d'aquesta reacció (R7.1), calculada amb el nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S [100,127] és de 1.04 kcal/mol; mentre que amb l'esquema d'extrapolació CCSD(T)/IB [118,119] es troba 6.08 kcal/mol per sota de reactius. El camí de mínima energia (IRC) corresponent al camí cap a reactius i productes, respectivament, des de l'estat de transició, es mostra a la figura 7.3. Com es pot veure, aquest estat de transició no és gens pronunciat sinó que la baixada energètica cap a reactius es fa de manera molt suau. Aquest fet que dona una idea de la dificultat en trobar aquest estat de transició.

Els càlculs cinètics al nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S, utilitzant l'algorisme ISPE [138] per al càlcul del camí donen un valor de la constant de velocitat (CVT) a 298.15 K de $0.15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en comparació amb el valor experimental obtingut per Wallington i col·laboradors de $(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aquesta diferència pot ser deguda a diversos factors, però un fet que ens ha semblat interessant destacar és el valor associat a l'operador \hat{S}^2 al llarg del camí IRC. La seva evolució es mostra al gràfic 7.4. Resende i col·laboradors [211] ja van descriure el

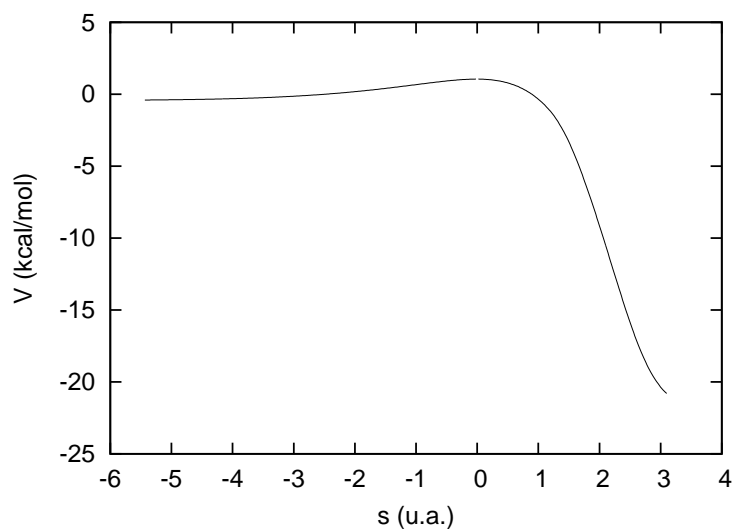


Figura 7.3: Camí IRC calculat al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S per a l'estat de transició de la reacció R7.1. L'energia potencial clàssica (V) està referenciada als reactius, CH_3SCH_2 i O_2 .

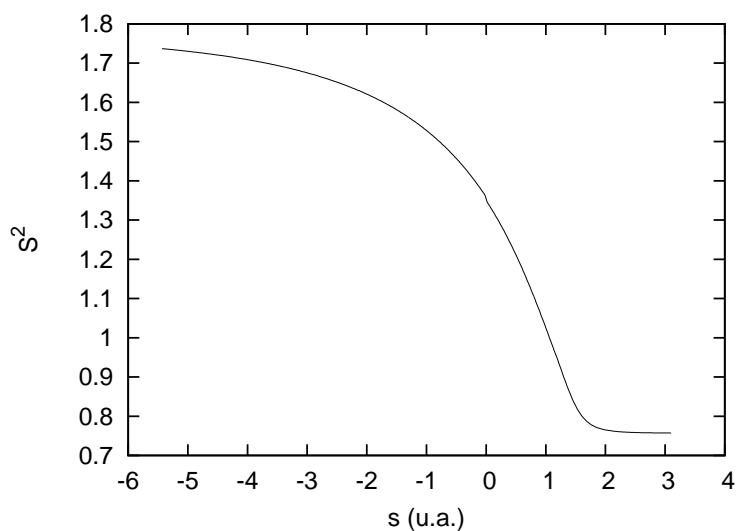


Figura 7.4: Valor de l'operador \hat{S}^2 al llarg del camí d'addició d'oxigen al radical CH_3SCH_2 (IRC presentat anteriorment).

problema de la contaminació de spin per a aquest sistema al nivell de càlcul UMP2. Els nostres càlculs s'han realitzat amb la teoria del funcional de la densitat, la qual al no basar-se en la resolució de la funció d'ona, no pre-

sent a aquest tipus de problemes. Malgrat això, sembla que en aquest cas, la tendència del funcional mPW1K segueix la del mètode *ab initio* MP2.

7.2.3 Reacció del radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ amb el NO

Tal i com ja s'ha dit anteriorment, la reacció R7.2 té lloc a través de la formació de l'intermedi de reacció $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$. [51, 212] La geometria d'aquest estat estacionari, calculada al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S [100, 127] es mostra a la figura 7.5. La seva energia d'estabilització a aquest nivell de càlcul és de 16.3 kcal/mol.

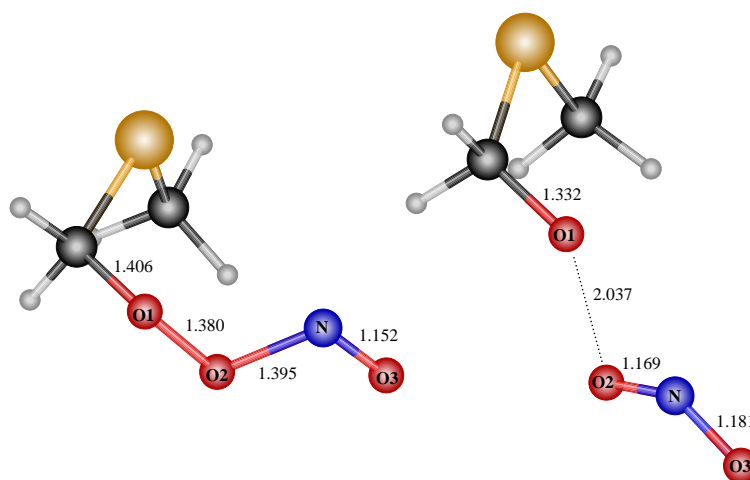


Figura 7.5: Geometries de l'intermedi de reacció $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$ (esquerra) i de l'estat de transició (dreta) corresponent a l'eliminació del grup NO_2 per formar el radical peroxil $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$. Les distàncies es mostren en Å.

En el càlcul del camí de la formació de l'intermedi, la coordenada de reacció (on la coordenada triada és la distància $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}-\text{NO}$) mostra acoblaments amb d'altres possibles reaccions, de manera que no ha estat possible obtenir un camí que reflecteixi el de la reacció en estudi. Per tant, s'ha utilitzat l'algorisme NEB tal i com està implementat al programa MULTILEVEL del grup del professor Truhlar. [4, 217] El resultat obtingut es mostra a la figura 7.6, i clarament s'aprecia com la formació d'aquest intermedi $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}-\text{NO}$ té lloc sense una barrera d'energia potencial. Els màxims que apareixen a les DCPs no són deguts a cap punt de sella al llarg del camí sinó que estan vinculats a problemes segurament en la tria de la coordenada distingida. Aquest és un cas on la tria del grau de llibertat del sistema que millor representa la reacció, tot i semblar òbvia *a priori*, resulta no ser-ho.

Un cop l'intermedi $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$ es forma aquest pot descomposar, a través del trencament de l'enllaç $\text{H}_3\text{SCH}_2\text{O}-\text{ONO}$, per formar els productes finals d'aquesta etapa: $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ i NO_2 . A diferència de la reacció

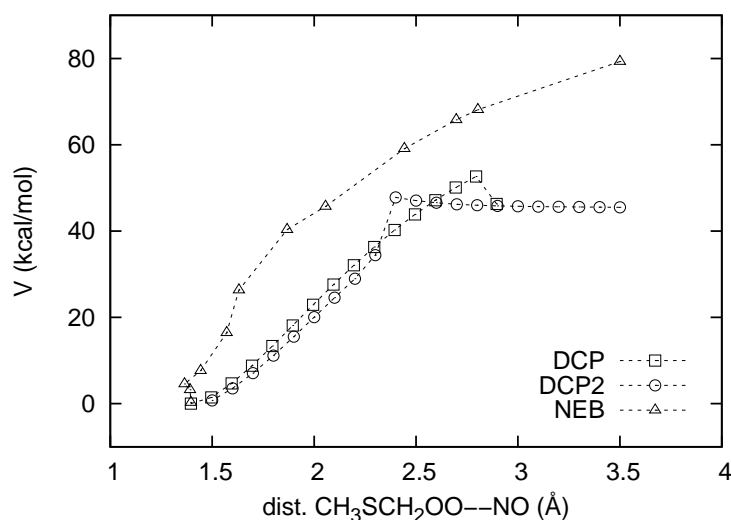


Figura 7.6: Energia potencial clàssica (en kcal/mol, respecte l'intermedi CH₃SCH₂OONO) en funció de la distància de l'enllaç en formació, per a tres camins de reacció diferents: **DCP**, on a partir de la geometria del complex es va augmentant la distància O-N, és a dir, en la direcció de trencament de l'enllaç; **DCP2**, on també es varia la distància O-N, però en la direcció contrària (acostant el NO al radical); i **NEB** on es traça el camí sense haver de triar cap coordenada distingida.

de formació del complex, en aquest cas la reacció té lloc a través d'un màxim d'energia potencial; és a dir, hem aconseguit localitzar el punt de sella corresponent. La seva geometria es pot veure a la figura 7.5 (dreta). De nou, en l'optimització d'aquest estat estacionari vem utilitzar l'algorisme NEB per tal d'obtenir un bon punt d'inici en la cerca d'estat de transició. [4, 217]

La barrera d'energia potencial clàssica corresponent a aquest punt de sella es troba al voltant de les 50 kcal/mol. Tot i què s'ha calculat el camí de mínima energia per a aquest punt de sella i s'ha comprovat que connecta amb reactius (CH₃SCH₂OONO) i productes (CH₃SCH₂O i NO₂) de la reacció, tenint en compte la constant de velocitat publicada, [208] de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³ molècules⁻¹ s⁻¹, la barrera obtinguda està molt sobreestimada.

Tots els càlculs portats a terme per a aquesta reacció s'han realitzat al nivell d'estructura electrònica mPW1K/MG3S. En aquest sentit, i tenint en compte el comportament dels funcionals DFT presentat a l'apartat 6.1, és probable que calgués també portar a terme un estudi més a fons a nivell d'estructura electrònica per a aquesta reacció. A més, s'ha de tenir en compte que en aquesta reacció, a partir de dues espècies amb un electró desaparellat cadascuna (dos doblets) s'acaba formant un intermedi que pot estar en el seu estat triplet o singlet. Només s'ha fet el càlcul per a l'estat

singlet tant del complex com de l'estat de transició de la dissociació. Així doncs, també seria necessari realitzar els càlculs per als corresponents estats triplet, tant de l'intermedi com del punt de sella.

En resum, degut bàsicament a aquestes complicacions electròniques, no s'ha portat a terme l'estudi cinètic d'aquesta reacció dins del període de treball d'aquesta tesi. Malgrat això, resulta molt interessant destacar la gran complexitat en l'estudi experimental d'aquesta reacció, tal i com reflexa el treball de Wallington i col·laboradors. [208] En ell es posa de manifest la dificultat en l'obtenció de la constant de velocitat per a la reacció R7.2 degut a acoblaments amb d'altres espècies presents en el medi de reacció.

7.2.4 Formació del CH_3S a partir del $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$

La dissociació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ és l'últim pas estudiat en el camí d'abstracció de la reacció DMS + OH. El trencament de l'enllaç C-S dona lloc a la formació del radical CH_3S . Aquest trencament té lloc a través d'un màxim d'energia potencial, que es troba 7.72 kcal/mol per sobre de reactius al nivell LL, mentre que a HL, la barrera és de 3.81 kcal/mol. Quan fem els càlculs per a aquest sistema utilitzant l'esquema d'extrapolació CCSD(T)/IB, i l'algorisme ISPE per al càlcul del camí HL, el perfil d'energia lliure de Gibbs que s'obté es mostra a la figura 7.7.

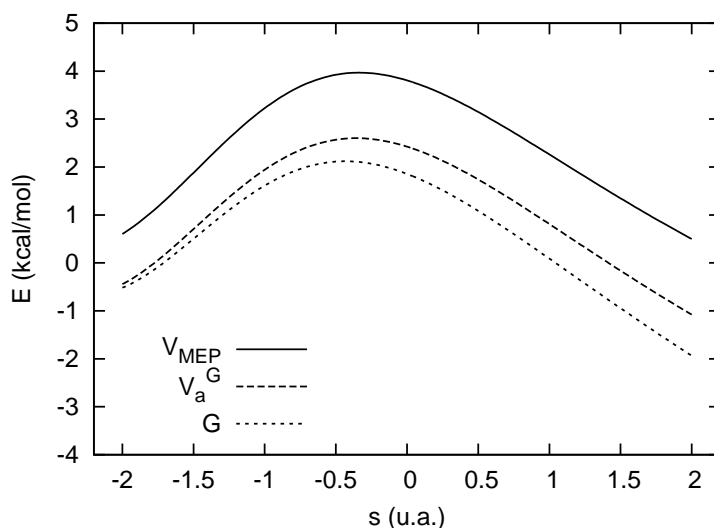


Figura 7.7: Corbes d'energia potencial clàssica (V_{MEP}), adiabàtica (V_a^G) i energia lliure de Gibbs (G) al llarg del camí de la reacció R7.3, al nivell CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S.

La barrera adiabàtica a nivell HL és de 2.06 kcal/mol i es situa a $s = -0.36$ borhs. No disposem de cap dada experimental de constant de velocitat

per a poder fer la comparació, però el nostre resultat a $T = 298.15$ prediu que aquesta és de $1.73 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Malgrat aquesta barrera, donat que la formació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ té lloc a través d'una reacció exergònica (reacció R7.2), aquesta espècie es formarà en els seus estats vibracionals excitats, de manera que la seva dissociació hauria d'analitzar-se com un procés químicament activat.

7.3 Recapitulació i conclusions

En aquest capítol s'han presentat els resultats referents a les reaccions que tenen lloc en el canal d'abstracció de la reacció $\text{DMS} + \text{OH}$. Aquestes reaccions, tot i la seva importància, han estat poc estudiades fins al moment, tant des del punt de vista teòric com experimental.

Tant per a la reacció R7.1 com per a la R7.2, ens trobem amb força complicacions en els càlculs d'estructura electrònica, fet que ha sigut decisiu en el segon cas per no realitzar l'estudi cinètic corresponent.

Tot i que els resultats presentats són encara preliminars i molts d'ells mereixen d'una anàlisi més en profunditat, és interessant destacar les dificultats que han anat sorgint, i intentar racionalitzar-les per tal de poder fer un estudi més exhaustiu. Sembla doncs que encara tenim força problemes per resoldre en la caracterització de les superfícies d'energia potencial d'aquest tipus de reaccions. Segurament mètodes MultiConfiguracionals podrien ajudar-nos, però s'ha de tenir en compte la mida del sistema, així com la participació de molts orbitals en la formació de la majoria d'enllaços.

D'altra banda, les complicacions experimentals en l'estudi d'aquestes reaccions fan que totes les dades que es puguin aportar des del punt de vista teòric siguin molt importants. Malgrat això, cal anar amb molta cura perquè com ja s'ha dit, inclús els nous funcionals DFT desenvolupats per millorar la descripció de determinats tipus de sistemes, donen resultats no concludents.

Capítol 8

Aportacions més metodològiques al treball de tesi

8.1 El mètode *Nudged Elastic Band* aplicat a fase gas

El primer pas en l'estudi teòric d'una reacció química és la caracterització de la seva superfície d'energia potencial (PES), que comporta bàsicament la localització dels punts estacionaris i els camins que els uneixen. [218, 219] En general, aquesta caracterització es porta a terme en dues etapes separades, és a dir, un cop s'han localitzat els mínims sobre la superfície, es calculen els camins que els uneixen. [220–223] En general, en fase gas resulta relativament senzill calcular el camí de mínima energia (MEP), el qual connecta els reactius i productes de la nostra reacció, passant per un punt de màxima energia. Aquest punt de màxima energia és també un punt estacionari a la PES, però no és un mínim, sinó un punt de sella. La localització d'aquests punts de sella (o estructures d'estats de transició) és el punt clau en la caracterització de la PES.

Existeixen moltes estratègies per tal d'aconseguir que aquesta cerca del punt de sella sigui fructífera, [220–241] però actualment no disposem de cap mètode que asseguri la convergència fins a l'estat de transició. Alguns dels mètodes més emprats són, per exemple, el mètode de la coordenada distingida [226] o l'algorisme *Eigenvector Following* (EF). [227–231] Tot i que ambdós mètodes poden donar bons resultats, també presenten inconvenients: en el primer, l'usuari ha de triar la coordenada distingida que millor representi la reacció, i aquesta tria no sempre és fàcil; per la seva banda, el mètode EF requereix del càlcul i diagonalització de la matriu Hessiana diverses vegades al llarg del procés de minimització, esdevenint doncs viable només per sistemes petits.

Una alternativa força prometedora als mètodes de cerca seqüencial és

el grup de mètodes anomenats *chain of states*. En aquests, es construeix un camí inicial format per estructures discretes, anomenades imatges, que representen una cadena de rèpliques del sistema. Aquestes imatges s'optimitzen amb l'objectiu de què la cadena inicial convergeixi en el MEP. El mètode *Nudged Elastic Band* (NEB) [232–241] és un exemple d'aquest tipus de metodologies.

Els principals objectius d'aquest treball són adaptar i optimitzar l'algorisme NEB per a reaccions en fase gas, i implementar-lo en el paquet de programes MULTILEVEL del grup del professor Truhlar. Es pretén utilitzar el mètode com una alternativa als mètodes de cerca tradicionals quan aquests fallen, o com una manera relativament barata de caracteritzar la PES. El principal avantatge d'aquest mètode és que proporciona una visió global del camí de reactius a productes.

Els resultats complets per a aquest treball es troben a la publicació 4.

8.1.1 El mètode NEB: teoria i implementació

Al mètode NEB, [232, 233, 236] el camí de reacció està descrit per una seqüència discreta d'imatges que consisteix en dos punts fixes (\vec{R}_0 i \vec{R}_{n+1}) i n imatges intermèdies mòbils ($\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$). Aquest conjunt de geometries rep el nom de cadena o banda elàstica. Per tal d'assegurar la continuïtat de la banda, s'afegeixen unes interaccions entre les imatges adjacents, anomenades forces de *spring*. Així, la força total que actua sobre cada imatge és la suma d'aquesta força de *spring*, \vec{F}_i^s , i la força \vec{F}_i^t procedent de la superfície d'energia potencial (que s'anomenara força real o *true force*). La banda és optimitzada, minimitzant la força total que actua sobre cada imatge.

Durant el procés de minimització la força real tendeix a moure les imatges cap als extrems de la banda, mentre que les forces de *spring* allunyen les imatges de les regions del camí amb curvatura. Aquests dos problemes es resolen mitjançant la projecció de les components de les forces que els causen: d'una banda, s'elimina la component paral·lela de la força real, i de l'altra, la component perpendicular de la força de *spring*. Ara doncs, la força total que actua sobre la imatge i ve donada per:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i||}^s + \vec{F}_{i\perp}^t \quad (8.1)$$

Per poder projectar les forces, necessitem conèixer el vector tangent, $\hat{\tau}_i$, a cadascuna de les imatges. Existeixen diferents maneres de calcular aquest vector, que nosaltres hem anomenat com a: **B-NEB** [232, 233, 236], i **IT-NEB** [237]. Un cop es coneix el vector tangent de cadascuna de les imatges de la cadena, es calculen les forces real i de *spring* com:

$$\vec{F}_{i\perp}^t = \vec{F}_i^t - (\vec{F}_i^t \cdot \hat{\tau}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad (8.2)$$

$$\vec{F}_{i||}^s = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i \quad (8.3)$$

Una altra modificació del mètode, anomenada *Climbing Image NEB* (CI-NEB), [235] s'ha dissenyat amb l'objectiu d'utilitzar l'algorisme NEB per convergir al punt de sella. En aquesta versió només es modifica, respecte les anteriors, la definició de la força total actuant sobre la imatge de més alta energia, forçant-la així a acostar-se progressivament al punt de sella.

La implementació d'aquest mètode s'ha realitzat seguint el diagrama de flux que es presenta a la figura 8.1, els principals punts del qual es resumeixen a continuació:

1. Generació de la banda inicial d'imatges mitjançant interpolació lineal en coordenades cartesianes, prèvia reorientació de les estructures de reactius i productes.
2. Obtenció de tota la informació necessària per a cadascuna de les imatges (mitjançant la crida al programa Gaussian03 [177] quan és necessari), per acabar obtenint un vector \vec{F} que conté les diferents components de la força total de cadascuna de les imatges. Aquest vector \vec{F} té dimensió $M \times 3N$, on M és el nombre d'imatges mòbils i N és el nombre d'àtoms del sistema.
3. Primer pas de la minimització: avaluació de la matriu de derivades segones de l'energia inicial (existeixen diferents possibilitats, veure figura 8.1) i càlcul del pas inicial en la minimització Newton-Raphson.
4. Generació del nou conjunt d'imatges i començar de nou els passos 2 i 3 fins a convergència; el criteri de convergència triat és que el RMS de la força sigui inferior a 3×10^{-4} (en unitats atòmiques).

8.1.2 Resultats i discussió

Optimització de les variables del mètode

Per tal de poder obtenir uns valors per defecte per a les diferents variables que intervenen en el càlcul NEB, es van realitzar tota una sèrie de proves amb la reacció $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Els millors valors obtinguts per a cadascuna de les variables provades són:

- Constant de *spring*, k_{spring} : 0.01 - 0.001 $E_h a_0^{-2}$
- Matriu unitària escalada com a Hessiana inicial: HSCALE = 1-10 $E_h a_0^{-2}$ (on HSCALE és el valor pel qual s'escala la matriu unitat)

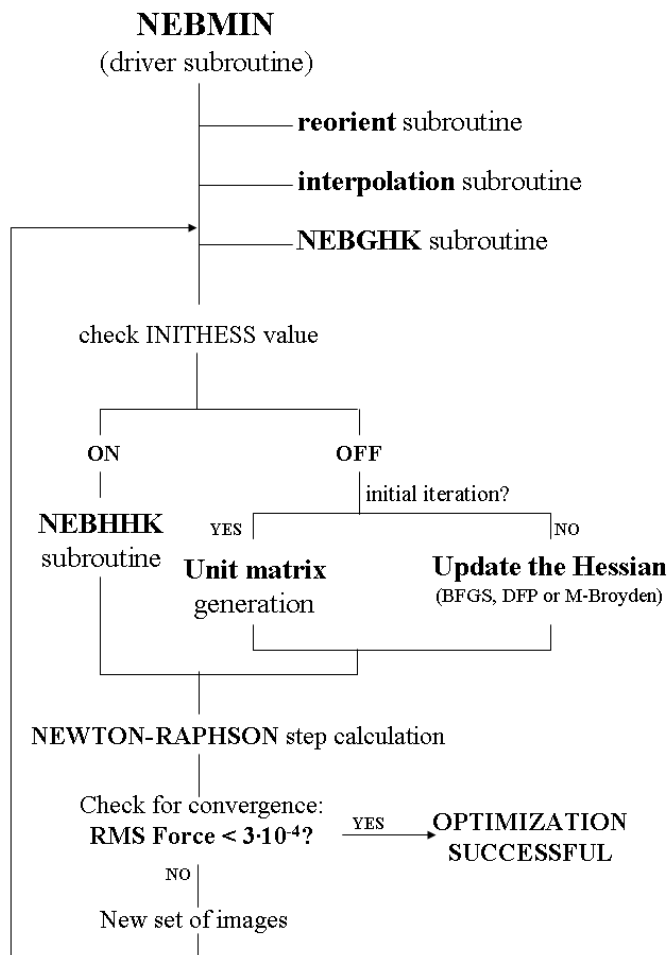


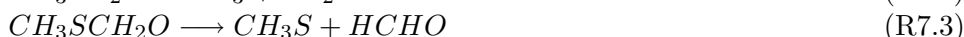
Figura 8.1: Diagrama de flux de la implementació de l'algorisme NEB al programa MULTILEVEL4.1. La variable *INITHESS* pot estar activada o desactivada, en funció de com s'obté la matriu Hessiana inicial. Si està activada (ON) aquesta matriu Hessiana inicial es calcula (a través del programa Gaussian), mentre que si es troba desactivada (OFF), la matriu Hessiana inicial s'aproxima mitjançant una matriu unitat escalada.

- Esquema d'actualització de la matriu Hessiana al llarg de la minimització: BFGS
- Versió de l'algorisme NEB: CI-NEB
- n (nombre d'imatges mòbils): depèn molt dels objectius de l'usuari (10-15 per obtenir un bon punt inicial de cerca de TS). En tot cas,

com més properes estiguin les imatges al llarg del perfil NEB, més continu i suau serà el camí trobat.

Apliació a un sistema “real”

Un cop coneguts els millors valors per a cadascuna de les variables, el programa es va provar amb diferents reaccions que formen part de l'arbre de degradació atmosfèrica del DMS. Les reaccions escollides són:



El principal objectiu en l'estudi d'aquestes reaccions, de les quals no es disposa de dades a la literatura, és obtenir una idea global del camí de reacció, si aquest té lloc a través d'un punt de sella o no.

El nivell d'estructura electrònica seleccionat per fer els càlculs d'aquestes reaccions és el funcional mPW1K [100] amb la base 6-31+G(d,p). [242, 243]

A la figura 8.2 (part superior, R6.4), es mostra el camí de la reacció R6.4 a tres moments de la minimització NEB: la cadena inicial, després de 20 iteracions, i després de 40. Es pot veure clarament com la dissociació del CH_3SO_2 no presenta cap màxim d'energia al llarg del NEB; sembla doncs raonable concloure que aquesta dissociació té lloc a través d'un camí que representa una pujada contínua d'energia, de manera que no tindria sentit realitzar una cerca específica de punt de sella.

En contrast amb aquest resultat, a la figura 8.2 (part inferior, R7.3), es mostren dues optimitzacions successives per la reacció R7.3. Després de 40 cicles de minimització (*run 1* a la figura) ja s'observa un màxim d'energia al llarg del camí; així, es va realitzar un segon cicle NEB però concentrant les imatges en la zona de més alta energia (*run 2* a la figura). Per tal de caracteritzar el punt de sella, la imatge de més alta energia del camí es va utilitzar com a punt d'inici d'una cerca d'estat de transició amb l'algorisme Gonzalez-Schlegel [176] tal i com es troba al programa Gaussian03. [177] Després de només 3 cicles d'optimització ja es va obtenir el punt estacionari corresponent al punt de sella de la reacció.

8.1.3 Recapitulació i conclusions

El mètode NEB va ser originalment proposat per a sistemes en fase condensada, on ha resultat ser de molta utilitat. En aquest treball s'ha demostrat que també pot ser molt útil per a sistemes en fase gas. L'algorisme s'ha implementat en el paquet de programes MULTILEVEL4.1, i s'han inclòs diferents versions per al càlcul de la tangent; a més, els usuaris disposen d'uns valors per defecte de les diferents variables que afecten el mètode.

El programa ha demostrat ser d'utilitat per tal d'obtenir una primera visió del camí de la reacció; a més, per a perfils NEB amb un màxim d'energia potencial, l'algorisme proporciona un bon punt inicial per a la cerca

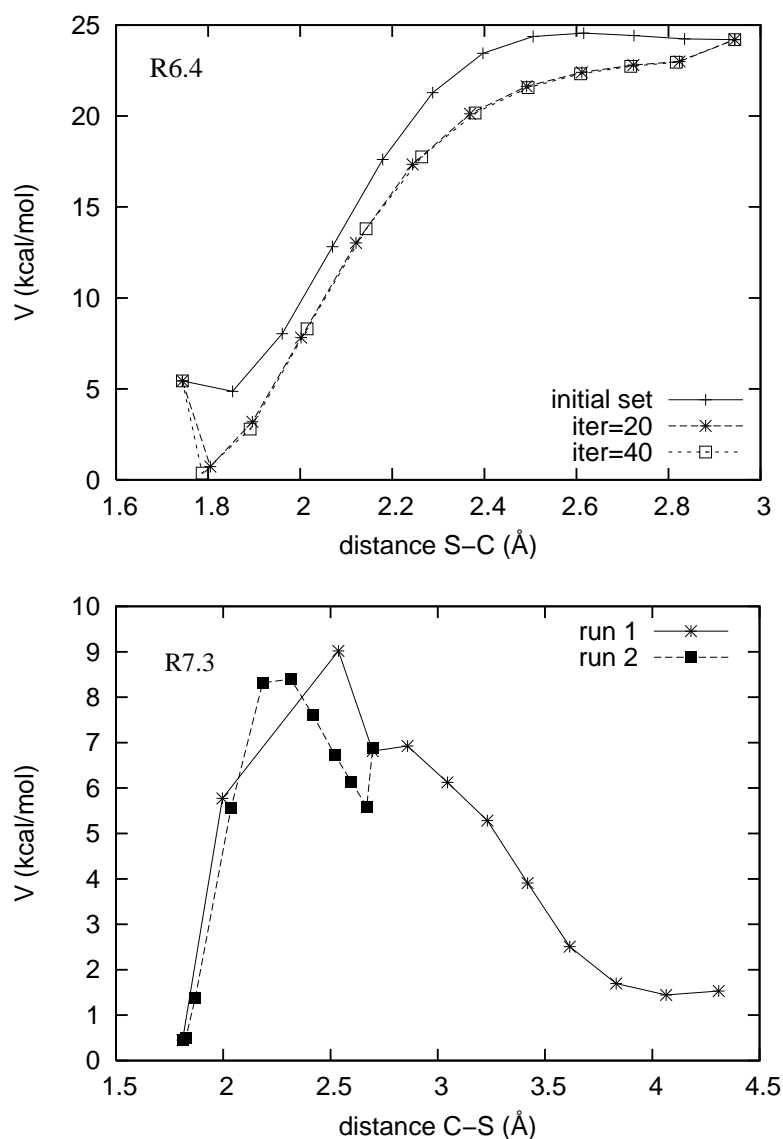


Figura 8.2: Minimització NEB per la dissociació dels radicals CH_3SO_2 (part superior, R6.4) i $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ (part inferior, R7.3). **R6.4**: Energia potencial clàssica (relativa als reactius, CH_3SO_2), respecte la distància de trencament (d_{S-C}) a l'inici, i després de 20 i 40 iteracions, per a un únic cicle de minimització. **R7.3**: Energia potencial clàssica (relativa als reactius, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$), respecte la distància de trencament (d_{S-C}) després de 40 iteracions per dues minimitzacions successives (*run1* i *run2*).

convencional de punts de sella (si per convencional entenem l'opció de cerca d'estats de transició amb el programa Gaussian).

Aquest refinament final del màxim d'energia de la reacció pot no ser necessari, depenent del tipus d'estudi a realitzar. Per exemple, si només es vol realitzar una comparativa de mecanismes per a una reacció, el resultat NEB ja proporciona una resposta adient; en canvi, si l'objectiu final és un estudi cinètic de la reacció, on el valor de la barrera és de vital importància, aquest refinament esdevé quasi imprescindible.

8.2 Anàlisi de les característiques d'alguns funcionals DFT

Els mètodes de la teoria del funcional de la densitat (DFT) han demostrat un bon comportament en el càlcul de magnituds termodinàmiques i cinètiques, bàsicament degut a la excel·lent relació qualitat-preu. Malgrat això, els funcionals purs tendeixen a sobreestimar les energies d'enllaç i infravalorar les barreres de reacció de les reaccions químiques. Una manera pràctica de solventar aquest problema és la teoria DFT híbrida, [89] on s'introdueix un terme pel bescanvi exacte Hartree-Fock, i que queda justificada pel teorema de la connexió adiabàtica. [244]

El funcional híbrid segurament més popular, el B3LYP, [89, 90] continua infravalorant les barreres de reacció ja que va ser parametritzat només en funció d'una base de dades contenint dades termoquímiques. El primer funcional híbrid adaptat a barreres de reacció és el mPW1K. [100] A partir d'aquest, s'han desenvolupat nous funcionals utilitzant aquesta base de dades de barreres de reacció, que en la seva última versió, HTBH38/04, [245] només conté barreres de reaccions de transferència d'hidrogen.

Així, el principal objectiu d'aquest treball (que es correspon a la publicació 6) ha estat desenvolupar una nova base de dades amb alçades de barrera de reaccions de transferència d'àtoms pesants. En un segon pas, aquesta nova base de dades serà utilitzada per avaluar alguns dels funcionals DFT ja desenvolupats (veure taula 8.2).

També com a part d'aquest treball es van parametritzar dos nous funcionals híbrids, anomenats mPW1KCIS i mPWKCIS1K. Aquests funcionals corresponen al funcional mPW [170] per a la part de bescanvi, i al KCIS [246, 247] per a la correlació.

8.2.1 Base de dades BHs non-HT

La nova base de dades rep el nom de **BHs non-HT** (de l'anglès *Barrier Heights non-Hydrogen Transfer*) i està formada per les alçades de barrera de 19 reaccions (les barreres de la reacció directa i de la inversa). Les reaccions es llisten a la taula 8.1.

Taula 8.1: Base de dades de les reaccions de transferència d'àtoms pesants (BHs non-HT). Es llista també el millor valor de l'energia potencial clàssica de la barrera de la reacció directa (V_f^\ddagger) i inversa (V_r^\ddagger) (en kcal/mol).

	V_f^\ddagger	V_r^\ddagger
reaccions de transferència d'àtom pesat		
$\text{H} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{N}_2$	18.14	83.22
$\text{H} + \text{FH} \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	42.18	42.18
${}^a\text{H} + \text{ClH} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	18.00	18.00
$\text{H} + \text{FCH}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_3$	30.38	57.02
$\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$	2.27	106.18
$\text{CH}_3 + \text{FCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{Cl}$	7.43	60.17
reaccions de substitució nucleofílica		
${}^b\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{F}^-$	-0.34	-0.34
${}^b\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{FCH}_3 \cdots \text{F}^-$	13.38	13.38
${}^b\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$	3.10	3.10
${}^b\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 \cdots \text{Cl}^-$	13.61	13.61
${}^b\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{Cl}^-$	-12.54	20.18
${}^b\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{FCH}_3 \cdots \text{Cl}^-$	2.89	29.62
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{HOCH}_3 + \text{F}^-$	-2.78	17.33
$\text{OH}^- \cdots \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{HOCH}_3 \cdots \text{F}^-$	10.96	47.20
reaccions d'associació i unimoleculars		
$\text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HN}_2$	14.69	10.72
$\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$	3.17	22.68
${}^c\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2$	1.72	41.75
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	6.85	32.97
$\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$	48.16	33.11

a , b i c són valors no calculats en aquest treball sinó que s'han obtingut de les referències 100, 248–251.

Per tal d'obtenir el millor valor de l'energia de la barrera de les reaccions escollides, s'ha utilitzat el mètode Weizmann-1 (W1) desenvolupat per Martin i Oliveira. [252] Aquest és un mètode disenyat per extrapolar fins al límit de base infinita per a un càlcul CCSD(T). [112, 113] S'ha considerat que aquest mètode dona resultats prou exactes (amb una exactitud millor que 1 kcal/mol) per utilitzar-lo com a referència. No s'han utilitzat dades experimentals ja que les alçades de barrera no poden ser directament observades, i el tractament necessari per a obtenir-les, juntament amb la incertesa del resultat experimental, generen dades que no són suficientment acurades per fer-les servir de referència.

8.2.2 Resultats i discussió

Els funcionals DFT provats en aquest estudi es llisten a la taula 8.2. També s'han provat sis mètodes basats en la funció d'ona: HF, MP2, [83] MP3, [253] MP4SDQ, [253] QCISD, [111] i QCISD(T). [111]

Tots els càlculs realitzats són càlculs puntuals de l'energia amb la base MG3S, [127] sobre geometries optimitzades al nivell QCISD/MG3. Els resultats obtinguts, en funció del tipus de funcional són:

- DFTs purs i meta DFTs: sistemàticament infravaloren les barreres. D'entre tots, el funcional que es comporta millor per a aquesta base de dades és el VSXC, en acord amb un treball previ. [254]
- DFTs híbrids: mPW1K és el millor funcional, proporcionant l'error més baix, seguit de prop pel funcional B97-2.
- meta-DFTs híbrids: BB1K i mPWB1K són els dos millors funcionals d'aquest tipus.
- mètodes *ab initio* (basats en la funció d'ona): QCISD(T) és el que dona millor resultats; QCISD és superat pels funcionals BB1K, mPWB1K, mPWKCIS1K, i mPW1K tot i que el mètode QCISD és molt més car computacionalment.

Els mètodes de la taula 8.2 també van ser avaluats en funció de la base de dades d'alçades de barrera de reaccions de transferència d'hidrogen (HTBH38/04), i els resultats correlacionen amb els obtinguts per la base de dades BHs non-HT.

8.2.3 Recapitulació i conclusions

En aquest treball s'ha desenvolupat una base de dades de referència d'alçades de barrera de reaccions de transferència d'àtoms pesants (BHs non-HT). S'ha provat el comportament de 29 funcionals DFT i 6 mètodes *ab initio*. Els mateixos mètodes també s'han provat en funció de la base de dades HTBH38/04, que només conté alçades de barrera per a reaccions de transferència d'hidrogen.

En resum, els funcionals BB1K i mPWB1K són els millors per al càlcul d'alçades de barrera (per les dues bases de dades), mentre que el mètode QCISD(T) és el millor dels basats en la funció d'ona.

Les noves bases de dades de les què es disposa són molt més generals que les prèvies de manera que s'aconsegueix millorar la confiança en els resultats obtinguts. Aquestes bases de dades estan disponibles a la pàgina web del grup del professor Truhlar: <http://comp.chem.umn.edu/database/>.

Taula 8.2: Resum dels funcionals DFT utilitzats en aquest treball. A la taula, HDFT són els funcionals híbrids, MDFT són els funcionals meta-DFT (on “meta” implica que el funcional depèn de la densitat i del gradient de la densitat, i de la densitat d’energia cinètica), i HMDFT són els funcionals híbrids meta-DFT. Les referències per tots els funcionals de la taula es troben a la publicació corresponent (referència 6).

	% bescanvi HF	any	tipus
LSDA	0	1981	pur
BP86	0	1988	pur
BLYP	0	1988	pur
BH&HLYP	50	1993	HDFT
B3LYP	20	1994	HDFT
BB95	0	1996	MDFT
B1B95	25	1996	HMDFT
PBE	0	1996	pur
PBE1PBE	25	1996	HDFT
mPWPW91	0	1998	pur
mPW1PW91	25	1998	HDFT
mPWLYP	0	1998	pur
VSXC	0	1998	MDFT
B97-1	21	1998	HDFT
B98	21.98	1998	HDFT
mPW1K	42.8	2000	HDFT
B97-2	21	2001	HDFT
O3LYP	11.61	2001	HDFT
TPSS	0	2003	MDFT
TPSSh	10	2003	HMDFT
TPSSKCIS	0	2004	MDFT
mPWKCIS	0	2004	MDFT
X3LYP	21.8	2004	HDFT
BB1K	42	2004	HMDFT
mPW1B95	31	2004	HMDFT
mPWB1K	44	2004	HMDFT
TPSS1KCIS	13	2004	HMDFT
mPW1KCIS	15	2004	HMDFT
mPWKCIS1K	41	2004	HMDFT

Capítol 9

Conclusions

Conclusions referents a l'estudi de la superfície d'energia potencial de la reacció DMS + OH:

1. La tria del nivell de teoria d'estructura electrònica per descriure aquesta reacció és un punt clau i molt delicat, que s'ha de considerar amb molta precaució.
2. Els mètodes multinivell emprats en la descripció energètica de la reacció convergeixen cap a un rang de valors força estret, que està en bon acord amb les dades experimentals de què disposem. Per tant, aquests esquemes d'extrapolació són d'una gran utilitat ja que eviten haver de realitzar els càlculs puntuals d'un nivell d'exactitud comparable, els quals de vegades són computacionalment inaccessibles.
3. L'oxidació del DMS per reacció amb el radical hidroxil està iniciada per tres canals, un dels quals resulta totalment irrellevant donada l'elevada barrera de reacció. Els altres dos consisteixen, d'una banda en un canal d'abstracció, on es forma el radical CH_3SCH_2 , i de l'altra un canal d'addició-eliminació, que té lloc a través d'un intermedi d'addició (DMS-OH), el qual pot descomposar donant lloc als productes finals, CH_3SOH i CH_3 .

Conclusions referents a l'estudi de la cinètica i el mecanisme de la reacció DMS + OH en absència d'oxigen:

4. En absència d'oxigen, el canal d'abstracció és el dominant, amb un rendiment del 100% en tot el rang de temperatures analitzat (200 - 600 K).
5. La constant de velocitat final per al canal d'abstracció es troba entre 2.70×10^{-12} i $3.02 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, als límits de baixa i alta pressió, respectivament. Aquest resultat és lleugerament inferior

al valor predit pels experimentals ($4.8 \pm 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$), però és el millor resultat teòric publicat fins al moment.

6. L'energia d'activació calculada al límit de baixa pressió és petita però positiva (0.38 kcal/mol), en bon acord amb els treballs experimentals, on es proposava un valor al voltant de zero.

Conclusions referents a l'estudi de la seqüència de reaccions iniciada per l'addició del radical hidroxil al DMS:

7. La reacció entre l'adducte DMS-OH i l'oxigen per formar DMSO presenta un problema inherent al mètode de càlcul d'estructura electrònica triat. De l'anàlisi de la barrera de reacció d'energia potencial clàssica amb diferents funcionals DFT podem veure com aquest valor oscil·la fins a 10 kcal/mol, de manera que es requereix un estudi electrònic en profunditat abans d'iniciar qualsevol anàlisi mecanística o cinètica.
8. En presència d'oxigen, el rendiment relatiu de la reacció $\text{DMS} + \text{OH}$ és molt dependent de la temperatura. Així, a baixes temperatures domina el canal d'addició degut bàsicament a la barrera energètica existent al camí d'abstracció, mentre que a mesura que augmenta la temperatura, els efectes entròpics associats a la formació de l'adducte fan que el canal d'abstracció guanyi importància.
9. Per a la reacció entre el dimetilsulfòxid (DMSO) i el radical hidroxil, hem caracteritzat tres camins de reacció possibles, tot i que la formació de l'àcid metanosulfínic (MSIA) té un rendiment superior al 95% en tot el rang de temperatures analitzat. La formació del MSIA té lloc a través d'un mecanisme d'addició-eliminació, totalment anàleg al ja presentat per a la reacció $\text{DMS} + \text{OH}$.
10. La constant de velocitat pel procés global ($\text{DMSO} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$) és de $2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i està determinada per la barrera d'energia lliure en la formació de l'adducte DMSO-OH. Aquesta constant de velocitat no mostra dependència amb la pressió en el rang de temperatures estudiat, tal i com ja s'havia observat experimentalment.
11. El principal camí de la reacció $\text{MSIA} + \text{OH}$ és l'abstracció d'hidrogen, que condueix a la formació del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$. Aquest radical, contràriament al que s'havia postulat, no té un temps de vida suficientment llarg com per poder reaccionar amb d'altres espècies presents a l'atmosfera, sinó que la reacció de trencament de l'enllaç S-C per donar lloc a la formació SO_2 és molt ràpida. Malgrat això, els efectes de la pressió podrien jugar un paper important en la descomposició del radical $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ i fer variar el seu temps de vida i també així la possibilitat de competència de les reaccions bimoleculares.

Conclusions referents a l'estudi de la seqüència de reaccions del radical CH_3SCH_2 (producte de la reacció d'abstracció d'hidrogen del DMS per part del OH) a l'atmosfera:

12. El radical CH_3SCH_2 addiciona oxigen ràpidament, seguint el comportament general dels radicals alquil a l'atmosfera. La constant de velocitat calculada per a aquest procés d'addició és inferior a la obtinguda experimentalment, fet que podria estar relacionat amb problemes inherents al nivell de càlcul electrònic.
13. El radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$, també seguint el patró de comportament general dels radicals peroxil a l'atmosfera, reacciona amb el NO a través d'una transferència d'un àtom d'oxigen per formar el radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$. Aquesta transferència té lloc a través de la formació d'un intermedi d'addició, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO-NO}$, el qual a través d'un estat de transició, elimina NO_2 .
14. La dissociació del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ procedeix a través d'un estat de transició, el qual condueix als productes finals d'aquesta via: HCHO i el radical CH_3S .

Conclusions generals del treball de tesi:

15. L'estudi de qualsevol reacció amb mètodes de la química teòrica requereix d'una etapa prèvia d'anàlisi de les possibles influències de les diferents metodologies d'estructura electrònica disponibles. Aquesta anàlisi es fa especialment important quan es preten estudiar una família de compostos amb característiques similars, de manera que el mètode escollit ha de proporcionar resultats satisfactoris per a tots ells a un preu computacional raonable.
16. La química teòrica i computacionalment representa actualment una eina molt potent en l'estudi de reaccions atmosfèriques. No només es poden reproduir constants de velocitat experimentals sinó que es poden fer previsions de reaccions experimentalment encara no caracteritzades. Malgrat això, l'exactitud dels resultats continua estant determinada pels mètodes d'estructura electrònica.
17. La presència de complexos al llarg del camí de reacció, especialment a l'etapa inicial pot ser el punt clau del mecanisme, de manera que el seu procés de formació esdevé el coll d'ampolla dinàmic de tot el procés. Existeixen encara avui moltes dificultats metodològiques per estudiar els estats de transició associats a la formació d'aquest tipus de complexos, els quals moltes vegades venen determinats per interaccions a molt llarga distància. És per això que a aquest tipus d'estats de transició se'ls ha anomenat "estats de transició externs" o *outer TS*.

Bibliografía

- [1] N. González-García, A. González-Lafont, and J. M. Lluch, “Electronic Structure Study of the Initiation Routes of the Dimethyl Sulfide Oxidation by OH,” *J. Comput. Chem.*, vol. 26, pp. 569–583, 2005.
- [2] N. González-García, A. González-Lafont, and J. M. Lluch, “Kinetic Study on the Reaction of OH radical with dimethyl sulfide in the absence of oxygen: Variational Transition-State Rate Constants and Mechanism,” *Accepted in Chem.Phys.Chem.*
- [3] N. González-García, A. González-Lafont, and J. M. Lluch, “Variational-Transition State Theory study of the Dimethyl Sulfoxide (DMSO) and OH reaction,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, pp. 788–808, 2006.
- [4] N. González-García, J. Pu, A. González-Lafont, J. M. Lluch, and D. G. Truhlar, “Searching for Saddle Points by Using the Nudged Elastic Band Method: An Implementation for Application to Gas-Phase Systems,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, pp. 895–904, 2006.
- [5] N. González-García, A. González-Lafont, and J. M. Lluch, “Methanesulfinic Acid Reaction with OH: Rate Constants, Mechanism and Atmospheric Implications,” *Submitted.*
- [6] Y. Zhao, N. González-García, and D. G. Truhlar, “Benchmark Database of Barrier Heights for Non-hydrogen Transfer Reactions and Their Use to Test Density Functional Theory,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, pp. 2012–2018, 2005.
- [7] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*. New York: Oxford University Press, 3rd ed., 2000.
- [8] G. W. vanLoon and S. J. Duffy, *Environmental Chemistry*. New York: Oxford University Press, 2nd ed., 2005.
- [9] S. Chapman, “A Theory of Upper-Atmosphere Ozone,” *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, vol. 3, p. 103, 1930.
- [10] J. H. Seinfeld and S. N. Paudis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: Oxford University Press, 2nd ed., 2005.
- [11] W. L. Orr and C. M. White, *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. Washington, DC: ACS Symposium Series Vol. 429, 1990.
- [12] H. Berresheim, P. H. Wine, and D. D. Davis, *Sulfur in the Atmosphere*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [13] A. J. Kettle and M. O. Andreae, “Flux of Dimethyl Sulfide from the Oceans: a Comparison of Updated Data Sets and Flux Models,” *J. Geophys. Res.*, vol. 105, p. 26793, 2000.
- [14] M. O. Andreae, *The emission of sulfur to the remote atmosphere: background paper*. Reidel, Dordrecht: NATO ASI Series C, 1985.
- [15] M. O. Andreae, *The Ocean as a Source of Atmospheric Sulfur Compounds*. Reidel, Dordrecht: NATO ASI Series C, 1986.

- [16] T. S. Bates, J. D. Cline, R. H. Gammon, and S. R. Kelly-Hansen, "Regional and Seasonal Variations in the Flux of Oceanic Dimethyl Sulfide to the Atmosphere," *J. Geophys. Res.*, vol. 92, p. 2930, 1987.
- [17] A. J. Kettle, M. O. Andreae, D. Amouroux, T. W. Andreae, T. S. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M. A. J. Curran, G. R. DiTullio, G. Helas, G. B. Jones, M. D. Keller, R. P. Kiene, C. Leck, M. Levasseur, G. Malin, M. Maspero, P. Matria, A. R. McTaggart, N. Mihalopoulos, B. Nguyen, A. Novo, J. P. Putuad, S. Rapsomanikis, G. Roberts, G. Schebeske, S. Sharma, R. Simó, R. Staubes, S. Turner, and G. Uher, "A Global Database of Sea Surface Dimethyl Sulfide (DMS) Measurements and a Procedure to Predict Sea Surface DMS as a Function of Latitude, Longitude, and Month," *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 13, p. 399, 1999.
- [18] G. P. Ayers and R. W. Gillet, "DMS and its Oxidation Products in the Remote Marine Atmosphere: Implications for Climate and Atmospheric Chemistry," *J. Sea Res.*, vol. 43, p. 275, 2000.
- [19] G. E. Shaw, "Bio-Controlled Thermostasis Involving the Sulfur Cycle," *Climatic change*, vol. 5, p. 297, 1983.
- [20] R. Charlson, J. Lovelock, M. Andreae, and S. Warren, "Oceanic Phytoplankton, Atmospheric Sulphur, Cloud Albedo and Climate," *Nature*, vol. 326, p. 655, 1987.
- [21] S. E. Schwartz, "Are Global Cloud Albedo and Climate Controlled by Marine Phytoplankton?," *Nature*, vol. 336, p. 441, 1988.
- [22] J. Langner, H. Rodhe, P. J. Crutzen, and P. Zimmermann, "Anthropogenic Influence on the Distribution of Tropospheric Sulphate Aerosol," *Nature*, vol. 359, p. 712, 1992.
- [23] X. Lin, W. L. Chameides, C. S. Kiang, A. W. Stelson, and H. Berresheim, "A Model Study of the Formation of Cloud Condensation Nuclei in Remote Marine Areas," *J. Geophys. Res.*, vol. 97, p. 191, 1992.
- [24] X. Lin and W. L. Chameides, "CCN Formation from DMS Oxidation Without SO₂ Acting as an Intermediate," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 20, p. 579, 1993.
- [25] M. Legrand, C. Fenist-Saigne, E. S. Saltzman, C. Germain, N. I. Barkov, and V. N. Petrov, "Ice core record of oceanic emissions of dimethylsulfide during the last climate cycle," *Nature*, vol. 350, p. 144, 1991.
- [26] I. Barnes, J. Hjorth, and N. Mihalopoulos, "Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere," *Chem. Rev.*, vol. 106, p. 940, 2006.
- [27] R. Atkinson and W. P. L. Carter, "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions," *Chem. Rev.*, vol. 84, p. 437, 1984.
- [28] R. Atkinson, "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. Monograph No. 1, p. 171, 1989.
- [29] I. Barnes, V. Bastian, K. Becker, and D. Martin, "Gas-phase atmospheric oxidation of biogenic sulfur compounds," 1989.
- [30] G. S. Tyndall and A. R. Ravishankara, "A shock tube study of the reactions of NH with NO, O₂, and O," *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 23, p. 183, 1991.
- [31] R. Atkinson, "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. Monograph 2, p. 135, 1994.
- [32] J. P. Putaud, N. Mihalopoulos, C. Nguyen, J. M. Campin, and S. Belviso, "Seasonal Variations of Atmospheric Sulfur Dioxide and Dimethylsulfide Concentrations at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean," *J. Atmos. Chem.*, vol. 15, p. 117, 1992.

- [33] A. R. Bandy, D. L. Scott, B. W. Blomquist, S. M. Chen, and D. C. Thornton, "Low yields of SO₂ from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 19, p. 1125, 1992.
- [34] H. Berresheim, D. J. Tanner, and F. L. Eisele, "Real-time measurement of dimethyl sulfoxide in ambient air," *Anal. Chem.*, vol. 65, p. 84, 1993.
- [35] H. Berresheim, D. J. Tanner, and F. L. Eisele, "Method for real-time detection of dimethyl sulfone in ambient air," *Anal. Chem.*, vol. 65, p. 3168, 1993.
- [36] H. Berresheim, D. J. Tanner, F. L. E. L. M. McInnes, D. C. Ramseybell, and D. S. Covert, "Atmospheric Sulfur Chemistry and Cloud Condensation Nuclei (CCN) Concentrations over the Northeastern Pacific Coast," *J. Geophys. Res.*, vol. 98, p. 12701, 1993.
- [37] A. R. Bandy, D. C. Thornton, B. W. Blomquist, S. Chen, T. P. Wade, J. C. Ianni, G. M. Mitchell, and W. Nadler, "Chemistry of dimethyl sulfide in the equatorial Pacific atmosphere," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 23, p. 741, 1996.
- [38] H. Berresheim, J. W. Huey, R. P. Thorn, F. L. Eisele, D. J. Tanner, and A. Jefferson, "Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica," *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 1629, 1998.
- [39] D. Davis, G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. L. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, and H. Berresheim, "DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), and MSA(p)," *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 1657, 1998.
- [40] A. Jefferson, D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, and H. Berresheim, "OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer," *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 1647, 1998.
- [41] D. Davis, G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke, and D. Blake, "Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), MS, and NSS," *J. Geophys. Res.*, vol. 104, p. 5765, 1999.
- [42] R. L. M. III, D. J. Tanner, J. A. Heath, B. J. Huebert, and F. L. Eisele, "Observations of H₂SO₄ and MSA during PEM-Tropics-A," *J. Geophys. Res.*, vol. 104, p. 5801, 1999.
- [43] G. Chen, D. D. Davis, P. Kasibhatla, A. R. Bandy, D. C. Thornton, B. J. Huebert, A. D. Clarke, and B. W. Blomquist, "A Study of DMS Oxidation in the Tropics: Comparison of Christmas Island Field Observations of DMS, SO₂, and DMSO with Model Simulations," *J. Atmos. Chem.*, vol. 37, p. 137, 2000.
- [44] W. J. DeBruyn, M. Harvey, J. M. Cainey, and E. S. Saltzman, "DMS and SO₂ at Baring Head, New Zealand: Implications for the Yield of SO₂ from DMS," *J. Atmos. Chem.*, vol. 41, p. 189, 2002.
- [45] J. M. Prospero, D. L. Savoie, E. S. Saltzman, and B. R. Larsen, "Impact of oceanic sources of biogenic sulphur on sulphate aerosol concentrations at Mawson, Antarctica," *Nature*, vol. 350, p. 221, 1991.
- [46] A. Minikin, M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E. C. Pasteur, and F. Ducroz, "Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation," *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 10975, 1998.
- [47] M. Legrand and E. C. Pasteur, "Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow," *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 10991, 1998.

- [48] S. Koga and H. Tanaka, "Modeling the methanesulfonate to non-sea-salt sulfate molar ratio and dimethylsulfide oxidation in the atmosphere," *J. Geophys. Res.*, vol. 104, p. 13735, 1999.
- [49] S. Hatakeyama, K. Izumi, and H. Akimoto, "Yield of SO₂ and Formation of Aerosol in the Photo-oxidation of DMS under Atmospheric Conditions," *J. Phys. Chem.*, vol. 19, p. 135, 1985.
- [50] I. Barnes, V. Bastian, K. H. Becker, and K. Wirtz, *Formation, Distribution and Chemical Transformation of Air Pollutants*. Verlagsgesellschaft: VCH, 1987.
- [51] S. S. orensen, H. Falbe-Hansen, M. Mangoni, J. Hjorth, and N. R. Jensen, "Observation of DMSO and CH₃S(O)OH from the gas phase reaction between DMS and OH," *J. Atmos. Chem.*, vol. 24, p. 299, 1996.
- [52] I. Barnes, K. H. Becker, and I. V. Patroescu, "FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of NO_x," *Atmos. Environ.*, vol. 30, p. 1805, 1996.
- [53] I. V. Patroescu, I. Barnes, K. H. Becker, and N. Mihalopoulos, "FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of NO_x," *Atmos. Environ.*, vol. 33, p. 25, 1999.
- [54] C. Arsene, I. Barnes, and K. H. Becker, "FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl sulfide: Temperature and O₂ partial pressure dependence," *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 1, p. 5463, 1999.
- [55] C. Arsene, I. Barnes, K. H. Becker, and R. Mocanu, "FT-IR product study on the photo-oxidation of dimethyl sulphide in the presence of NO_x - temperature dependence," *Atmos. Environ.*, vol. 35, p. 3769, 2001.
- [56] S. P. Urbanski, R. E. Stickel, and P. H. Wine, "Mechanistic and Kinetic Study of the Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radical with Dimethyl Sulfoxide," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, p. 10522, 1998.
- [57] I. Barnes, K. H. Becker, and I. V. Patroescu, "The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: A new source of carbonyl sulfide," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 21, p. 2389, 1994.
- [58] I. V. Patroescu, I. Barnes, and K. H. Becker, "FTIR Kinetic and Mechanistic Study of the Atmospheric Chemistry of Methyl Thiolfornate," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 17207, 1996.
- [59] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications*. Singapore: World Scientific, 2002.
- [60] M. Baer, "Introduction to the Theory of Electronic Non-Adiabatic Coupling Terms in Molecular Systems," *Phys. Rev.*, vol. 358, p. 75, 2002.
- [61] C. Broyden, "Convergence of Single-rank Quasi-Newton Methods," *Math. Comp.*, vol. 24, p. 365, 1970.
- [62] R. Fletcher, "A New Approach to Variable Metric Algorithms," *Comput J. (UK)*, vol. 13, p. 317, 1970.
- [63] D. Goldfarb, "A Family of Variable-metric Methods Derived by Variational Means," *Math. Comput.*, vol. 24, p. 23, 1970.
- [64] D. Shanno, "Conditioning of quasi-Newton Methods for Function Minimization," *Math. Comput.*, vol. 24, p. 647, 1970.
- [65] M. J. D. Powell, "," *Math. Program.*, vol. 1, p. 26, 1971.
- [66] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, and B. C. Garrett, *Generalized Transition State Theory*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985.

- [67] R. A. Marcus, "On the Analytical Mechanics of Chemical Reactions. Quantum Mechanics of Linear Collisions," *J. Chem. Phys.*, vol. 45, p. 4493, 1966.
- [68] R. A. Marcus, "Analytical Mechanics of Chemical Reactions. III. Natural Collision Coordinates," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, p. 2610, 1968.
- [69] D. G. Truhlar and A. Kuppermann, "Exact Tunneling Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, p. 1840, 1971.
- [70] K. Fukui, *The World of Quantum Chemistry*. Dordrecht: Reidel, 1974.
- [71] K. Fukui and S. K. and H. Fujimoto, "Constituent Analysis of the Potential Gradient along a Reaction Coordinate. Method and an Application to Methane + Tritium Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, p. 1, 1975.
- [72] H. F. S. III, "Potential Beneath Surface," *Chem. Br.*, vol. 11, p. 227, 1975.
- [73] K. Fukui, "The Path of Chemical-Reactions - The IRC Approach," *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, p. 363, 1981.
- [74] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "An Improved Algorithm for Reaction Path Following," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, p. 2154, 1989.
- [75] V. S. Melissas, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett, "Optimized Calculations of Reaction Paths and Reaction-Paths Functions for Chemical Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, p. 5758, 1992.
- [76] P. Pulai, *Applications of Electronic Structure Theory*. New York: Plenum, 1977.
- [77] J. A. Pople, R. A. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, "Electron Correlation Theories and their Application to Study of Simple Reaction Potential Surfaces," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 14, p. 545, 1978.
- [78] K. Morokuma and S. Kato, *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*. New York: Plenum, 1981.
- [79] K. Morokuma, S. Kato, K. Kitaura, S. Ubara, K. Ohta, and M. Hanamura, *New Horizons in Quantum Chemistry*. Dordrecht: Reidel, 1983.
- [80] P. Jorgensen and J. Simons, "Ab initio Analytical Molecular Gradients and Hessians," *J. Chem. Phys.*, vol. 79, p. 334, 1983.
- [81] J. F. Gaw, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, "Analytic Third Derivatives for Self-Consistent-Field Wave Functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 6395, 1984.
- [82] N. C. Handy, R. D. Amos, J. F. Gaw, J. E. Rice, and E. D. Simandiras, "The Elimination of Singularities in Derivative Calculations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 120, p. 151, 1985.
- [83] C. M. Iler and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 618, 1934.
- [84] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [85] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. West Sussex, England: John Wiley and Sons Ltd., 1999.
- [86] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*. West Sussex, England: John Wiley and Sons Ltd., 2002.
- [87] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim, Germany: Wiley VCH, 2002.
- [88] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York, New York: Oxford University Press, 1989.
- [89] A. D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.

- [90] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab-initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra using Density-Functional Force-Fields," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 11623, 1994.
- [91] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. S. Ashvar, K. L. Bak, P. R. Taylor, and M. J. Frisch, "Comparison of Local, Nonlocal, and Hybrid Density Functionals Using Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectroscopy," *ACS Symp. Ser.*, vol. 629, p. 105, 1996.
- [92] A. D. Becke, "Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [93] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [94] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, "Results Obtained with the Correlation-Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, p. 200, 1989.
- [95] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "The Performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) Density Functional Theory with Various Basis-sets," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 197, p. 499, 1992.
- [96] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [97] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, "Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, p. 9982, 1996.
- [98] J. P. Perdew, S. Kurth, Z. Zupan, and P. Blaha, "Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: a Step beyond the Generalized Gradient Approximation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2544, 1999.
- [99] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, 2003.
- [100] J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, and D. G. Truhlar, "Adiabatic Connection for Kinetics," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 4811, 2000.
- [101] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, "Development and Assessment of a New Hybrid Density Functional Model for Thermochemical Kinetics," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 2715, 2004.
- [102] A. D. Boese and J. M. L. Martin, "Development of Density Functionals for Thermochemical Kinetics," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 3405, 2004.
- [103] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 6908, 2004.
- [104] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Design of Density Functionals That Are Broadly Accurate for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonbonded Interactions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, p. 5656, 2005.
- [105] A. D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry. V. Systematic Optimization of Exchange-Correlation Functionals," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, p. 8554, 1997.
- [106] H. L. Schmider and A. D. Becke, "Optimized Density Functionals from the Extended G2 Test Set," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, p. 9624, 1998.

- [107] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, "Development and Assessment of New Exchange-Correlation Functionals," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 6264, 1998.
- [108] P. J. Wilson, T. J. Bradley, and D. J. Tozer, "Hybrid Exchange-Correlation Functional Determined from Thermochemical Data and Ab initio Potentials," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 9233, 2001.
- [109] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, "Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics and Noncovalent Interactions," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, p. 364, 2006.
- [110] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, "Exchange-Correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 161103, 2005.
- [111] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, "Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, p. 5968, 1987.
- [112] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, "A 5th-order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, p. 479, 1989.
- [113] K. Raghavachari and J. B. Anderson, "Electron Correlation Effects in Molecules," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 12960, 1996.
- [114] P. L. Fast, J. Corchado, M. L. Sanchez, and D. G. Truhlar, "Optimized Parameters for Scaling Correlation Energy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 3139, 1999.
- [115] C. M. Tratz, P. L. Fast, and D. G. Truhlar, "Improved coefficients for the scaling all correlation and multi-coefficient correlation methods," *PhysChemComm*, vol. 2, p. 70, 1999.
- [116] M. S. Gordon and D. G. Truhlar, "Scaling All Correlation Energy in Perturbation Theory Calculations of Bond Energies and Barrier Heights," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, p. 5412, 1986.
- [117] P. L. Fast, J. C. Corchado, M. L. Sánchez, and D. G. Truhlar, "Multi-Coefficient Correlation Method for Quantum Chemistry," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 5129, 1999.
- [118] D. G. Truhlar, "Basis-set Extrapolation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 294, p. 45, 1998.
- [119] P. L. Fast, M. L. Sánchez, and D. G. Truhlar, "Infinite Basis Limits in Electronic Structure Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, p. 2921, 1999.
- [120] P. L. Fast, M. L. Sánchez, J. C. Corchado, and D. G. Truhlar, "The Gaussian-2 Method with Proper Dissociation, Improved Accuracy, and Less Cost," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, p. 11679, 1999.
- [121] P. L. Fast, M. L. Sánchez, and D. G. Truhlar, "Multi-Coefficient Gaussian-3 Method for Calculating Potential Energy Surfaces," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 306, p. 407, 1999.
- [122] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, "Gaussian-2 Theory for Molecular-Energies of 1st-row and 2nd-row Compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 94, p. 7221, 1991.
- [123] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, "Gaussian-3 (G3) Theory for Molecules Containing First and Second-row Atoms," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 7764, 1998.
- [124] P. L. Fast and D. G. Truhlar, "Simple Approximation of Core-Correlation Effects on Binding Energies," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 3802, 1999.

- [125] B. J. Lynch and D. G. Truhlar, "What Are the Best Affordable Multi-Coefficient Strategies for Calculating Transition State Geometries and Barrier Heights?," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 842, 2002.
- [126] B. J. Lynch and D. G. Truhlar, "Robust and Affordable Multicoefficient Methods for Thermochemistry and Thermochemical Kinetics: The MCCM/3 Suite and SAC/3," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 3898, 2003.
- [127] B. J. Lynch, Y. Zhao, and D. G. Truhlar, "Effectiveness of Diffuse Basis Functions for Calculating Relative Energies by Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 1384, 2003.
- [128] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, "Gaussian-3 Theory Using Scaled Energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 1125, 2000.
- [129] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, V. Rassolov, G. Kedziora, and J. A. Pople, "Extension of Gaussian-3 Theory to Molecules Containing Third-Row Atoms K, Ca, Ga and Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, p. 9287, 2001.
- [130] H. Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, p. 107, 1935.
- [131] W. Wigner, "The Transition State method," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 29, 1938.
- [132] A. Fernández-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garret, and D. G. Truhlar, *Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*. Hoboken, NJ, in press: Wiley-VCH, 2006.
- [133] L. Masgrau, *Determinació Teòrica de Constants de Velocitat: el Radical Hidroxil com a Iniciador de Processos d'Oxidació Atmosfèrica. Tesi Doctoral*. 2002.
- [134] P. Pechukas, "On Simple Saddle Points of a Potential Surface, the Conservation of Nuclear Symmetry along Paths of Steepest Descent, and the Symmetry of Transition States," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, p. 1516, 1976.
- [135] D. G. Truhlar, *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*. Dordrecht: Kluwer, 1995.
- [136] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Patton L. Fast and Jordi Villà and Wei-Ping Hu and Yi-Ping Liu and Gillian C. Lynch and Kiet A. Nguyen and Charles F. Jackels and Vasilios S. Melissas and Benjamin L. Lynch and Ivan Rossi and Elena L. Coitiño and Antonio Fernández-Ramos and Jingzhi Pu and Titus V. Albu and Rozeanne Steckler and Bruce C. Garret and Alan D. Isaacson and Donald G. Truhlar, *PolyRate 9.3*. Minneapolis, MN: University of Minnesota, 2004. <http://comp.chem.umn.edu/polyrate>.
- [137] J. C. Corchado and E. L. Coitiño and Y.-Y. Chuang and P. L. Fast and D. G. Truhlar, "Interpolated Variational Transition-State Theory by Mapping," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, p. 2424, 1998.
- [138] Y.-Y. Chuang, J. C. Corchado, and D. G. Truhlar, "Mapped Interpolation Scheme for Single-Point Energy Corrections in Reaction Rate Calculations and a Critical Evaluation of Dual-Level Reaction Path Dynamics Methods," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 1140, 1999.
- [139] J. Villà and D. G. Truhlar, "Variational Transition State Theory without the Minimum-Energy Path," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 97, p. 317, 1997.
- [140] A. L. L. East and L. Radom, "Ab initio Statistical Thermodynamical Models for the Computation of Third-Law Entropies," *J. Chem. Phys.*, vol. 106, p. 6655, 1997.
- [141] Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, "Statistical Thermodynamics of Bond Torsional Modes," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 1221, 2000.

- [142] D. G. Truhlar and A. Kuppermann, "Quantum Mechanics of H + H₂ Reaction - Exact Scattering Probabilities for Collinear Collisions," *J. Chem. Phys.*, vol. 52, p. 3841, 1970.
- [143] D. G. Truhlar and A. Kuppermann, "Exact Tunneling Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, p. 1840, 1971.
- [144] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, and A. W. Magnuson, "Improved Treatment of Threshold Contributions in Variational Transition-State Theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 84, p. 1730, 1980.
- [145] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, and A. W. Magnuson, "Additions and Corrections - Improved Treatment of Threshold Contributions in Variational Transition-State Theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, p. 4554, 1983.
- [146] Y.-P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. Lu, and D. G. Truhlar, "Molecular Modeling of the Kinetic Isotope Effect for the [1,5]-Sigmatropic Rearrangement of cis-1,3-pentadiene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 2408, 1993.
- [147] B. C. Garrett, T. Joseph, T. N. Truong, and D. G. Truhlar, "Application of the Large-Curvature Tunneling Approximation to Polyatomic-molecules: Abstraction of H or D by Methyl Radical," *Chem. Phys.*, vol. 136, p. 271, 1989.
- [148] Y.-P.-Liu, D.-H. Lu, A. González-Lafont, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett, "Direct Dynamics Calculation of the Kinetic Isotope Effect for an Organic Hydrogen-Transfer Reaction, Including Corner-Cutting Tunneling in 21 Dimensions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 7806, 1993.
- [149] A. Fernandez-Ramos and D. G. Truhlar, "Improved Algorithm for Corner-Cutting Tunneling Calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, p. 1491, 2001.
- [150] W.-P. Hu and D. G. Truhlar, "Deuterium Kinetic Isotope Effects and Their Temperature Dependence in the Gas-Phase S_N2 Reactions X⁻ + CH₃Y → CH₃X + Y⁻ (X, Y = Cl, Br, I)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 10726, 1995.
- [151] W.-P. Hu and D. G. Truhlar, "Factors Affecting Competitive Ion-Molecule Reactions: ClO⁻ + C₂H₅Cl and C₂D₅Cl via E2 and S_N2 Channels," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 860, 1996.
- [152] R. Atkinson, "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions," *Chem. Rev.*, vol. 86, p. 69, 1986.
- [153] J. Heicklen, "The Gas-phase oxidation of Organic Sulfur-compounds," *Rev. Chem. Intermediates*, vol. 6, p. 175, 1985.
- [154] S. Urbanski and P. Wine, *Chemistry of Gas Phase Organic Sulfur-Centered Radicals*. New York: John Wiley and Sons Ltd., 1999.
- [155] A. J. Hynes, R. B. Stoker, A. J. Pounds, T. McKay, J. D. Bradshaw, J. M. Nicovich, and P. H. Wine, "A Mechanistic Study of the Reaction of OH with Dimethyl-d₆ Sulfide. Direct Observation of Adduct Formation and the Kinetics of the Adduct Reaction with O₂," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, p. 16967, 1995.
- [156] S. B. Barone, A. A. Turnipseed, and A. R. Ravishankara, "Reaction of OH with Dimethyl Sulfide (DMS). 1. Equilibrium Constant for OH + DMS Reaction and the Kinetics of the OH·DMS + O₂ Reaction," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 14694, 1996.
- [157] M. L. McKee, "Computational Study of Addition and Abstraction Reactions between OH Radical and Dimethyl Sulfide. A Difficult Case.," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 10971, 1993.
- [158] M. Gu and F. T. cek, "The Elusive Dimethylhydroxysulfuranyl Radical. An Intermediate or a Transition State?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, p. 7146, 1992.

- [159] F. Tureček, "The Dimethylsulfide-Hydroxyl Radical Reaction. An ab Initio Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 3701, 1994.
- [160] F. Tureček, "Franck-Condon Dominated Chemistry. Formation and Dissociations of the Dimethyl-hydroxy-sulfuranyl Radical," *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 65, p. 455, 2000.
- [161] L. Wang and J. Zhang, "Addition Complexes of Dimethyl Sulfide (DMS) and OH Radical and their Reactions with O₂ by Ab initio and Density Functional Theory," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, vol. 543, p. 167, 2001.
- [162] S. M. Resende and W. B. D. Almeida, "Theoretical Study of the Atmospheric Reaction between Dimethyl Sulfide and Chlorine Atoms," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, p. 9738, 1997.
- [163] A. Gross, I. Barnes, R. M. S. rensen, J. Kongsted, and K. V. Mikkelsen, "A Theoretical Study of the Reaction between CH₃S(OH)CH₃ and O₂," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 8659, 2004.
- [164] S. Sekušak and P. Piecuch and R. J. Bartlett and M. G. Cory, "A General Reaction Path Dual-Level Direct Dynamics Calculation of the Reaction of Hydroxyl Radical with Dimethyl Sulfide," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 8779, 2000.
- [165] A. El-Nahas, T. Uchimaru, M. Sugie, K. Tokuhashi, and A. Sekiya, "Hydrogen Abstraction from Dimethyl Ether (DME) and Dimethylsulfide (DMS) by OH Radical: a Computational Study," *J. Molec. Struct.: THEOCHEM*, vol. 722, pp. 9–19, 2005.
- [166] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, "Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by Spin-density Functional Formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 4274, 1976.
- [167] D. C. Langreth and J. P. Perdew, "Exchange-Correlation Energy of a Metallic Surface - Wave-vector Analysis," *Phys. Rev. B*, vol. 15, p. 2884, 1977.
- [168] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 12974, 1996.
- [169] A. D. Becke, "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1372, 1993.
- [170] C. Adamo and V. Barone, "Exchange Functionals with Improved Long-range Behavior and Adiabatic Connection Methods without Adjustable Parameters: The mPW and mPW1PW Models," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, p. 664, 1998.
- [171] Y. Y. Chuang, E. L. Coitiño, and D. G. Truhlar, "How Should We Calculate Transition State Geometries for Radical Reactions? The Effect of Spin Contamination on the Prediction of Geometries for Open-Shell Saddle Points," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 446, 2000.
- [172] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.
- [173] M. J. Frisch and J. S. B. J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, p. 3265, 1984.
- [174] T. H. D. Jr., "Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, p. 1007, 1989.
- [175] P. L. Fast and D. G. Truhlar, "MC-QCISD: Multi-Coefficient Correlation Method Based on Quadratic Configuration Interaction with Single and Double Excitations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 6111, 2000.
- [176] C. González and H. B. Schlegel, "Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, p. 5523, 1990.

- [177] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004.
- [178] J. M. Rodgers, B. J. Lynch, P. L. Fast, Y. Zhao, J. Pu, Y. Y. Chuang, and D. G. Truhlar, *Multilevel v. 3.0.1/G98*. Minneapolis, MN: University of Minnesota, 2002.
- [179] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, "Development and Assessment of a New Hybrid Density Functional Model for Thermochemical Kinetics," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 2715, 2004.
- [180] I. Fourré and J. Bergès, "Structural and Topological Characterization of the Three-Electron Bond: The SO Radicals," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 898, 2004.
- [181] A. J. Hynes, P. H. Wine, and D. H. Semmes, "Kinetics and Mechanism of Hydroxyl Reactions with Organic Sulfides," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 4148, 1986.
- [182] G. S. Tyndall and A. R. Ravishankara, "Atmospheric Oxidation of Reduced Sulfur Species," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 23, p. 483, 1991.
- [183] A. A. Turnipseed, S. B. Barone, and A. R. Ravishankara, "Reaction of OH with Dimethyl Sulfide. 2. Products and Mechanisms," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 14703, 1996.
- [184] B. C. Garrett and D. G. Truhlar, "Generalized Transition-State Theory. Quantum Effects for Collinear Reactions of Hydrogen Molecules and Isotopically Substituted Hydrogen Molecules," *J. Phys. Chem.*, vol. 83, p. 1079, 1979.
- [185] B. C. Garrett and D. G. Truhlar, "Criterion of Minimum State Density in the Transition State Theory of Bimolecular Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 70, p. 1593, 1979.
- [186] A. D. Isaacson and D. G. Truhlar, "Polyatomic Canonical Variational Theory for Chemical Reaction Rates. Separable-Mode Formalism with Application to $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$," *J. Chem. Phys.*, vol. 76, p. 1380, 1982.
- [187] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I - Gas-phase Reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x Species," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, p. 1461, 2004.
- [188] M. Page and J. W. McIver, "On Evaluating the Reaction Path Hamiltonian," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, p. 922, 1988.
- [189] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Elena L. Coitiño and Donald G. Truhlar, *GaussRate 9.1*. Minneapolis, MN: University of Minnesota, 2003. <http://comp.chem.umn.edu/gaussrate>.
- [190] D. H. Lu, T. N. Truong, V. Melissas, G. C. Lynch, Y. P. Liu, B. C. Garrett, R. Steckler, A. D. Isaacson, S. N. Rai, G. C. Hancock, J. G. Laurderdale, T. Joseph, and D. G. Truhlar, "Polyrate-4: A New Version of a Computer Program for the

- Calculation of Chemical-Reaction Rates for Polyatomics," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 71, p. 235, 1992.
- [191] D. G. Truhlar and M. S. Gordon, "From Force-fields to Dynamics - Classical and Quantal Paths," *Science*, vol. 249, p. 491, 1990.
- [192] T. N. Truong, D. H. Lu, G. C. Lynch, Y. P. Liu, V. Melissas, J. J. P. Stewart, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, A. González-Lafont, S. N. Rai, G. C. Hancock, T. Joseph, and D. G. Truhlar, "Morate - A Program for Direct Dynamics Calculations of Chemical-Reaction Rates by Semiempirical Molecular-Orbital Theory," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 75, p. 143, 1993.
- [193] W. Hu, Y. Liu, and D. Truhlar, "Variational Transition-State Theory and Semi-classical Tunneling Calculations with Interpolated Corrections - A New Approach to Interfacing Electronic-Structure Theory and Dynamics For Organic-Reactions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, p. 1715, 1994.
- [194] M. Albu, I. Barnes, K. H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, and T. Benter, "Rate Coefficients for the Gas-phase Reaction of OH Radicals with Dimethyl Sulfide: Temperature and Oxygen Partial Pressure Dependence," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 728, 2006.
- [195] K. S. Pitzer, "Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation: II. Unsymmetrical Tops Attached to a Rigid Frame," *J. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 239, 1946.
- [196] J. Sciare, E. Baboukas, R. Hancy, N. Mihalopoulos, and B. Nguyen, "Seasonal variation of dimethylsulfoxide in rainwater at Amsterdam island in the southern Indian Ocean: Implications on the biogenic sulfur cycle," *J. Atmos. Chem.*, vol. 30, p. 229, 1998.
- [197] A. Hynes and P. Wine, "The atmospheric chemistry of dimethylsulfoxide (DMSO) and mechanism of the OH+DMSO reaction," *J. Atmos. Chem.*, vol. 24, p. 23, 1996.
- [198] M. B. Williams, P. Campuzano-Jost, D. Bauer, and A. J. Hynes, "Kinetic and mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of dimethylsulfide at low temperature - A reevaluation of the rate coefficient and branching ratio," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, p. 61, 2001.
- [199] I. Barnes, V. Bastian, K. Becker, and D. Martin, *Fourier Transform IR studies of the reactions of dimethyl sulfoxide with OH, NO₃, and Cl radicals*. Washington, DC: ACS Symposium Series 393, e.s. saltzman and w.j. cooper ed., 1989. pp 476-488.
- [200] L. Wang and J. Zhang, "Ab initio study of reaction of dimethyl sulfoxide (DMSO) with OH radical," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 356, pp. 490-496, 2002.
- [201] S. M. Resende, J. C. de Bona, and P. de Souza Sombrio, "Theoretical Study of the Role of Adducts in the Atmospheric Oxidation of Dimethyl Sulfoxide by OH, O₂ and O₃ and the kinetics of the reaction DMSO + OH," *Chem. Phys.*, vol. 309, pp. 283-289, 2005.
- [202] A. D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry .4. A new Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, p. 1040, 1996.
- [203] A. Kukui, D. Borissenko, G. Laverdet, and G. L. Bras, "Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Dimethyl Sulfoxide and Methane Sulfinic Acid Using Turbulent Flow Reactor and Chemical Ionization Mass Spectrometry," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 5732, 2003.
- [204] F. Yin, D. Grosjean, and J. H. Seinfeld, "Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide. I: Mechanism Development," *J. Atmos. Chem.*, vol. 11, p. 309, 1990.

- [205] S. B. Barone, A. A. Turnipseed, and A. R. Ravishankara, "Role of Adducts in the Atmospheric Oxidation of Dimethyl Sulfide," *Faraday Discuss.*, vol. 100, p. 39, 1995.
- [206] H. Berresheim, "Biogenic Sulfur Emissions from the Sub-Antarctic and Antarctic Oceans," *J. Geophys. Res.*, vol. 92, pp. 13245–13262, 1987.
- [207] N. I. Butkovskaya and D. W. Setser, "Infrared chemiluminescence from water-forming reactions: characterization of dynamics and mechanisms," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 22, pp. 1–72, 2003.
- [208] T. J. Wallington, T. Ellermann, , and O. J. Nielsen, "Atmospheric Chemistry of Dimethyl Sulfide: UV Spectra and Self-reaction Kinetics of CH_3SCH_2 and $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ Radicals and Kinetics of the Reactions $\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{NO}_2$," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, p. 8442, 1993.
- [209] J. Baker and J. M. Dyke, "A Photoelectron and ab initio Study of the CH_3SCH_2 Radical," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 213, p. 257, 1993.
- [210] D. W. Kuhns and T. B. Tran and S. A. Shaffer and F. Turecek, "Methylthiomethyl Radical. A Variable-Time Neutralization-Reionization and ab Initio Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 4845, 1994.
- [211] S. M. Resende and W. B. D. Almeida, "Mechanism of the Atmospheric Reaction between the Radical CH_3SCH_2 and O_2 ," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, pp. 4191–4195, 1999.
- [212] N. R. Jensen, J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov, and G. Restelli, "Products and Mechanisms of the Gas-phase Reactions of NO_3 with CH_3SCH_3 , CD_3SCD_3 , CH_3SH and CH_3SSCH_3 ," *J. Atmos. Chem.*, vol. 14, p. 95, 1992.
- [213] N. I. Butkovskaya and G. LeBras, "Mechanism of the $\text{NO}_3 + \text{DMS}$ Reaction by Discharge Flow Mass Spectrometry," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 2582, 1994.
- [214] S. P. Urbanski, R. E. Stickel, Z. Zhao, and P. H. Wine, "Mechanistic and Kinetic Study of Formaldehyde Production in the Atmospheric Oxidation of Dimethyl Sulfide," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, p. 2813, 1997.
- [215] S. M. Resende and W. B. D. Almeida, "Thermodynamical Analysis of the Atmospheric Fate of the $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ radical," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 2953–2959, 1999.
- [216] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, p. 5523, 1990.
- [217] Y. Zhao, J. Rodgers, B. Lynch, N. González-García, P. Fast, J. Pu, Y. Chuang, and D. Truhlar, *MultiLevel4.1*. Minneapolis, MN: University of Minnesota, 2005.
- [218] D. G. Truhlar, R. Steckler, and M. S. Gordon, "Potential Energy Surfaces for Polyatomic Reaction Dynamics," *Chem. Rev.*, vol. 87, pp. 217–236, 1987.
- [219] A. Laganà, ed., . Dordrecht: Kluwer, 1989.
- [220] M. L. McKee and M. Page, "Computing Reaction Pathways on Molecular Potential Energy Surfaces," *Rev. Comput. Chem.*, vol. IV, pp. 35–65, 1993.
- [221] M. Page, "Electronic Structure Computations and Theoretical Chemical Kinetics Developments at the Surface," *Computer Phys. Commun.*, vol. 84, pp. 115–130, 1994.
- [222] D. Heidrich, ed., *The Reaction Path in Chemistry: Current Approach and Perspectives*. Dordrecht: Kluwer, 1995.
- [223] H. B. Schlegel, "Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods," *J. Comput. Chem.*, vol. 24, p. 1515, 2003.

- [224] T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, "The Synchronous-Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Molecular Transition States," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 49, pp. 225–232, 1977.
- [225] V. S. Melissas and D. G. Truhlar, "Optimized Calculations of Reaction Paths and Reaction-path Functions for Chemical Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, pp. 5758–5772, 1992.
- [226] M. J. Rothman, J. L. Lohr, C. S. Ewig, and J. R. van Wazer, *Potential Energy Surfaces and Dynamical Calculations*. New York: Plenum, 1979.
- [227] C. J. Cerjan and W. H. Miller, "On Finding Transition States," *J. Chem. Phys.*, vol. 75, p. 2800, 1981.
- [228] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, "Search for Stationary-Points on Surface," *J. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 52–57, 1985.
- [229] J. Baker, "An Algorithm for the Location of Transition States," *J. Comput. Chem.*, vol. 7, p. 385, 1985.
- [230] P. Culot, G. Dive, V. H. Nguyen, and J. M. Ghuysen, "A Quasi-Newton Algorithm for 1st-order Saddle-point Location," *Theor. Chim. Acta*, vol. 82, p. 189, 1992.
- [231] W. Quapp, "A Gradient-only Algorithm for Tracing a Reaction Path Uphill to the Saddle of a Potential Energy Surface," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 253, p. 286, 1996.
- [232] G. Mills and H. Jónsson, "Quantum and Thermal Effects in H₂ Dissociative Adsorption. Evaluation of Free-energy Barriers in Multidimensional Quantum-systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, p. 1124, 1994.
- [233] G. Mills, H. Jónsson, and G. K. Schenter, "Reversible Work Based Transition State Theory: Application to H₂ Dissociative Adsorption," *Surf. Sci.*, vol. 324, p. 305, 1995.
- [234] R. E. Gillilan and K. R. Wilson, "Shadowing, Rare events, and Rubber bands - a Variational Verlet Algorithm for Molecular-dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 1757, 1992.
- [235] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 9901, 2000.
- [236] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. Singapore: World Scientific, 1998.
- [237] G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, pp. 9978–9985, 2000.
- [238] R. Crehuet and M. Field, "A Temperature-Dependent Nudged-Elastic-Band Algorithm," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 9563–9591, 2003.
- [239] D. R. Alfonso and K. D. Jordan, "A Flexible Nudged Elastic Band Program for Optimization of Minimum Energy Pathways Using *Ab Initio* Electronic Structure Methods," *J. Comput. Chem.*, vol. 24, p. 990, 2003.
- [240] J.-W. Chu, B. Trout, and B. Brooks, "A Super-Linear Minimization Scheme for the Nudged Elastic Band Method," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 12708–12717, 2003.
- [241] B. Peters, A. Heyden, A. Bell, and A. Chakraborty, "A Growing String Method for Determining Transition States: Comparison to the Nudged Elastic Band and String Methods," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, pp. 7877–7880, 2004.
- [242] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, "Self-consistent Molecular-Orbital Methods. 25. Supplementary Functions for Gaussian-Basis Sets," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, p. 3265, 1984.

- [243] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.
- [244] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 12974, 1996.
- [245] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, "Multi-Coefficient Extrapolated Density Functional Theory for Thermochemistry and Thermochemical Kinetics," *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 7, p. 43, 2005.
- [246] J. Rey and A. Savin, "Virtual Space Level Shifting and Correlation Energies," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 69, p. 581, 1998.
- [247] J. B. Krieger, J. Chen, G. J. Iafrate, and A. Savin, *Electron Correlations and Material Properties*. New York: Plenum Press, 1999.
- [248] B. J. Lynch and D. G. Truhlar, "How well can hybrid density functional methods predict transition state geometries and barrier heights?," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 2936–2941, 2001.
- [249] S. Parthiban, G. de Oliveira, and J. M. L. Martin, "Benchmark ab initio energy profiles for the gas-phase S(N)2 reactions $Y-CH_3X \rightarrow CH_3Y+X-$ ($X, Y = F, Cl, Br$). Validation of hybrid DFT methods," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 895–904, 2001.
- [250] S. C. Tucker and D. G. Truhlar, "A 6-body potential-energy surface for the sn2 reaction $Cl(g)+CH_3Cl(g)$ and a variational transition-state-theory calculation of the rate-constant," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 3338–3347, 1990.
- [251] J. Villà and J. C. Corchado and A. González-Lafont and J. M. Lluch and D. G. Truhlar, "Variational Transition-State Theory with Optimized Orientation of the Dividing Surface and Semiclassical Tunneling Calculations for Deuterium and Muonium Kinetic Isotope Effects in the Free Radical Association Reaction $H + C_2H_4$ C_2H_5 ," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 5061, 1999.
- [252] J. M. L. Martin and G. de Oliveira, "Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry — W1 and W2 theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 3405–3416, 2004.
- [253] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, , and J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.
- [254] Y. Zhao, J. Pu, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, "Tests of Second-Generation and Third-Generation Density Functionals for Thermochemical Kinetics," *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 6, p. 673, 2004.

Capítol 10

Publicacions

Article I

Núria González-García, Àngels González-Lafont and José M. Lluch.
Electronic Structure Study of the Initiation Routes of the Dimethyl Sulfide
Oxidation by OH, *J. Comput. Chem.* 26, 569-583, **2005**

Electronic Structure Study of the Initiation Routes of the Dimethyl Sulfide Oxidation by OH

NÚRIA GONZÁLEZ-GARCÍA, ÀNGELS GONZÁLEZ-LAFONT, JOSÉ M. LLUCH
Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received 9 September 2004; Accepted 29 November 2004

DOI 10.1002/jcc.20190

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Abstract: In the present work the potential energy surface (PES) corresponding to the different initiation routes of the oxidation mechanism of DMS by hydroxyl radical in the absence of O₂ has been studied, and connections among the different stationary points have been established. Single-point high level electronic structure calculations at lower level optimized geometries have been shown to be necessary to assure convergence of energy barriers and reaction energies. Our results demonstrate that the oxidation of DMS by OH turns out to be initiated via three channels: a hydrogen abstraction channel that through a saddle point structure finally leads to CH₃SCH₂ + H₂O, an addition-elimination channel that firstly leads to an adduct complex (AD) and then via an elimination saddle point structure finally gives CH₃SOH and CH₃S products, and a third channel that through a concerted pathway leads to CH₃OH and CH₃S. The H-abstraction and the addition-elimination channels initiate by a common pathway that goes through the same reactant complex (RC). Our theoretical results agree quite well with the branching ratios experimentally assigned to the formation of the different products. Finally, the calculated equilibrium constants of the formation of the complex AD and the hexadeuterated complex AD from the corresponding reactants, as a function of the temperature, are in good accordance with the experimental values.

© 2005 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 26: 569–583, 2005

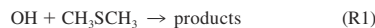
Key words: dimethyl sulfide oxidation; hydroxyl radical reactions; atmospheric reaction mechanism; high level electronic structure calculations; multi-coefficient correlation methods

Introduction

Dimethyl sulfide (DMS: CH₃SCH₃) is a key atmospheric species. It was first detected in the upper levels of the oceans by Lovelock et al.¹ DMS is a product of biodegradation of organosulfur compounds in marine environments. While quantitative rates are difficult to obtain, it is now recognized that DMS is the main natural source of sulfur in the atmosphere. Recent estimates indicate that DMS accounts for about 15% of the total atmospheric burden, and for approximately 40% of sulfur emissions in the southern hemisphere.² As a consequence of this, a great deal of laboratory and field research has been performed to understand the complex mechanism of its atmospheric transformations and to quantify the branching to final stable end products that will depend on the temperature, pressure, and composition of the atmosphere. DMS is oxidized in the atmosphere to form SO₂, sulfuric acid and methanesulfonic acid (MSA)/non-sea-salt sulfate (nss-SO₄²⁻) aerosol.³ This aerosol may be an important source of cloud condensation nuclei (CCN) and it has been suggested that a biological/chemical cycle based on DMS could form the basis of an efficient method of climate regulation.⁴ In addition, an understanding of the natural sulfur cycle is required in order to

establish a “base line” with which anthropogenic perturbations can be compared to assess the contribution of anthropogenically produced sulfur to such problems as acid rain, visibility reduction, and climate modification.^{5,6}

Today, there is an overall agreement that the mechanism of DMS oxidation is mainly affected by OH radicals and, in minor extension, by NO₃ and Cl radicals.^{7–14} The first step toward the oxidation of DMS is the reaction with OH radical during daytime and the reaction with NO₃ at night. An important number of experimental kinetics studies of reaction R1 have been reported in the literature in the last decades.^{15–19}



A variety of direct and competitive techniques have been used to obtain a large amount of laboratory and field measurement data

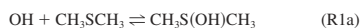
Correspondence to: À. González-Lafont; e-mail: angels@klinton.uab.es

Contract/grant sponsor: Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología

Contract/grant sponsor: Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Contract/grant number: BQU2002-00301

on this process with the purpose of linking observations from the atmosphere with the results of laboratory studies via a proposed DMS oxidation mechanism. The kinetics of the OH reaction with DMS has generally been monitored as the rate of OH depletion under pseudo first-order conditions of large excess of DMS in the system. These studies have found that the kinetics of OH consumption differ in the presence or absence of molecular oxygen. From a combination of kinetic studies a two-channel mechanism has been suggested.²⁰



Path (R1a) corresponds to the reversible formation of a $\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$ adduct whereas path (R1b) corresponds to a hydrogen-abstraction process from DMS by OH radical. One of the most significant first experimental studies in support of the two-channel mechanism was carried out by Hynes et al.²¹ With the pulsed laser photolysis-pulsed laser-induced fluorescence (PLP-PLIF) technique they have studied the kinetics of reaction (R1) and also of its deuterated analogue, reaction (R2).



In the absence of oxygen the observed rate coefficient had a positive activation energy, was independent of pressure, and showed a kinetic isotope effect. In the presence of oxygen the rate coefficient was dependent on oxygen concentration, increasing as the partial pressure of oxygen was increased. The "oxygen enhancement" was the same for both DMS and its deuterated analogue, showing no kinetic isotope effect but a significant negative temperature dependence. These observations were well explained by the two-channel mechanism followed by adduct reaction with molecular oxygen. Elementary rate coefficients and an estimate of the adduct binding energy of -13 ± 3 kcal/mol were extracted from fits to the data although the equilibration process was not directly observed. The temperature dependence of the branching ratio (abstraction/addition) was also determined. In a more recent work, Hynes et al.²² have directly observed $\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$ adduct formation at low pressure and temperatures between 250–267 K, thus confirming the existence of this controversial weakly bound species. Elementary rate coefficients and an adduct binding energy were determined and these results appeared to confirm the basic correctness of the two-channel mechanism. However, other results appeared inconsistent with the elementary rates inferred from the 1986 work. For this reason, in a recent study by the same group,²³ a significant revision of the 1986 expression for the effective rate coefficient for reaction (R1) at low temperatures has been published. In particular, the results at 298 K in the 2001 article are in good agreement with the previous results,²¹ but the data at 261 K are shown to be 30% lower than the value reported in 2001.²³ Although the error in the rate coefficient at 261 K in the 1986 data is relatively small, it had significant impact on the expression for the temperature dependence of the effective rate coefficient for reaction (R1) in the air and for the temperature dependence of the branching ratio between addition and abstraction, which has been

used extensively to interpret the latitudinal, and hence temperature dependence, of both oxidation products and the MSA/nss-SO_4^{2-} ratios in marine aerosols and ice cores.

Ravishankara and coworkers^{24–26} published another complete study on the reaction of OH with DMS. In the first part of their study,^{24,25} the authors investigated the existence of the $\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$ species and quantified the rate coefficients involved in its formation, decomposition, and reaction with O_2 . The equilibrium constant for the adduct formation process in the absence of O_2 and with the deuterated analogue of DMS was measured as a function of temperature in the range 217–245 K. The invariance with respect to pressure of the equilibrium constant suggested thermalization of the adduct before it underwent unimolecular decomposition back to reactants. The equilibrium constant was not isotopic dependent because the methyl groups in DMS are unlikely to be directly involved in the addition process. Then, in accordance with different proposed mechanisms that were shown to adequately describe the temporal profiles of OH, the rate constant for the reaction between OH · DMS and O_2 was determined to be independent of pressure and temperature. No kinetic isotope effects were observed either. Ravishankara's measurements of the OH · DMS + O_2 reaction also provided insight into the mechanism of the OH + DMS reaction as the first qualitative evidence that indeed two (addition and H abstraction) completely uncoupled reaction channels exist. In the second part of their study, Ravishankara and coworkers²⁶ used the same experimental technique to determine the products of the above mentioned (R1a) and (R1b) reactions, and the (R1c) and (R1d) reactions:



A branching ratio for the H-abstraction channel (R1b) of 0.84 ± 0.26 at 298 K was obtained whereas direct formation of CH_3S from reaction (R1) was not observed and a conservative branching ratio of <0.04 was determined for (R1d). Ravishankara and coworkers²⁶ determined then the yield of CH_3S from the later evolution of the CH_3SCH_2 product formed in the (R1b) channel. On the other hand, a minor (R1c) channel for producing CH_3 and CH_3SOH in the nonadduct-forming route could not be ruled out in agreement with previous measurements that established an upper limit for CH_3 yield of 0.07.¹² In the same article the authors analyze some of the subsequent reactions of the OH · DMS adduct with O_2 . One of the most significant of those reaction channels corresponds to the formation of dimethyl sulfatide and HO_2 with a branching ratio measured to be 0.50 ± 0.15 independently of temperature. Other kinetic routes remain uncertain and would need to be addressed in future studies. Ravishankara and coworkers²⁶ conclude that the branching between the abstraction and addition pathways of reaction (R1) cannot explain the large increases in the MSA/sulfate ratio. Therefore, the key branch point to explain the field observations in DMS oxidation has yet to be conclusively ascertained and could involve the oxidation of CH_3S to CH_3SO_x .

There have been some theoretical studies published in the literature concerning the OH + DMS reaction process. In 1993 McKee²⁷ reported the only study that to our knowledge has in-

tended to compare the addition and H-abstraction channels. His electronic *ab initio* structure calculations were carried out at an approximate QCISD(T)/6-31+G(2d,p) level obtained with an additivity scheme at the optimized MP2/6-31+G(2d) stationary points. Those calculations yielded a bound geometry for the OH · DMS adduct with a bond strength of 6.0 kcal/mol. A transition state structure for the H-abstraction from DMS by the OH radical was located 1.8 kcal/mol above reactants (at 0 K), although the authors estimated that the barrier might be 1.8 ± 2.0 kcal/mol taking into account the several factors that limited the accuracy of that calculation. McKee was the first to stress the difficulty in properly describing the two centers-three electrons (2c-3e) S—O bond. Contrary to McKee's results, theoretical calculations and experiments by Tureček and coworkers^{28,29} suggested that OH · DMS was not a stable intermediate but a transition state in reaction (R1). Some years later Tureček³⁰ revised the structure and energetics of the hydroxyl radical adduct to DMS and found a weakly bound structure with a long S—O bond that was a local energy minimum at the effective QCISD(T)/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,p) level, denoted as G2++(MP2). Other recent studies have also been focused on the analysis of the bound complexes between DMS and OH.³¹⁻³³ Two different kinds of bound complexes via 2c-3e bonding and dipole-dipole interaction were identified and their relative stabilities were evaluated at different levels of electronic structure theory. The only theoretical rate constants published so far for the OH + DMS reaction are due to Sekušak et al.³⁴ Those authors calculated the gas phase rate constants for the H-abstraction process by OH radical from DMS within the variational transition state theory approach. A dual-level direct dynamics method was used based on a reaction path determined at the MP2/6-31+G(d,p) level, with energetics corrected by extrapolating to the CCSD(T)/6-311++G(2df,2dp) level. All computed reaction rates include corrections for light atom tunneling. The computed thermal rate constants are in good agreement with those determined experimentally, typically within a factor of 2, for their best result.

At this point it is clear that the mechanism of DMS oxidation initiated by OH takes place through a long cascade of successive reactions. A step-by-step theoretical study of the complete process could provide valuable mechanistic information. As a first part of a global project on the DMS atmospheric degradation, the main purpose of this article is to use high level electronic structure calculations, which try to extrapolate to infinite basis set and infinite correlation, to study and compare the different initiation routes of the oxidation mechanism of DMS by hydroxyl radical in the absence of O₂. In addition, we will try to study the possible connections on the potential energy surface among all those reaction channels. A theoretical study of the subsequent degradation reactions is now in progress in our laboratory.

Computational Framework

All electronic structure calculations in this work were performed in the spin-restricted formalism for closed-shells and the spin-unrestricted formalism for open-shell systems. We undertook geometry optimizations using three different electronic structure approaches: Hybrid Density Functional Theory (HDFT),³⁵⁻³⁸ Second-order

Møller-Plesset perturbation theory (MP2),³⁹ and Quadratic Configuration Interactions methodology⁴⁰ with the inclusion of single and double excitations (QCISD). At the HDFT level, three different hybrid functionals were used. B3LYP is the Becke's three-parameter functional,⁴¹⁻⁴³ where the correlation functional is provided by the Lee, Yang, and Parr expression (LYP),⁴⁴⁻⁴⁶ and BH&HLYP is the Becke half & half functional,⁴⁷ as implemented in GAUSSIAN98.⁴⁸ The other HDFT model used was the modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics (MPW1K).⁴⁹ The B3LYP method was only selected to compare with previous calculations by other groups.³⁰⁻³² It has already been proved by several authors that this hybrid DFT method is inherently inadequate to describe some of the bonding interactions present in the OH · DMS complexes (in particular, the 2c-3e interaction nature of the S—O bond in the addition complex).^{32,50} Likewise, it is also well-known now that B3LYP systematically underestimates barrier heights (in particular, hydrogen-abstraction barriers).^{49,51} For this reason, additional functionals are tested in this work. First, the BH&HLYP functional, which has already been used for the topological description of SO radicals and which provides in some 2c-3e radical systems a better description than B3LYP.^{32,50,52} In addition, BH&HLYP has empirically been found to give more accurate barrier heights than B3LYP.^{49,51,53-55} The other selected functional is the so-called MP1WK,⁴⁹ which has been optimized to a database of barrier heights and reaction energies. Several studies have demonstrated that MP1WK model gives remarkably good performance for kinetics.^{51,56-59} However, the increased percentage of Hartree-Fock exchange in MPW1K deteriorates the atomization energy calculation.⁴⁹ The HDFT results are compared to MP2 theory calculations, which have also been used by previous authors to discuss the stability of OH · DMS complexes.^{31,32} In this case, spin projected MP2 energies (PMP2)⁶⁰ have been calculated to correct for spin contamination effects. In those PMP2 calculations all electrons have been correlated. QCISD geometry optimizations will be considered in the present work as benchmark calculations because several studies have concluded that it is a single-reference method that provides good approximations for geometries and energies in open-shell radical reactions,⁶¹ and lately QCISD/MG3 geometries have been taken as suitable references for testing and developing electronic-structure methods for thermochemical kinetics.^{62,63} In those QCISD calculations only valence electrons were correlated. Different sets of basis functions have been employed to test energy and geometry dependence on basis set size. Pople basis sets used here are: 6-31+G(d,p) and 6-31++G(2d,p).^{64,65} Dunning's basis sets included are: aug-cc-pVDZ and cc-pVTZ.⁶⁶ In addition, we have carried out calculations with MG3S basis set from Truhlar's group. The MG3S basis set^{67,68} is identical to 6-311++G(2df,2p) for C and O and for hydrogen, except that on H diffuse functions have been removed. For sulfur this basis set is very similar to 6-311+G(3d2f). In choosing the MG3S basis we were particularly concerned that the basis sets for second row atoms would include tight *d* functions, because this seems to be a prerequisite for consistent accuracy on that row. The MG3S satisfies this criterion because the exponent of the tightest *d* function for S is 2.6.⁶⁹

At several of those optimized geometries we have also carried out higher level single-point energy calculations with the aim of improving the electronic description of this chemical system. As

high level methodologies, we decided to test in the first place Coupled Cluster approach with Single and Double excitations and quasiperturbative connected Triples [CCSD(T)].^{70,71} However, as it is well known that the CCSD(T) correlation method converges very slowly with the increase of the basis set, several extrapolating strategies based on CCSD(T) calculations with different basis sets have been developed.^{72,73} For this reason, we have tested the extrapolation scheme of Sekušak et al.,³⁴ which was used by the authors to explore the hydrogen-abstraction region of the potential energy surface (PES) for the OH + DMS reaction. Within this scheme, denoted in this article as CCSD(T)_{extrp}, which includes a correction due to the basis set change from 6-311++G(d,p) to 6-311++G(2df,2pd), we have done single-point energy calculations. The second proposal for extrapolation used here corresponds to the infinite basis limit method by Truhlar and coworkers,^{74,75} which is based only on single-point energy calculations with cc-pVDZ and cc-pVTZ basis sets, and which will be called here the CCSD(T)/IB method. All CCSD(T) calculations are frozen core and in the CCSD(T)/IB approach a core correlation correction is not included. In addition, we have carried out single-point energy calculations with Multi-Coefficient Correlation Methods (MCCM);^{76–79} the Multi-Coefficient Gaussian-3 method, in its version 3s (MCG3/3)^{62,63} and the Gaussian-3 Scaled strategy also in its version 3s (G3S/3) (a special case of MCCM method).^{62,63} Both approaches have been proved to represent a very good compromise of accuracy, cost, and ease of use for practical calculations in thermochemical kinetics. In those two MCCM methods core correlation effects are implicitly included in the parametrization. The G3S technique^{62,63,80,81} is a modification of the Gaussian-3 (G3) method,⁸² in which scaling coefficients are used to multiply each energy term that contributes to the total multilevel energy expression, and the additive higher level correction (HLC) of the G3 original formulation is not included. The MCG3 technique⁷⁸ also uses multiplicative coefficients instead of additive energy terms, but modifications in the way higher-order correlation energies are divided and in the basis set extension of the multilevel expression make this method less time consuming. The scaling coefficients have been optimized by fitting experimental atomization energies, ionization potentials, electron affinities, and barrier heights at QCISD/MG3 geometries. However, the methods may be used with any reasonable optimization level because the geometry choice is not considered an intrinsic part of the multilevel approach, in contrast with other previous Gn procedures. The main advantage though of these two MCCM formulations is that they can be used to calculate PESs, because the energy expression is a continuous function of the geometry due to the elimination of the HLC.^{62,63,78} In all these high level energy calculations the spin-orbit energy term has been set to zero. G3 single-point energy calculations have also been included for comparison purposes.

The nature of the stationary points, saddle points or minima, has been determined by means of the analysis of the number of imaginary frequencies (NIMAG = 1 or 0, respectively).

Minimum energy paths (MEPs)^{83,84} at different electronic levels using the Gonzalez-Schlegel mass-weighted internal coordinate reaction path algorithm⁸⁵ as implemented in GAUSSIAN98⁴⁸ have been calculated. A gradient step size, δs (where s indicates the distance along the MEP), of 0.01 bohr in an isoinertial mass-weighted internal coordinate system with a scaling mass equal to

1 amu has been used to follow the MEP. Distinguished reaction coordinate paths (DCPs) by fixing different geometric coordinates and allowing the other degrees of freedom to relax have been scanned with some computational methods. Thermodynamic magnitudes have been computed by using statistical thermodynamic formulation of partition functions within the ideal gas, rigid rotor, and harmonic oscillator models. A pressure of 1 atm has been assumed in the calculations. Zero point energies and thermal contributions to thermodynamic magnitudes have been calculated with scaled frequencies (see the Results and Discussion section).

All HDFT and *ab initio* calculations presented in this article have been carried out by using GAUSSIAN98⁴⁸ and GAUSSIAN03⁸⁶ package programs. The MCG3/3 single-point energies were done with MULTILEVEL 3.0.1 code.⁸⁷

Results and Discussion

As indicated above, the main aim of the present work is to explore the PES corresponding to the different initiation routes of the oxidation mechanism of DMS by hydroxyl radical in the absence of O₂. The laboratory experiments by Ravishankara and coworkers^{24–26} and by Wine and coworkers^{22,23} (already mentioned in the Introduction section) provide a huge amount of information concerning this process without the presence of molecular oxygen and will be used throughout this section as a reference for our theoretical study. It is worth mentioning here again that although it is obvious that the presence of O₂ is needed for modeling DMS oxidation in the atmosphere, the experiments of the two groups mentioned above seem to indicate that molecular oxygen enters into the scene once OH and DMS have already collided.

At this point, the general scheme of the classical potential energy (that is, without the zero point energy correction) for the different channels, which, according to our calculations initiate the DMS + OH reaction in the absence of O₂, is presented in Figure 1. We will first make a general description of the overall energetic scheme and later on we will analyze in detail each one of those reaction channels.

The two channels (R1a) and (R1b) have been found to proceed on the calculated PESs via a common complex in the entrance channel, which presents a structure with the H atom of the OH radical pointing to the S atom of DMS [and from now on we will refer in the text to this complex as the reactant complex (RC)]. It is at this RC structure that channels (R1a) and (R1b) bifurcate. Channel (R1a) continues via a saddle point structure (denoted as SProt) that yields to a second complex formed by the addition of the OH radical to the sulfur atom of DMS. This addition complex (denoted in the text as AD) is a 2c–3e bonding structure with the O atom of the OH radical pointing to the S atom of DMS. In the absence of molecular oxygen, the AD complex can decompose by an elimination process via a saddle point structure (denoted as SPel in Fig. 1) to finally give CH₃SOH and CH₃ products. Note that these are just the products corresponding to the above defined reaction (R1c). So the channels (R1a) and (R1c) turn out to be two regions of a common channel, which will be called (R1ac) from here on. Channel (R1b) corresponds to a H-abstraction process that takes place via a saddle point structure (SPabs in Fig. 1). In the product region of this abstraction pathway there is another com-

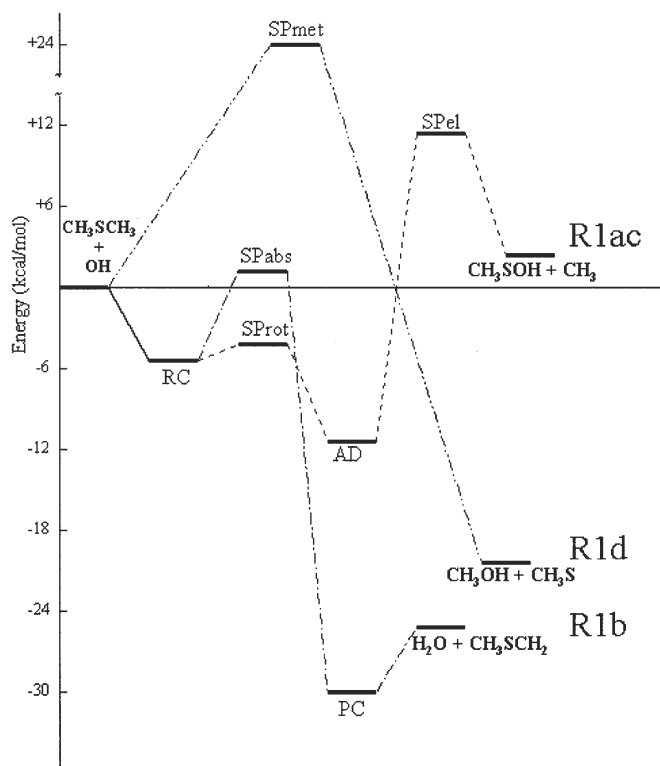


Figure 1. Classical potential energy diagram (without including zero point energy) for the DMS + OH reaction (three reaction channels are shown). Energies of all the stationary points are calculated at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level.

plex, which will be called product complex (PC) and that can dissociate to give $\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, the final products at this stage. Reaction channel (R1d) seems to proceed independently of the two previous channels and only a saddle point structure (SPmet in Fig. 1) could be located on this pathway, which leads to the formation of CH_3OH and CH_3S .

Channel (R1ac)

In Figure 2 schematic plots of the stationary point structures found on the different calculated PESs for the channel (R1ac) are given. Some relevant geometric parameters at the MPW1K/MG3S level are also shown to clarify the microscopic mechanism involved in this kinetic channel.

There has been much discussion in the past concerning the stability of possible $\text{OH} \cdot \text{DMS}$ complexes. Our calculations show

that at long distances the stabilization energy is largely due to the attractive dipole-dipole interaction between DMS and OH and a $\text{CH}_3\text{S}(\text{HO})\text{CH}_3$ (RC) complex is formed. Tureček located this same complex at the MP2(full)/6-31+G(d) level with an intermolecular distance $R(\text{S}-\text{H}) = 2.579 \text{ \AA}$, which is stabilized by 4.78 kcal/mol, in accordance with the standard formula for orientation-averaged dipole-dipole energy.²⁹ Some years later the same complex was re-examined by Tureček at the MP2(full) and B3LYP levels with the 6-31++G(2d,p) basis set.³⁰ In contrast to the previous finding, calculations with the larger basis sets found no local energy minimum for a dipole-dipole complex. Hence, Tureček concluded that the existence of a dipole-dipole complex was not supported and that it was likely an artifact of optimizations with the smaller basis set used previously. Contemporary with Tureček's article, Wang et al.³¹ published calculations at the MP2

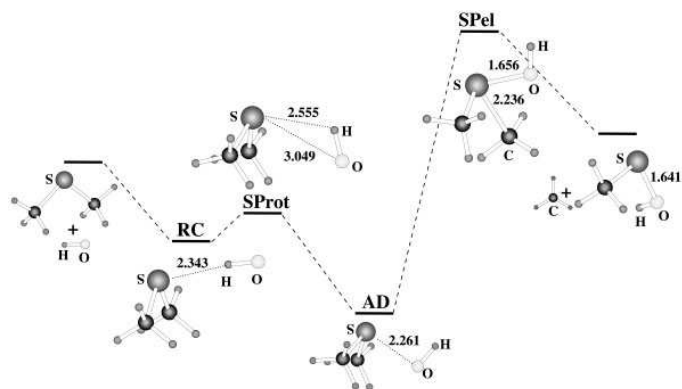


Figure 2. Geometries of the MPW1K/MG3S stationary points along the channel (R1ac). Distances are given in Å.

and B3LYP levels of theory. The $\text{CH}_3\text{S}(\text{HO})\text{CH}_3$ complex was optimized with basis sets, including 6-31G(d,p), cc-pVDZ, and cc-pVTZ at the MP2 level and also by B3LYP with basis sets from 6-31G(d), to 6-311G(d,p), to cc-pVDZ, and to cc-pVTZ. However, according to the authors, HDFT results show a more consistent behavior on basis sets because bond lengths of S—H in the dipole-dipole bonding complexes decrease with the increase of the basis set, like in the optimizations of stable molecules. Wang et al.³¹ published 0 K binding enthalpies of -3.70 kcal/mol at the G2//B3LYP/cc-pVTZ level and of -3.3 kcal/mol at the G2//MP2/cc-pVTZ level. In their study³⁴ on the H-abstraction reaction between OH and DMS, Sekušák et al. located on the reactant side of the reaction path a van der Waals structure at the MP2/6-31+G(d,p) level characterized by the interaction between the sulfur atom and the hydrogen atom of the OH radical. Very recently, Fourré and Bergès³² have carried out calculations with BH&HLYP, MP2, and CCSD(T) methods and different basis sets on several prototypical radicals, neutral and ionic, resulting from the addition of a hydroxyl group on various sulfur substrates, but the dipole-dipole $\text{CH}_3\text{S}(\text{HO})\text{CH}_3$ complex has not been found by these authors.

In Table 1 the energetic results for the RC at different electronic levels are listed. The figures in the second column clearly show that the RC is a minimum energy structure at all the electronic levels studied in this article, in disagreement with some previous results that did not report on this complex. In addition, it can be observed that the RC stabilization energy is quite similar among the different electronic levels (the values range from -4.59 to -5.87 kcal/mol). The main geometric parameters for this RC are shown in Table 2 (second to fourth columns) (see also Fig. 2). It can be observed that although B3LYP geometries seem converged with respect to the increase of basis set, the structural features of the RC are very sensitive to the choice of the method. Hybrid DFT and MP2 theories tend to give shorter S—H and S—O bond distances in comparison with QCISD methodology,

although in all cases a rather linear S—H—O angle is obtained (the values in Table 2 lie between 157 – 174°). When zero point energy effects are included (third column of Table 1) the RC stabilization energy decreases to around 1.3 – 1.6 kcal/mol. The high level corrected stabilization energies for the RC are quite similar to the low level values, and they confirm the dipole-dipole character of this entrance channel complex in agreement with the first calculation by Tureček mentioned above.²⁹

The second OH · DMS complex located as a minimum energy structure by our calculations is the AD (see Fig. 2). The theoretical description of the $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ (AD) adduct has proven to be quite challenging. Initially the only minimum that could be found was the dipole-dipole RC described above.^{28,29} However, when McKee²⁷ used the MP2 method with a larger basis set for geometry optimization [MP2/6-31G+(2d)], a weak coordination was found between oxygen and sulfur that is best described as a 2c–3e interaction. As also mentioned in the Introduction section, Tureček³⁰ calculated a binding enthalpy at 298 K for AD of -9.6 kcal/mol using the G2++(MP2) method. The AD adduct was also characterized in the work by Wang et al.³¹ at the MP2 and B3LYP levels with different basis sets. In the DFT optimizations, bond lengths of the S—O interaction in the 2c–3e complexes, like for the dipole-dipole ones, decrease with the increase of the basis set. The authors determined an enthalpy change for AD formation at 298 K of -7.8 kcal/mol at the G2//B3LYP/cc-pVTZ level. Recently, McKee³⁸ has published new values for the thermodynamic magnitudes corresponding to the formation of AD [ΔH (298 K) = -8.7 kcal/mol; ΔG (298 K) = -0.7 kcal/mol] using an additivity scheme called WF-1 based on B3LYP/6-31+G(d) geometries and frequencies. For unsymmetrical 2c–3e interactions, the localization of spin and charge are important factors in describing the interaction. Unfortunately, wave function and density functional theory have difficulty in describing the relative contributions of the two limiting resonance structures involved. Wave function theory tends to overestimate charge/spin localization, while density func-

Table 1. Energies (in kcal/mol) of the Stationary Points for Channel (R1ac).

	V_{RC}	$(V_a^G)_{RC}$	V_{rot}^\ddagger	$(V_a^G)_{rot}^\ddagger$	V_{AD}	$(V_a^G)_{AD}$	V_{el}^\ddagger	$(V_a^G)_{el}^\ddagger$	ΔV
B3LYP/6-31++G(2d,p)	-4.88	-3.51	—	—	-14.09	-11.85	+13.22	+14.35	+3.64
B3LYP/MG3S	-4.89	-3.52	—	—	-14.37	-12.14	+10.63	+11.90	+0.83
B3LYP/cc-pVTZ	-5.32	-3.87	—	—	-13.15	-11.03	+11.46	+12.72	+0.83
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	-4.88	-3.38	-3.79	-2.98	-6.48	-4.31	+23.42	+24.92	+8.60
MPW1K/MG3S	-5.16	-3.69	-4.06	-3.26	-8.85	-6.63	+16.30	+17.75	+5.17
PMP2/6-31+G(d,p)	-4.97	-3.60	-3.92	-3.02	-8.70	-5.92	+16.48	+17.72	+3.02
PMP2/aug-cc-pVDZ	-5.87	-4.34	-4.47	-3.67	-10.77	-8.08	+13.62	+14.90	+3.84
PMP2/6-31++G(2d,p)	-5.00	-3.65	-3.95	-3.17	-11.72	-9.00	+13.48	+14.58	+3.44
QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-4.59	-2.96	-4.04	-3.13	-7.20	-5.72	+22.86	+24.29	+6.36
CCSD(T) _{extrp} /B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.16	-3.79	—	—	-10.09	-7.85	+13.30	+14.43	+3.69
CCSD(T) _{extrp} /MP2/6-31+G(d,p)	-5.09	-3.72	-4.74	-3.84	-10.15	-7.37	+12.90	+14.13	+3.77
CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S	-5.38	-3.90	-4.74	-3.94	-11.16	-8.94	+10.77	+12.22	+1.49
MCG3/3//B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.22	-3.85	—	—	-11.02	-8.78	+11.47	+12.59	+2.47
MCG3/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.17	-3.80	-4.94	-4.04	-12.44	-9.66	+10.48	+11.71	+2.59
MCG3/3//MPW1K/MG3S	-5.15	-3.68	-4.58	-3.77	-11.76	-9.53	+10.85	+12.30	+2.52
MCG3/3//QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-5.03	-3.41	-4.55	-3.65	-10.46	-8.98	+10.44	+11.87	+2.58
G3/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.17	-3.80	-4.79	-3.90	-10.39	-7.61	+12.59	+13.83	+2.82
G3/3//MPW1K/MG3S	-5.34	-3.87	-4.61	-3.81	-10.42	-8.20	+12.58	+14.03	+2.58
G3S/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.33	-3.96	-5.12	-4.22	-12.28	-9.50	+10.51	+11.75	+2.43
G3S/3//MPW1K/MG3S	-5.62	-4.14	-4.96	-4.15	-12.23	-10.00	+10.36	+11.81	+2.01

Scale factors for the different methods in parentheses: B3LYP/6-31++G(2d,p) (0.9806),⁹⁴ B3LYP/MG3S (0.9851),⁹⁵ B3LYP/cc-pVTZ (0.9806),⁹⁴ BH&HLYP/6-31++G(2d,p) (1.0), MPW1K/MG3S (0.9581),⁹⁵ MP2/6-31+G(d,p) (0.9661),⁹⁴ MP2/aug-cc-pVDZ (0.9790),⁹⁶ MP2/6-31++G(2d,p) (0.9661),⁹⁴ QCISD/6-31G(d) (0.9776).⁹⁴
 V_{RC} is the classical potential energy of the reactant complex (RC); $(V_a^G)_{RC}$ is the adiabatic depth of the reactant complex (RC); V_{rot}^\ddagger is the classical potential energy barrier at SProt; $(V_a^G)_{rot}^\ddagger$ is the adiabatic potential energy barrier at SProt; V_{AD} is the classical potential energy of the adduct complex; $(V_a^G)_{AD}$ is the adiabatic depth of the adduct complex; V_{el}^\ddagger is the classical potential energy barrier at SPel; $(V_a^G)_{el}^\ddagger$ is the adiabatic potential energy barrier at SPel; ΔV is the classical potential energy for the (R1ac) channel products. All energies are relative to reactants. Frequencies used in the calculations have been scaled.

tional theory tends to underestimate charge/spin localization. In the recent work by Fourré and Bergès, mentioned above, some criteria are proposed to differentiate a 2c–3e bond from an electrostatic interaction, and those criteria are applied to several SO radicals. In particular, the $\text{CH}_2\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ has been characterized as a 2c–3e bonded structure despite the low dissociation energy calculated for it in the article by Fourré and Bergès.³² By comparison with predictions from accurate CCSD(T) calculations in simple model systems, BH&HLYP and MP2 are shown by the authors to have difficulties in correctly describing the electronic structure of these radicals.

In Table 1 (sixth and seventh column) the energetics of the AD adduct are given at the different electronic levels analyzed in our work. As indicated for other systems, B3LYP tends to overestimate the stabilization of 2c–3e complexes independently of the basis set, whereas BH&HLYP underestimates their binding energy. MPW1K, PMP2, and QCISD values are enclosed between B3LYP and BH&HLYP limits. In Table 2 it can be observed that despite the energetic overestimation, B3LYP structures for AD, optimized with different basis sets, have S—O distances in close agreement with the CCSD(T) value [R(S—O) = 2.30 Å] obtained by Fourré and Bergès³² from a partial optimization of the AD adduct. However, it is the BH&HLYP functional that gives an S—O distance more similar to our QCISD benchmark optimiza-

tion carried out without any constraint. MPW1K R(S—O) value is somewhat shorter in comparison with the other HDFT results while it is documented that MP2 theory systematically underestimates the 2c–3e distance. In any case, the high level stabilization energies are not very sensitive to the method used for computing the geometry. It can be seen in Table 1 that the classical energy difference of 5.4 kcal/mol between the low levels B3LYP/6-31++G(2d,p) and PMP2//MP2/6-31+G(d,p) reduces to 0.06 kcal/mol with the CCSD(T) extrapolated strategy of Sekuřak et al.³⁴ or to 1.42 kcal/mol when the MCG3/3 model is used, for example. The energetic difference, already small (0.15 kcal/mol) between PMP2//MP2/6-31+G(d,p) and MPW1K/MG3S levels, reduces to only 0.05 kcal/mol at the G3S/3 level.

The two OH · DMS complexes are connected on the PESs by a saddle point structure, which will be called hereafter SProt (see Figs. 1 and 2). The location of this SProt was carried out by means of the calculation of a DCP. The DCP was constructed by fixing the R(S—O) distance between the sulfur atom of DMS and the oxygen atom of the OH radical and allowing the other degrees of freedom to relax. To be sure that the DCP does not suffer from hysteresis effects, we have calculated it in both directions: from an arbitrary structure of the two reactants (OH + DMS) at a R(S—O) distance of 4.5 Å to the adduct complex and from this adduct complex back to reactants. The long-range dipole-dipole attraction

Table 2. Geometric Parameters Calculated at Different Levels for the Stationary Points in Structures of Channel (R1ac).

	RC			SProt			AD			SPel		
	S—H	S—O	S—H—O	S—H	S—O	S—H—O	S—H	S—O	S—O—H	S—O	S—C	S—O—H
B3LYP/6-31++G(2d,p)	2.371	3.357	173.60	—	—	—	2.658	2.318	59.31	1.739	2.323	50.34
B3LYP/6-31++G(2d,p)	2.372	3.347	169.54	—	—	—	2.643	2.304	59.27	1.704	2.289	49.42
B3LYP/cc-pVTZ	2.374	3.304	157.21	—	—	—	2.649	2.330	60.45	1.727	2.272	50.29
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	2.398	3.366	172.75	2.644	3.083	108.14	2.674	2.378	61.90	1.709	2.229	49.54
MPW1K/MG3S	2.343	3.311	172.90	2.555	3.049	111.94	2.577	2.261	60.28	1.656	2.236	48.54
QCISD/6-31+G(d,p)	2.487	3.463	172.63	2.742	3.162	106.56	2.711	2.360	58.88	1.745	2.238	49.99
MP2/6-31+G(d,p)	2.442	3.417	172.68	2.921	2.998	85.10	2.522	2.070	51.97	1.728	2.230	50.04
MP2/aug-cc-pVDZ	2.350	3.302	162.41	2.757	2.984	99.77	2.484	2.067	53.92	1.745	2.263	51.12
MP2/6-31++G(2d,p)	2.420	3.374	164.50	2.816	3.026	92.99	2.466	2.047	53.65	1.731	2.263	50.82

Distances are in Å and angles in degrees. See Figure 2 for the label of atoms.

leads to the $\text{CH}_3\text{S}(\text{HO})\text{CH}_3$ structure, which, via a saddle point, finally is converted into the short-range valence structure of $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$. The same kind of anisotropic potential has already been described in the literature for other association reactions like $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.⁸⁹ At SProt the eigenvector associated with the negative eigenvalue corresponds to a rotation of the OH radical, which diminishes somewhat its S—H interaction with DMS but reinforces the S—O interaction. The energetics of SProt at different selected levels are listed in Table 1 (fourth and fifth columns). When it does exist, SProt lies around 3.8–5.1 kcal/mol below reactants in terms of classical potential energy. However, this saddle point structure could not be located on any of the studied B3LYP PESs. In addition, the dipole-dipole complex (RC) lies in a very shallow well in all the low level PESs and practically disappears as a stable minimum on this reaction pathway when zero point energy effects are included. The high level results confirm that this structure is not stable to dissociation at 0 K.

In Table 2 the most relevant geometric parameters for SProt have been presented at the different levels of electronic structure theory. It can be observed that MP2 theory tends to give longer S—H distances for this structure, somewhat shorter S—O distances, and smaller S—H—O angles. From SProt to AD, the main change in the HDFT and QCISD geometries corresponds to a reduction in the S—O distance whereas the MP2 structures experiment a significant decrease in the S—H distance in addition to the approach of the S and O atoms. At all the levels of electronic structure the S—H—O angle decreases along the reaction coordinate from RC to AD. To our knowledge, the existence of an SProt structure that connects RC and AD has not been previously described in the literature. However from our calculations at 0 K, SProt does not seem to exist as a free energy maximum in the adduct formation pathway. In any case, the fact that RC is a minimum energy structure of the addition process in classical potential energy terms establishes a link between channels (R1ac) and (R1b).

As indicated above, two experimental groups^{21–26} have observed the existing equilibrium between $\text{OH}/\text{DMS}-d_6$ and the deuterated AD adduct. That equilibrium is maintained in the absence of O_2 because the loss pathways, apart from the unimolecular decomposition back to reactants, which is included in the different kinetic models, are proposed to be too slow to disrupt the adduct equilibrium significantly enough. On our PESs the AD presents a loss pathway in the absence of O_2 , which consists of the S—C cleavage and the elimination of CH_3 . The MEP calculated from the saddle point structure of this elimination process (SPel) goes down to AD on one side and to the elimination products on the other side, thus confirming the connection among those stationary points. Although this AD dissociation pathway was considered in the first articles on this reaction,²¹ more recent studies have proposed that CD_3SOH and CD_3 result, with a yield of only <0.07 ,^{12,26} from one of the direct bimolecular $\text{OH}/\text{DMS}-d_6$ channels (see Introduction section), which does not go through the AD complex. In any case, our calculations indicate that this dissociation pathway would not alter the stability of AD due to the high barrier for the elimination process (see Table 1). It is worth mentioning that the global change of the classical potential energy for channel (R1ac) with most of the analyzed high level methods

Table 3. Thermochemistry for Adduct (AD) Formation.

	ΔH_{298}°	ΔS_{298}°	ΔG_{298}°
B3LYP/6-31++G(2d,p)	-12.33	-27.93	-4.01
B3LYP/MG3S	-12.62	-27.75	-4.35
B3LYP/cc-pVTZ	-11.43	-26.18	-3.63
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	-4.76	-27.53	-3.45
MPW1K/MG3S	-6.52	-28.13	+1.86
PMP2/6-31+G(d,p)	-6.69	-30.93	+2.53
PMP2/aug-cc-pVDZ	-8.78	-29.81	+0.10
PMP2/6-31+G(2d,p)	-9.81	-30.00	-0.87
QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-5.84	-24.14	+1.35
CCSD(T) _{extrp} //B3LYP/6-31++G(2d,p)	-8.33	-27.93	+0.01
CCSD(T) _{extrp} //MP2/6-31+G(d,p)	-8.14	-30.93	+1.08
CCSD(T)/B//MPW1K/MG3S	-8.82	-28.13	+0.40
MCG3/3/B3LYP/6-31++G(2d,p)	-9.26	-27.93	-0.94
MCG3/3/MP2/6-31+G(d,p)	-10.43	-30.93	-1.21
MCG3/3/MPW1K/MG3S	-9.42	-28.13	-1.04
MCG3/3/QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-9.10	-24.14	-1.91
G3/3/MP2/6-31+G(d,p)	-8.38	-30.93	+0.84
G3/3/MPW1K/MG3S	-8.08	-28.13	+0.30
G3S/3/MP2/6-31+G(d,p)	-10.27	-30.93	-1.05
G3S/3/MPW1K/MG3S	-9.89	-28.13	-1.51

ΔH_{298}° (kcal/mol) is the enthalpy at 298 K, ΔS_{298}° (cal/K mol) is the entropy at 298 K, and ΔG_{298}° (kcal/mol) is the Gibbs free energy at 298 K. All energies are referred to reactants. Frequencies are calculated assuming harmonic approximation and have been scaled (see footnote in Table 1).

is in the range 2.0/2.8 kcal/mol, in good accordance with the experimental endothermicity at 298 K of 0 ± 3 kcal/mol.^{25,26,90}

The thermodynamics of AD has been experimentally studied by the same two groups.^{21–26} In contrast to the RC, there is experimental evidence of the existence of AD in gas phase. Wine and coworkers²² have directly observed the adduct formation in the reaction of OH radicals and deuterated DMS at low pressure and temperatures (between 250 and 267 K) by means of laser flash photolysis-induced fluorescence (LFP-LIF). From the temperature dependence of the equilibrium constant a 258 K gas phase binding enthalpy of -13.0 ± 3.3 kcal/mol has been obtained (second law method). Alternatively, an entropy change calculated by statistical mechanical methods and *ab initio* theory has been employed in conjunction with an experimental value for the equilibrium constant at a single temperature to obtain a 258 K gas phase binding enthalpy of -10.1 ± 1.1 kcal/mol (third law method). Ravishankara and coworkers²⁵ have inferred from the temporal profiles of the OH concentration measured between 217 and 245 K the occurrence of an equilibrium between OH and DMS-*d*₆. Using the second law method, these authors obtain a gas-phase binding enthalpy of -10.2 ± 2.0 kcal/mol at 229.5 K, and by means of the third law method the binding enthalpy at 298 K turns out to be -10.7 ± 2.5 kcal/mol.

In Table 3 the calculated binding enthalpies, the corresponding entropy changes, and the binding free energies for AD at 298 K are given at the different electronic levels. It can be observed that B3LYP HDFT tends to overestimate AD binding enthalpy although the result is still in the experimental error range. On the contrary, MPW1K, PMP2/6-31+G(d,p), and, in particular,

BH&HLYP and QCISD underestimate AD binding enthalpy. The other two PMP2 calculations and mostly all the high level methodologies yield binding enthalpies within the experimental range. The entropic change (third column in Table 3) is also in agreement with previous calculations using standard statistical methods:^{22,25} -27.4 ± 3.2 cal mol⁻¹ K⁻¹ at 258 K and -31.1 cal mol⁻¹ K⁻¹ at 229.5 K. Only QCISD/6-31+G(d,p)[QCISD/6-31G(d)] gives entropic changes out of the already reported range. With those two thermodynamic contributions, the binding free energy was calculated (last column in Table 3) at the different levels. B3LYP and BH&HLYP methods overestimate the stability of this complex, whereas MP1WK, PMP2/6-31+G(d,p), and QCISD methods describe a clearly unstable adduct at 298 K. The high level corrections give binding free energies in between 1.1 and -1.9 kcal/mol, but only MCG3/3 and G3S/3 techniques predict a stable adduct at 298 K, in good accordance with experimental results. Moreover, the experimental extrapolated equilibrium constant²⁵ at 298 K is $K_c = (4.8 \pm 2.2) \times 10^{-19}$ cm³ molecule⁻¹, in good agreement with the theoretical values 2.4×10^{-19} and 5.2×10^{-19} cm³ molecule⁻¹ calculated at the MCG3/3/MPW1K/MG3S and G3S/3/MPW1K/MG3S levels, respectively.

In any case, the experimental equilibrium was observed at lower temperatures: 250–267 K (Wine and coworkers^{21–23}) and 217–241 K (Ravishankara and coworkers^{24–26}). In Table 4 the calculated equilibrium constants as a function of temperature for AD and the deuterated AD complex are presented along with the experimental results. It can be observed that there is a rather good agreement between theoretical and experimental values, the G3S/

Table 4. Gibbs Free Energy of Formation from Reactants for Adduct (AD), in DMS Case ($\Delta G_{\text{DMS}}^\circ$), and in DMS- d_6 Case ($\Delta G_{\text{DMS}-d_6}^\circ$) at Different Temperatures.

T (K)	$\Delta G_{\text{DMS}}^\circ$		$\Delta G_{\text{DMS}-d_6}^\circ$		$(K_e)_{\text{DMS}} \times 10^{17}$		$(K_e)_{\text{DMS}-d_6} \times 10^{17}$		$(K_e)_{\text{exp}} \times 10^{17}$
217	-3.64	-4.11	-3.66	-4.13	13.7	40.8	14.3	42.7	26.7 ± 3.5
219	-3.58	-4.05	-3.60	-4.07	11.2	32.8	11.6	34.4	
221	-3.52	-3.99	-3.54	-4.01	9.1	26.6	9.5	27.8	
223	-3.46	-3.93	-3.48	-3.95	7.5	21.6	7.8	22.6	
225	-3.40	-3.87	-3.42	-3.89	6.2	17.6	6.4	18.4	13.9 ± 3.2
227	-3.34	-3.81	-3.36	-3.83	5.1	14.4	5.3	15.1	12.6 ± 2.1
229	-3.28	-3.75	-3.30	-3.77	4.2	11.8	4.4	12.4	8.8 ± 1.8
231	-3.22	-3.69	-3.24	-3.71	3.5	9.8	3.7	10.2	
233	-3.16	-3.63	-3.18	-3.65	2.9	8.1	3.1	8.4	7.8 ± 0.3
235	-3.10	-3.57	-3.12	-3.59	2.4	6.7	2.5	7.0	5.0 ± 3.0
237	-3.04	-3.51	-3.06	-3.53	2.1	5.6	2.2	5.8	
239	-2.98	-3.45	-3.00	-3.47	1.7	4.7	1.8	4.9	
241	-2.92	-3.39	-2.94	-3.41	1.5	3.9	1.5	4.1	3.5 ± 0.2
243	-2.86	-3.33	-2.88	-3.35	1.2	3.3	1.3	3.4	
245	-2.80	-3.27	-2.82	-3.29	1.1	2.8	1.1	2.9	

$(K_e)_{\text{DMS}}$ and $(K_e)_{\text{DMS}-d_6}$ are the corresponding equilibrium constants, and $(K_e)_{\text{exp}}$ is the experimental value. Free energy values and equilibrium constants are given in kcal/mol and $\text{cm}^3 \text{mole}^{-1}$, respectively. Frequencies used in the calculations have been scaled (see footnote in Table 1). The first column for each calculated magnitude corresponds to the MCG3/3//MPW1K/MG3S level, whereas the second column corresponds to the G3S/3//MPW1K/MG3S level.

3//MPW1K/MG3S values being closer to experiment. (Note that a factor of 2 change in K_e corresponds to an uncertainty in the binding enthalpy of 0.35 kcal/mol.) The calculated equilibrium constants for AD and deuterated AD give a small equilibrium isotope effect, also in agreement with experimental observations. Hynes et al.²¹ had previously suggested that there is no significant isotope effect in the addition of OH to DMS, and Ravishankara and coworkers²⁵ support that proposal with the observation that K_e for the OH + DMS reaction is the same as for the OH + DMS- d_6 reaction.

Given the low frequencies for the CH_3 rotations in DMS and the CH_3 and OH rotations in AD, we recalculated the MCG3/3//MPW1K/MG3S equilibrium constant at 298 K (the highest temperature considered in this article) treating those internal motions as hindered rotations.⁹¹ For the calculation of the corresponding hindered rotor partition functions, the C_ω scheme of Chuang and Truhlar⁹² has been adopted. Within this scheme, the effective moment of inertia for the hindered rotation is calculated following the curvilinear model given by Pitzer,⁹³ and the frequency is taken from the electronic structure calculation (at the MPW1K/MG3S level in our case). The potential energy barrier for the internal rotation is then obtained from the corresponding moment of inertia and frequency values [see eq. (18) in ref. 92]. The corrected equilibrium constant at 298 K turns out to be $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$, a value just slightly lower than the value corresponding to the full harmonic equilibrium constant ($2.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$).

Channel (R1b)

In Figure 3 schematic plots of the stationary point structures found on the different calculated PESs for channel (R1b) are given. Some relevant geometric parameters at the MPW1K/MG3S level are also shown to clarify the microscopic mechanism involved in this

kinetic channel. In Tables 5 and 6 the energies and geometries of the stationary points for this abstraction channel are given. As commented on before, the RC is also a minimum energy structure on this pathway. However, in contrast to what happens on channel (R1a), in channel (R1b) the RC is a stable minimum at 0 K at all the levels of calculation analyzed in this work. The calculation of the MEP from the H-abstraction saddle point (SPabs) confirmed the connection with the RC. On the product side of the MEP a PC was also found. The classical and adiabatic H-abstraction barriers at SPabs are given in the fourth and fifth columns of Table 5. As it is well known, B3LYP tends to underestimate H-abstraction barriers whereas PMP2 calculations tend to overestimate them. BH&HLYP and QCISD barriers are also in the high range whereas it has to be noted the intermediate barriers are given by the MP1WK and PMP2/aug-cc-PVDZ methods. In any case, the most important corrections when high level single point calculations are included correspond to the high PMP2 and QCISD barriers. So, CCSD(T)_{extrp} method reduces the PMP2/6-31+G(d,p) adiabatic barrier by 3.99 kcal/mol and the G3S/3 method by 4.57 kcal/mol, and MCG3/3 method the QCISD adiabatic barrier by 4.17 kcal/mol. The adiabatic barriers in the lower range are less modified by the high level energy corrections: only 0.33 kcal/mol increase at the CCSD(T)_{extrp}/B3LYP/6-31++G(2d,p) level and 0.16 kcal/mol decrease at the MCG3/3//MP1WK/MG3S level. The global change of the classical potential energy for channel (R1b) with the MCG3/3 multilevel method is in good agreement with the experimental endothermicity at 298 K of -25.5 kcal/mol .^{25,26}

Channel (R1d)

The third initiation channel of the oxidation mechanism of DMS by hydroxyl radical in the absence of O_2 has been denoted as (R1d)

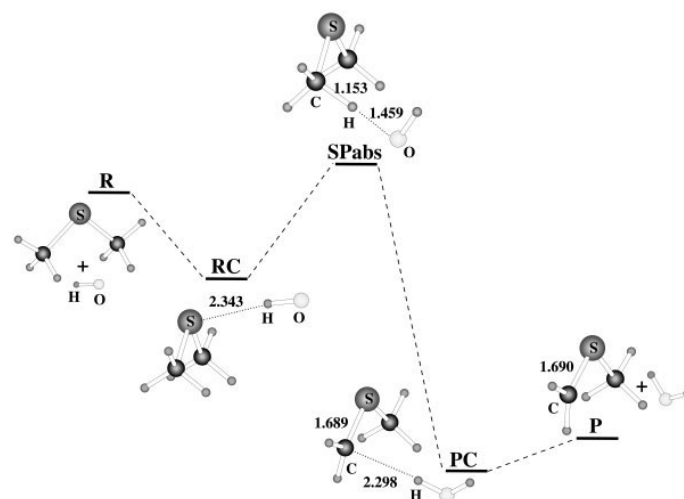


Figure 3. Geometries of the MPW1K/MG3S stationary points along the channel (R1b). Distances are given in Å.

in Figure 1. In Figure 4 schematic plots of the stationary point structures found on the different calculated PESs for the channel (R1d) are given. Some relevant geometric parameters at the MPW1K/MG3S level are also shown to clarify the microscopic mechanism involved in this kinetic channel. As it can be observed in Figure 4, the elimination of methanol from OH + DMS takes place through a concerted pathway in what could be called an S_N2 mechanism. The approach of the OH radical to one of the carbon atoms of DMS takes place at the same time that the corresponding S—C bond elongates. The MEP calculation in this case from the saddle point structure (SPmet) has revealed that there are no complexes either on the reactant side or on the product side of SPmet. In Table 7 some energies corresponding to the (R1d) channel are presented at three low level methods and at those geometries only one high level correction has been tested in this case. The adiabatic barriers at SPmet lie between 24.3–25.1 kcal/mol. Such high barriers in comparison to the values obtained for (R1ac) and (R1b) channels indicates that the (R1d) channel will not be of kinetic relevance for DMS oxidation, and for this reason we have not analyzed it further. This result is in agreement with the experimental observations mentioned in the Introduction section. There we said that CH_3S from reaction (R1) was not observed and that it is believed that CH_3S comes from the later evolution of the CH_3SCH_2 H-abstraction product.^{25,26}

Conclusions

The reaction of OH with DMS is the most important process that initiates atmospheric DMS oxidation in the daytime. The way to

final stable end products involves a long cascade of successive reactions. In this article we have examined the different initiation routes of the oxidation mechanism of DMS by OH in the absence of O_2 . We have used a lot of electronic structure methods, including several multilevel methods that involve a linear combination of single-level calculations trying to extrapolate to a complete one-electron basis set and an infinite-order treatment of electron correlation.

We have seen that the choice of the electronic structure level is a very delicate matter that has to be considered with great caution. Not surprisingly we have found that the energy barriers and the reaction energies highly depend on the particular electronic method used. Low single-level calculations can provide inappropriate results that would lead to wrong kinetic and thermodynamic magnitudes. Instead, several recently developed multilevel methods seem to converge to realistic values within a relatively narrow interval, therefore avoiding the use of much more expensive high single-level calculations of comparable accuracy. In particular, MCG3/3 exhibits an excellent cost to performance ratio, confirming the results obtained by Truhlar and coworkers⁶² in their comparative study over a wide range of electronic structure methods.

The oxidation of DMS by OH turns out to be initiated via three channels. One channel corresponds to the hydrogen abstraction by OH. It takes place through a dipole-dipole RC with the H atom of the hydroxyl radical pointing to the S atom of DMS, and a transition state with an adiabatic potential energy barrier within the range –1.6 to 1.3 kcal/mol (depending on the multilevel method considered) with respect to the reactants, leading to H_2O and CH_3SCH_2 . A second channel also passes by the same dipole-dipole RC, bifurcating there from the abstraction channel to reach

Table 5. Energies (in kcal/mol) of the Stationary Points for Abstraction Reaction [Channel (R1b)].

	V_{RC}	$(V_a^G)_{RC}$	V_{abs}^{\ddagger}	$(V_a^G)_{abs}^{\ddagger}$	V_{PC}	$(V_a^G)_{PC}$	ΔV
B3LYP/6-31++G(2d,p)	-4.96	-3.64	-2.84	-1.80	-26.62	-25.53	-23.03
B3LYP/MG3S	-4.89	-3.52	-2.84	-1.80	-27.87	-26.83	-24.53
B3LYP/cc-pVTZ	-5.32	-3.87	-3.55	-2.52	-27.21	-26.01	-22.61
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	-4.88	-3.38	+4.32	+2.87	-21.56	-20.56	-18.03
MPW1K/MG3S	-5.16	-3.69	+1.34	+0.74	-25.01	-24.02	-21.52
PMP2/6-31+G(d,p)	-4.97	-3.60	+4.76	+3.28	-27.43	-26.54	-22.88
PMP2/aug-cc-pVDZ	-5.87	-4.34	+2.29	+0.97	-30.15	-29.09	-24.90
PMP2/6-31++G(2d,p)	-5.00	-3.65	+4.21	+2.80	-29.37	+28.59	-24.91
QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-4.59	-2.96	+4.58	+3.20	-22.93	-21.79	-18.75
CCSD(T) _{extrp} /B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.15	-3.83	-2.51	-1.47	-28.32	-27.22	-23.75
CCSD(T) _{extrp} /MP2/6-31+G(d,p)	-5.09	-3.72	+0.77	-0.71	-28.33	-27.44	-23.70
CCSD(T)/IB/MPW1K/MG3S	-5.38	-3.90	+0.19	-0.40	-29.16	-28.17	-24.08
MCG3/3//B3LYP/6-31++G(2d,p)	-5.21	-3.89	-2.63	-1.59	-29.74	-28.64	-25.38
MCG3/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.17	-3.80	+0.51	-0.97	-29.81	-28.82	-25.29
MCG3/3//MPW1K/MG3S	-5.15	-3.68	+1.18	+0.58	-29.90	-28.91	-25.46
MCG3/3//QCISD/6-31+G(d,p) [QCISD/6-31G(d)]	-5.03	-3.41	+0.42	-0.97	-29.67	-28.54	-25.18
G3/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.17	-3.80	+1.64	+0.16	-28.34	-27.45	-23.74
G3/3//MPW1K/MG3S	-5.34	-3.87	+1.89	+1.30	-28.60	-27.61	-24.59
G3S/3//MP2/6-31+G(d,p)	-5.33	-3.96	+0.19	-1.29	-29.87	-29.97	-25.17
G3S/3//MPW1K/MG3S	-5.62	-4.14	+0.60	+0.01	-30.23	-29.24	-26.18

V_{RC} is the classical potential energy of the reactant complex; $(V_a^G)_{RC}$ is the adiabatic depth of the reactant complex; V_{abs}^{\ddagger} is the classical potential energy barrier for abstraction reaction; $(V_a^G)_{abs}^{\ddagger}$ is the adiabatic potential energy barrier for abstraction reaction; V_{PC} is the classical potential energy for product complex; $(V_a^G)_{PC}$ is the adiabatic depth of the product complex; ΔV is the classical potential energy for the (R1b) channel products. All energies are relative to reactants. Frequencies used in the calculations have been scaled (see footnote in Table 1).

a transition state with an adiabatic potential energy barrier around -4 kcal/mol with respect to the reactants. This region of the PES is extremely flat, in such a way that RC and this last transition state are roughly degenerate in terms of adiabatic potential energy. This second channel leads firstly to a second complex AD (roughly -8 to -10 kcal/mol below reactants in terms of adiabatic potential energy), formed by the addition of the OH radical to the sulfur atom of DMS, which contains a two center-three electron S—O bond. In the absence of molecular oxygen, this AD complex can

reverse to reactants or decompose by an elimination process via a transition state (with an adiabatic potential energy barrier relative to reactants of 12 to 14 kcal/mol) to finally give CH₃SOH and CH₃. So, interestingly, we have found that the OH addition and the methyl elimination correspond to two successive regions of the same channel, which can be called the addition-elimination channel. The third channel turns out to be independent of the other two and leads to the formation of CH₃OH and CH₃S through a transition state with an adiabatic barrier of 24 to 25 kcal/mol relative to reactants.

Table 6. Geometric Parameters Calculated at Different Levels for the Stationary Points in Channel (R1b).

	RC			SPabs			PC	
	S—H	S—O	S—H—O	C—H	O—H	C—H—O	C—H	S—C
B3LYP/6-31++G(2d,p)	2.367	3.345	169.78	1.108	1.921	145.84	2.276	1.719
B3LYP/MG3S	2.372	3.347	169.54	1.104	1.927	145.78	2.287	1.704
B3LYP/cc-pVTZ	2.374	3.304	157.21	1.104	1.899	148.19	2.321	1.714
BH&HLYP/6-31++G(2d,p)	2.398	3.366	172.75	1.191	1.365	177.57	2.362	1.709
MPW1K/MG3S	2.343	3.311	172.90	1.153	1.459	176.97	2.298	1.689
QCISD/6-31+G(d,p)	2.487	3.463	172.63	1.185	1.387	176.38	2.392	1.724
MP2/6-31+G(d,p)	2.442	3.417	172.68	1.173	1.377	170.57	2.346	1.710
MP2/aug-cc-pVDZ	2.350	3.302	162.41	1.180	1.391	168.26	2.307	1.724
MP2/6-31++G(2d,p)	2.420	3.374	164.50	1.174	1.381	168.20	2.344	1.715

All distances are in Å and angles in degrees. See Figure 3 for the label of atoms.

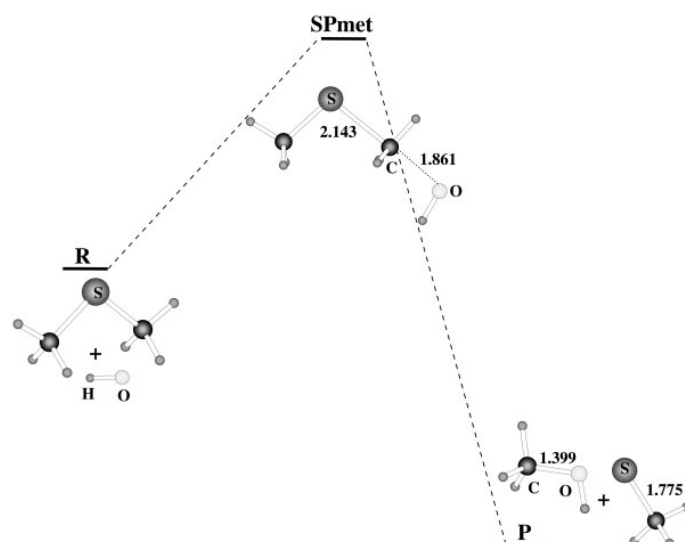


Figure 4. Geometries of the MPW1K/MG3S stationary points along the channel (R1d). Distances are given in Å.

The above theoretical results agree quite well with the branching ratios experimentally assigned to the formation of the different products: 0.8 ± 0.26 at 298 K, <0.07 , and <0.04 for the formation of CH_3SCH_2 , CH_3SOH , and CH_3S , respectively. In our next work we will undertake a variational transition state study in order to analyze the kinetic consequences of the existence of those reaction channels and their connections, and to calculate theoretically the product branching ratios.

Finally, the calculated equilibrium constants of the formation of the complex AD and the hexadeuterated complex AD from the

corresponding reactants, as a function of the temperature, agree quite well with the experimental values. We have found a slight equilibrium isotope effect, although it is small enough to justify why, experimentally, no significant isotope effect has been observed within the uncertainties of the measures.

Acknowledgments

We are grateful for the use of the computational facilities of the CESCA.

Table 7. Energies (in kcal/mol) of the Stationary Points for Channel (R1d).

	$V_{\text{met}}^{\ddagger}$	$(V_a^G)_{\text{met}}^{\ddagger}$	ΔV
B3LYP/6-31++G(2d,p)	+19.92	+21.09	-22.55
PMP2/6-31+G(d,p)	+28.11	+29.47	-22.63
MPW1K/MG3S	+29.54	+30.62	-18.77
MCG3/3/B3LYP/6-31++G(2d,p)	+23.98	+25.14	-20.33
MCG3/3/PMP2/6-31+G(d,p)	+23.80	+25.15	-20.19
MCG3/3/MPW1K/MG3S	+23.21	+24.29	-20.10

$V_{\text{met}}^{\ddagger}$ is the classical potential energy barrier at SPmet; $(V_a^G)_{\text{met}}^{\ddagger}$ is the adiabatic potential energy barrier at SPmet; ΔV is the classical potential energy for the (R1d) channel products. All energies are relative to reactants. Frequencies used in the calculations have been scaled (see footnote in Table 1).

References

- Lovelock, J. E.; Maggs, R. J.; Rasmussen, R. A. *Nature* 1972, 237, 452.
- Bates, T. S.; Lamb, B. K.; Guenther, A.; Dignon, J.; Stoiber, R. E. *J Atmos Chem* 1992, 14, 315.
- Berredheim, H.; Wine, P. H.; Davis, D. D. In *Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere*; Singh, H. B., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1995.
- Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andreae, M. O.; Warren, S. G. *Nature* 1987, 326, 655.
- Wyne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed.; Oxford University Press: New York, 2000.
- Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 2000.

7. Berresheim, H.; Andreae, M. O.; Ayers, G. P.; Gillett, R. W.; Merrill, J. T.; Davis, V. J.; Chameides, W. I. *J Atmos Chem* 1990, 10, 341.
8. Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int J Chem Kinet* 1991, 23, 483.
9. Yin, F.; Grosjean, D.; Seinfeld, J. H. *J Atmos Chem* 1990, 11, 309.
10. Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *The Atmospheric Oxidation of Dimethyl sulfide: Elementary Steps in a Complex Mechanism*; Belgirate: Italy, 1992, p. 185.
11. I. Butkovskaya, N.; Bras, G. L. *J Phys Chem* 1994, 98, 2582.
12. Zhao, Z.; Stickel, R. E.; Wine, P. H. *Chem Phys Lett* 1996, 251, 59.
13. Turnipseed, A. A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R. *J Phys Chem* 1993, 97, 5926.
14. Resende, S. M.; Almeida, W. B. D. *J Phys Chem A* 1997, 101, 9738.
15. Barnes, A. I.; Bastian, V.; Becker, K. H. *Int J Chem Kinet* 1988, 20, 415.
16. Wallington, T. J.; Atkinson, R.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M. *Int J Chem Kinet* 1986, 18, 837.
17. Vaghjiani, G. L.; Ravishankara, A. R. *J Phys Chem* 1989, 93, 1948.
18. Butkovskaya, N. I.; Setser, D. W. *J Phys Chem A* 1998, 102, 6395.
19. Stickel, R. E.; Zhao, Z.; Wine, P. H. *Chem Phys Lett* 1993, 212, 312.
20. Atkinson, R.; Bauch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F. Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. <http://www.iupackinetic.ch.cam.ac.uk> (July 2004).
21. Hynes, A. J.; Wine, P. H.; Semmes, D. H. *J Phys Chem* 1986, 90, 4148.
22. Hynes, A. J.; Stoker, R. B.; Pounds, A. J.; McKay, T.; Bradshaw, J. D.; Nicovich, J. M.; Wine, P. H. *J Phys Chem* 1995, 99, 16967.
23. Williams, M. B.; Campuzano-Jost, P.; Bauer, D.; Hynes, A. J. *Chem Phys Lett* 2001, 344, 61.
24. Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *Faraday Discuss* 1995, 100, 39.
25. Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J Phys Chem* 1996, 100, 14694.
26. Turnipseed, A. A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R. *J Phys Chem* 1996, 100, 14703.
27. McKee, M. L. *J Phys Chem* 1993, 97, 10971.
28. Gu, M.; Tureček, F. T. *J Am Chem Soc* 1992, 114, 7146.
29. Tureček, F. T. *J Phys Chem* 1994, 98, 3701.
30. Tureček, F. T. *Collect Czech Chem Commun* 2000, 65, 455.
31. Wang, L.; Zhang, J. *J Mol Struct (Theochem)* 2001, 543, 167.
32. Fourré, I.; Bergès, J. *J Phys Chem A* 2004, 108, 898.
33. Gross, A.; Barnes, I.; Sørensen, R. M.; Kongsted, J.; Mikkelsen, K. V. *J Phys Chem A* 2004, 108, 8659.
34. Sekušak, S. S.; Piecuch, P.; Bartlett, R. J.; Cory, M. G. *J Phys Chem A* 2000, 104, 8779.
35. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
36. Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I. *Phys Rev B* 1976, 13, 4274.
37. Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Phys Rev B* 1977, 15, 2884.
38. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J Phys Chem* 1996, 100, 12974.
39. Møller, C. M.; Plesset, M. S. *Phys Rev* 1934, 46, 618.
40. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J Chem Phys* 1987, 87, 5968.
41. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
42. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J Phys Chem* 1994, 98, 11623.
43. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Bak, K. L.; Taylor, P. R.; Frisch, M. J. *ACS Symp Ser* 1996, 629, 105.
44. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
45. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem Phys Lett* 1989, 157, 200.
46. Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem Phys Lett* 1992, 197, 499.
47. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 1372.
48. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Jr., J. A. M.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *GAUSSIAN98, Revision A.6 and A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
49. Lynch, J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2000, 104, 4812.
50. Braïda, B.; Hiberty, P. C.; Savin, A. *J Phys Chem A* 1998, 102, 7872.
51. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2001, 105, 2936.
52. Braïda, B. Ph. D. Thesis, Université Paris-Sud, Orsay, September 2002.
53. Truong, T. N.; Duncan, W. *J Chem Phys* 1994, 101, 7408.
54. Zhang, Q.; Bell, R.; Truong, T. N. *J Phys Chem* 1995, 99, 592.
55. Durant, J. L. *Chem Phys Lett* 1996, 256, 595.
56. Parthiban, S.; Oliveira, G. D.; Martin, J. M. L. *J Phys Chem A* 2001, 105, 895.
57. Claes, L.; François, J. F.; Deleuze, M. S. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 7563.
58. Claes, L.; François, J. F.; Deleuze, M. S. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 7129.
59. Iron, M. A.; Lo, H. C.; Martin, J. M. L.; Keinan, E. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 7041.
60. Schlegel, H. B. *J Phys Chem* 1988, 92, 3075.
61. Chuang, Y. Y.; Coitiño, E. L.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2000, 104, 446.
62. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2002, 106, 842.
63. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2003, 107, 3898.
64. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
65. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J Chem Phys* 1984, 80, 3265.
66. Dunning, T. H. D. Jr. *J Chem Phys* 1989, 90, 1007.
67. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *Chem Phys Lett* 1999, 306, 407.
68. Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2003, 107, 1384.
69. Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2000, 104, 6111.
70. Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem Phys Lett* 1989, 157, 479.
71. Raghavachari, K.; Anderson, J. B. *J Phys Chem A* 1996, 100, 12960.
72. Martin, J. M. L. *ACS Symp Ser* 1998, 667, 212.
73. Feller, D.; Peterson, K. A. *J Chem Phys* 1989, 90, 1007.
74. Truhlar, D. G. *Chem Phys Lett* 1998, 294, 45.
75. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1999, 111, 2921.
76. Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 1999, 103, 5129.
77. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1999, 110, 11679.
78. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *Chem Phys Lett* 1999, 306, 407.
79. Tratz, C. M.; Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *Phys Chem Commun* 1999, 2, 14.
80. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J Chem Phys* 2000, 112, 1125.

81. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Kedziora, G.; Pople, J. A. *J Chem Phys* 2001, 114, 9287.
82. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J Chem Phys* 1998, 109, 7764.
83. Truhlar, D. G.; Kupperman, A. *J Am Chem Soc* 1971, 93, 1840.
84. Fukui, K. *Pure Appl Chem* 1982, 54, 1825.
85. González, C.; Schlegel, H. B. *J Phys Chem* 1990, 94, 5523.
86. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN03, Revision B.0.4; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
87. Rodgers, J. M.; Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Zhao, Y.; Pu, J.; Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G. *Multilevel*, v. 3.0.1/G98; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2002.
88. McKee, M. L. *J Phys Chem* 2003, 107, 6819.
89. Troe, J. *Chem Rev* 2003, 103, 4565.
90. Tureček, F. T.; Brabec, L.; Vondrák, T.; Hanuš, V.; Hájíček, J.; Havlas, Z. *Collect Czech Chem Commun* 1988, 53, 2140.
91. East, A. L. L.; Radom, L. *J Chem Phys* 1997, 106, 6655.
92. Chuang, Y.-Y.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 2000, 112, 1221.
93. Pitzer, K. S. *J Chem Phys* 1946, 14, 239.
94. Scott, A. P.; Radom, L. *J Phys Chem* 1996, 100, 16502.
95. Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2004, 108, 2715.
96. Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. *J Phys Chem A* 1999, 103, 3139.

Article II

Núria González-García, Àngels González-Lafont and José M. Lluch. Variational Transition-State Theory Study of the Dimethyl Sulfoxide (DMSO) and OH Reaction, *J. Phys. Chem. A* **110**, 788-808, **2006**

Variational Transition-State Theory Study of the Dimethyl Sulfoxide (DMSO) and OH Reaction[†]

Núria González-García, Àngels González-Lafont,* and José M. Lluch

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain

Received: August 8, 2005; In Final Form: October 11, 2005

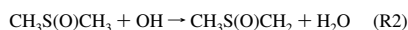
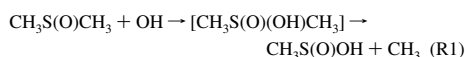
The mechanism for the atmospheric oxidation of DMSO has been studied. For the first time, all the possible channels in the DMSO + OH reaction are studied together theoretically, and their corresponding rate constants have been evaluated under the variational transition-state formalism. Three different channels have been characterized: an addition–elimination process to form MSIA (CH₃SOOH) and CH₃, a H-abstraction pathway to give CH₃SOCH₂ and H₂O, and a nonkinetically relevant S_N2-type reaction to form methanol and CH₃SO. In agreement with previous experimental and theoretical works, the main product in the DMSO + OH reaction turns out to be the MSIA, with a branching ratio at 298.15 K around 97%. The effects of pressure in the global rate constant have also been analyzed.

1. Introduction

Dimethyl sulfoxide (DMSO) is considered to be an important intermediate in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfide (DMS). It has been identified in both laboratory^{1–5} and field studies.^{6–8} Although it is an important DMS oxidation secondary product, its reactions in the atmosphere have received little attention. DMS, emitted from phytoplankton in the oceans, is the major natural source of sulfur in the atmosphere. DMS accounts for 10–40% of the total sulfur emitted to the atmosphere, equivalent to 12–54 Tg S/year.^{9–11} It has been proposed that DMS could be a major source of sulfate aerosols over the oceans. In addition to the direct radiative impact of these aerosols, they may also have an impact on the number of available cloud condensation nuclei (CCN) which, in turn, can influence the albedo of clouds over the oceans. Thus, it has been postulated that the emission of DMS from the oceans may have a significant influence on the Earth's radiation budget and possibly interacts with climate change.¹²

The production of DMSO in the hydroxyl radical-initiated oxidation of DMS is thought to involve two steps: first, the addition of the OH radical to the sulfur atom of DMS to form a stable adduct, followed by the reaction of this adduct with molecular oxygen.^{4,13,14} Although different DMSO yields for this reaction have been published,^{4,5,14} all the studies confirm that DMSO formation is quite substantial. However, the absolute yield of DMSO under atmospheric conditions is still uncertain. It has been proposed that the reaction of DMS with BrO radicals could contribute to the fate of DMSO in the atmosphere, too.^{15–17} The reaction of OH with DMSO has been found to be very fast, so this removal process is likely to be the dominant atmospheric sink of DMSO. For instance, at room temperature and atmospheric pressure, the OH-initiated oxidation of DMSO is approximately 15 times faster than the reaction of OH with DMS: $k_{\text{DMSO}+\text{OH}} = 9.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁸ compared to $k_{\text{DMS}+\text{OH}} = 6.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁹ Several experimental studies have investigated the hydroxyl radical-initiated oxidation of DMSO. There is general agreement that the products observed in smog chamber studies are sulfur

dioxide (SO₂), dimethyl sulfone (DMSO₂, CH₃S(O)₂CH₃), methane sulfinic acid (MSIA, CH₃S(O)OH), methane sulfonic acid (MSA, CH₃S(O)₂OH), and methanesulfonyl peroxyxynitrate (MSPN, CH₃S(O)₂OONO₂).^{3,20} However, the reported product yields differ significantly depending on the experiment. Barnes et al.²⁰ observed significant amounts of SO₂ but lesser amounts of DMSO₂ by performing an FTIR study. Contrarily, Sørensen et al.³ reported production of SO₂ and DMSO₂ in almost equal amounts. They could not observe formation of MSIA and reported an upper limit for MSIA yield of 0.3%. In contrast, Urbanski et al.²¹ concluded that the CH₃ yield from the OH-initiated oxidation of DMSO was 0.98 ± 0.12 in the absence of O₂. Since, according to those authors, MSIA was the principal coproduct of methyl radical in the OH + DMSO reaction, a near-unity yield was also proposed for MSIA. All the experiments carried out so far for the DMSO + OH reaction propose the two following pathways in the absence of O₂:



Some important mechanistic information has also been published. Hynes and Wine¹⁸ found the rate coefficient for DMSO + OH reaction to be independent of the pressure (25–700 Torr); no isotope effect was measured by using the deuterated DMSO, and no evidence of reversible adduct formation was observed. Those findings are consistent with OH addition to DMSO to form an adduct that does not decompose back to reactants on the time scale of their observations and with the H-abstraction channel being of minor importance in the DMSO + OH reaction. The findings of Hynes and Wine were confirmed by Urbanski et al.²¹ who established that, if a stabilized CH₃S(O)-(OH)CH₃ adduct is formed, its lifetime toward decomposition is less than 10 μs at 20 Torr and 298 K. Their reported room-temperature rate coefficient for the OH + DMSO reaction is $(8.7 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The most recent studies have concentrated their interest on this reaction in MSIA formation.^{22,23} Arsene et al.²² studied the product formation in

[†] Part of the special issue "Donald G. Truhlar Festschrift".

Theoretical Study of DMSO and OH Reaction

both the absence and the presence of NO_x . They used a total pressure of 1000 mbar of synthetic air at 284 ± 2 K. The evolution of reactants and products were monitored in situ using FTIR spectroscopy. For MSIA and MSA detection, the ion chromatography (IC) analytical tool was employed. The measured yields of MSIA were very high (84–99%), although the same authors indicate that MSIA quantification was difficult and is only semiquantitative in their study. Stable secondary products in the system were very scarce: SO_2 , DMSO_2 , MSA, and MSPN accounted for only about 15% and 12% of sulfur in the presence and absence of NO_x , respectively. In addition, the formation of MSA is, according to Arsene et al.,²² clear evidence that this compound can also be formed via the addition channel of the OH radical-initiated oxidation of DMS. Kukui et al.²³ used a high-pressure turbulent flow reactor coupled to an ion molecule reaction mass spectrometer to study the reactions of OH radical with DMSO and MSIA at 298 K and 200 and 400 Torr of N_2 . These measurements seem to be the first direct detection of MSIA in the OH + DMSO gas-phase reaction, and the estimated yield of this compound was 0.9 ± 0.2 . The reaction rate constant reported by the authors is $(9.0 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, in very good agreement with previous experimental results. As for the reaction between MSIA and OH radical, they concluded that SO_2 is the major product of this oxidation process. Their results then indicate that the OH-addition route of the gas-phase atmospheric oxidation of DMS, which produces DMSO, would result in high yields of SO_2 , which is a precursor of H_2SO_4 . Another interesting conclusion of their work is that MSA, the other major end product of DMS oxidation, is not produced by gas-phase reactions involving MSIA, as have been suggested before.

To our knowledge, only two theoretical works on the reaction of DMSO with OH have been published.^{24,25} Wang and Zhang²⁴ reported ab initio studies on the stationary points involved in this reaction. Two addition complexes and three different saddle-point structures at the MP2/6-311G(d,p) level of theory were characterized. As had been experimentally suggested, they found an addition complex ($(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{OH}$ interaction) that could further undergo decomposition to form MSIA and CH_3 (R1). The other complex found ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{HO}$ interaction) was not linked to the abstraction channel (R2), although their connection was suggested. Finally, a third saddle point was characterized as corresponding to the $\text{S}_\text{N}2$ -type reaction leading to $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{SO}$ (R3). Their best estimation of the energetics corresponded to the G3/MP2/6-311G(d,p) level of theory. On the



other hand, Resende et al.²⁵ concentrated their efforts on the study of the role of adducts along the DMSO + OH path in the DMSO atmospheric oxidation. They found the same two addition complexes as Wang and Zhang²⁴ and a third one very similar to the $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{HO}$ structure but with the hydroxyl radical oxygen atom closer to one of the hydrogens in DMSO. The authors linked this nonsymmetric hydrogen-bonded complex with the unique saddle-point structure found for the abstraction channel (R2). In agreement with Wang and Zhang, the $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})(\text{OH})$ complex was connected with the CH_3 elimination saddle-point structure (R1). The final energetics was calculated at the CCSD(T)/cc-pVTZ//UMP2/6-31G(d) level. Also in agreement with previous results, the calculations of Resende et al.²⁵ give a lower free energy barrier for the elimination channel than for the abstraction pathway. A common free energy bottleneck estimated by simple collision theory was assigned by the authors to the formation of the two weakly

bound complexes. Within the framework of conventional transition-state theory and using the steady-state approximation for the two complexes, the authors calculated a global rate constant of $1.44 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K, slightly greater than the experimental upper limit.

The standard steady-state analysis carried out at the canonical ensemble by Resende et al.²⁵ presumes that the two weakly bound complexes have thermal distribution of states. This thermal distribution would only arise if the complexes suffer many collisions before reacting, that is, at the high-pressure regime. However, under experimental conditions, no indication of stabilized complex formation was found, or at least, most of the authors who carried out those experiments stress their doubts about the existence of a thermalized adduct corresponding to the addition–elimination channel. Herein, a kinetic study within the framework of variational transition-state theory of the OH-initiated oxidation of DMSO was carried out at the two limiting pressure regimes. At low pressure, the canonical unified statistical theory²⁶ was used to calculate the global rate constants, whereas at high enough pressure, the calculation of the canonical global rate constant was carried out within the steady-state approximation. The comparison of the two rate constant values will allow us to infer whether pressure effects might be important in the OH-initiated degradation of DMSO.

2. Method of Calculation

In this section, we will describe the technical details of the electronic structure and the dynamical calculations.

2.1. Electronic Structure Calculations. Geometry optimization, energies, and first and second energy derivatives for the three reactions were calculated by using two different electronic structure approaches: second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2)²⁷ and hybrid density functional theory (HDFT).^{28–31} At the HDFT level, three different hybrid functionals were tested: MPW1K³² (modified Perdew–Wang one-parameter model for kinetics), BB1K³³ (Becke88–Becke95 one-parameter model for kinetics), and MPWB1K³⁴ (modified Perdew and Wang 1991 exchange functional³⁵ and Becke’s 1995 meta correlation functional).³⁶ This last HDFT method is actually a hybrid meta DFT³⁷ (HMDFT), because it depends on kinetic energy density as well as the density and the gradient of the density. All these HDFT methods have been tested against kinetic databases. They have also shown a good compromise between cost and accuracy in describing heavy atom transfer reactions.³⁸ The HDFT results are compared to MP2 theory calculations, which have also been used in previous works to study the thermodynamics of this system.^{24,25} We used spin-projected MP2 energies (PMP2)³⁹ to correct for spin contamination effects, even though the value of $\langle S^2 \rangle$ was never higher than 0.82. Two different sets of basis functions have been employed: the 6-31+G(d,p) Pople basis set⁴⁰ and the MG3S basis set⁴¹ from Truhlar’s group. The MG3S basis set⁴¹ is identical to 6-311++G(2df,2p) for C, O, and H, except that, on hydrogen, diffuse functions have been removed. For the sulfur atom, this basis set stands for the 6-311+G(3d2f) Pople’s one. The most important factor in choosing the MG3S basis is that it includes tight d functions that seem to be a prerequisite for consistent accuracy on second-row atoms. The MG3S satisfies this criterion, because the exponent of the tightest d function for S is 2.6.⁴² Energies at all the stationary points were then recalculated at a higher level of theory, the multicoefficient Gaussian-3 method, in its version 3s (MCG3/3).^{43,44} This approach has been proven to represent a very good compromise of accuracy, cost, and ease of use for practical calculations in

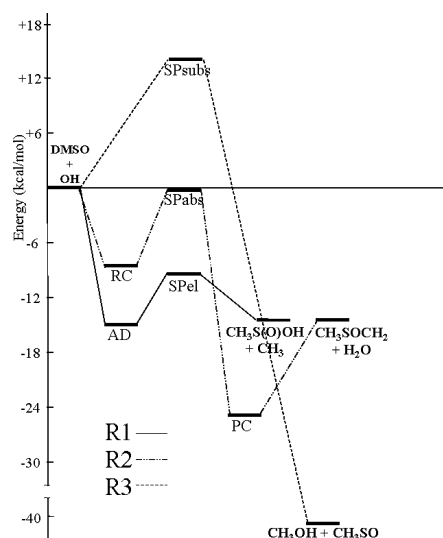


Figure 1. Classical potential energy diagram for the DMSO + OH reaction: three reaction channels are shown. Energies calculated at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level.

thermochemical kinetics. Core correlation effects are implicitly included in the parametrization. The main advantage of the MCG3 method, and, in general, of multicoefficient methods, is that they can be used to calculate potential energy surfaces (PESs), because the energy expression is a continuous function of the geometry because of the elimination of the high-level correction (HLC) term^{43,44} included in other methods. The nature of the stationary points has been determined by means of the analysis of the number of imaginary frequencies: NIMAG = 1 for saddle points, or NIMAG = 0 for minima. The different stationary points found correspond to the three reaction mechanisms mentioned in the Introduction section: an addition–elimination channel (R1), a H-abstraction channel (R2), and an S_N2 pathway (R3). The two mechanisms R1 and R2 were found to proceed via a complex in the entrance channel. In R1, an addition-type of complex (which will be called AD) is formed, and then, it is followed by the elimination of a methyl group to form MSIA. The methyl elimination takes place through a saddle-point structure (SP_{el}). In R2, a H-bonded-type of complex (which will be called RC) is formed first, followed in this case by the saddle-point structure of the H-abstraction process (SP_{abs}). Also, for the H-abstraction channel, a complex was found at the product side of the reaction (PC). In contrast, in the R3 channel, a unique stationary point was located corresponding to the nucleophilic-substitution saddle-point structure (SP_{subs}). A global description of the three degradation routes for the DMSO + OH reaction is depicted in Figure 1.

To ensure the connectivity between the stationary points found and for their use in the dynamical calculations, the minimum energy path (MEP)⁴⁵ in an isoinertial mass-weighted Cartesian coordinate system was calculated starting from each saddle-point geometry found (SP_{el}, SP_{abs}, and SP_{subs}), by following the Page–McIver algorithm⁴⁶ at the MPW1K/MG3S level of theory. A step size, δs , of 0.01 bohr (where s denotes the distance along the MEP in an isoinertial mass-scaled coordinate system with a scaling mass equal to 1 amu) was

used in all cases. The second derivative matrix was calculated at every two points on each MEP. For all the regions, the interpolated single-point energy correction (ISPE)⁴⁷ procedure was used for the variational transition-state calculations. The ISPE method is a dual-level direct dynamics scheme that uses a low-level (LL) MEP and corrects the energy by interpolating the energy differences at some points along the MEP between this low-level MEP and single-point energy calculations at a higher level (HL). In this work, we used the MPW1K/MG3S method as the LL and the MCG3/3 as the HL. Thus, in addition to the stationary points, we calculated the HL energy at several nonstationary points along the MEPs. Because of the change of the electronic calculation level, in general, the HL classical energy maximum structure (with energy V_{\max}) along the LL MEP will not coincide with the LL saddle-point structure. The normal-mode analysis along the MEP was performed in Cartesian coordinates, and the reoriented dividing surface (RODS)⁴⁸ algorithm was used to improve the generalized frequencies. For the addition and association regions (AD and RC formation, respectively), we built a distinguished reaction coordinate path (DCP) at the MPW1K/MG3S level. Since the MEP was not calculated for these regions, the use of the RODS algorithm⁴⁸ becomes necessary in order to obtain reliable generalized eigenvectors and frequencies along the DCP path. Geometry optimization and the Hessian matrix calculation for stationary points, as well as the DCPs, were carried out with the *Gaussian 03* package of programs.⁴⁹ All the single-point MCG3/3 multilevel energy calculations were performed with the *MultiLevel 4.0* code.⁵⁰ The *GaussRate 9.1* code,⁵¹ which is an interface linking *PolyRate 9.352* and *Gaussian 03*,⁴⁹ was used for calculating the LL information along the MEPs.

2.2. Dynamical Calculations. As indicated before, the reaction between DMSO and hydroxyl radical can proceed via three different pathways. They are therefore three competitive reactions. To obtain the global reaction rate constant at the low-pressure regime, we applied the competitive canonical unified statistical (CCUS) theory,⁵³ in which the global reaction rate constant, $k^{\text{CCUS}}(T)$, is given by

$$k^{\text{CCUS}}(T) = k_{R1}(T) + k_{R2}(T) + k_{R3}(T) \quad (1)$$

where $k_{R1}(T)$, $k_{R2}(T)$, and $k_{R3}(T)$ are the rate constants for the addition–elimination, abstraction, and S_N2 mechanisms, respectively. When several complexes are formed along a mechanism, there can be several bottlenecks in that pathway. Actually, there could be one at every region in each individual channel. This is the situation for channels R1 and R2. Then, the canonical unified statistical (CUS) theory²⁶ must be applied, and the corresponding rate constants for each channel will be given by

$$\frac{1}{k_{R1}(T)} = \frac{1}{k_{\text{add}}(T)} - \frac{1}{k_{\text{AD}}(T)} + \frac{1}{k_{\text{el}}(T)} \quad (2)$$

$$\frac{1}{k_{R2}(T)} = \frac{1}{k_{\text{ass}}(T)} - \frac{1}{k_{\text{RC}}(T)} + \frac{1}{k_{\text{abs}}(T)} - \frac{1}{k_{\text{PC}}(T)} + \frac{1}{k_{\text{diss}}(T)} \quad (3)$$

where $k_{\text{AD}}(T)$, $k_{\text{RC}}(T)$, and $k_{\text{PC}}(T)$ are the one-way flux rate constants evaluated at the complexes formed along the reactions paths. The $k_{\text{add}}(T)$, $k_{\text{el}}(T)$, $k_{\text{ass}}(T)$, $k_{\text{abs}}(T)$, and $k_{\text{diss}}(T)$ are the rate constants for the addition, elimination, association, abstraction, and dissociation regions, respectively, calculated at the corresponding bottlenecks. However, the dissociation region was not included in the final $k_{R2}(T)$ evaluation because of the high exothermicity of the channel: $k_{\text{PC}}(T)$ and $k_{\text{diss}}(T)$ take very high

Theoretical Study of DMSO and OH Reaction

values, and their contribution to the global R2 flux becomes irrelevant. Note that, despite the separation in different regions that we have done for each mechanism, according to the CUS theory²⁶ all the rate constants are calculated with the same reactants, DMSO and OH. The rate constant expression for channel R3, $k_{R3}(T)$, is given by the only bottleneck found along the pathway, which is the one corresponding to the saddle point of the reaction; then

$$k_{R3}(T) = k_{SPsub3}(T) \quad (4)$$

At the high-pressure regime, the global rate constant was calculated according to eq 5 where it is assumed that the AD complex of the R1 channel and the RC complex of the R2 channel present a thermal distribution of their corresponding energetic states.

$$k^{\text{High-P}}(T) = k_{R1}(T) + k_{R2}(T) + k_{R3}(T) \quad (5)$$

The steady-state approximation was then used for these two species in order to obtain the one-way flux rate constants for R1 and R2 (see eqs 6 and 7) channels

$$k_{R1}(T) = \frac{k_{\text{add}}(T)k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T)}{k_{\text{-add}}(T) + k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T)} \quad (6)$$

$$k_{R2}(T) = \frac{k_{\text{ass}}(T)k_{\text{abs}}^{\text{High-P}}(T)}{k_{\text{-ass}}(T) + k_{\text{abs}}^{\text{High-P}}(T)} \quad (7)$$

Note that $k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T)$ and $k_{\text{abs}}^{\text{High-P}}(T)$ refer to the elimination and abstraction rate constants, respectively, but with AD and RC complexes taken as reactants, in each case. $k_{\text{-add}}(T)$ and $k_{\text{-ass}}(T)$ refer to the inverse rate constants for the addition and association processes. $k_{\text{add}}(T)$ and $k_{\text{ass}}(T)$ are the same rate constants included in eqs 2 and 3, respectively. The $k_{R3}(T)$ rate constant is the same as in eq 4. All the rate constants were calculated by means of canonical variational transition-state (CVT) theory^{54–58} and corrected with the multidimensional small-curvature tunneling (SCT) coefficient^{59–62} when quantum effects on the nuclear motion were possible (i.e., when the reaction has a positive adiabatic ground-state potential energy barrier, V^{AG} , somewhere along the reaction path). The adiabatic potential energy includes classical potential energy and zero-point energy contributions. The CVT/SCT rate constant is defined as

$$k^{\text{CVT/SCT}}(T, s^*) = \kappa^{\text{SCT}}(T) \sigma \frac{k_{\text{B}} T}{h} \frac{Q^{\text{GT}}(T, s^*)}{Q^{\text{R}}(T)} \exp[-V(s^*)/k_{\text{B}} T] \quad (8)$$

where $\kappa^{\text{SCT}}(T)$ is the SCT transmission coefficient, s^* is the value of s at the free energy maximum along the reaction path (MEP or DCP) at temperature T , σ is the symmetry number, k_{B} is the Boltzmann's constant, h is the Planck's constant, $V(s^*)$ is the classical potential energy at s^* with the zero of energy at the overall classical energy of reactants, $Q^{\text{R}}(T)$ is the reactant partition function per unit volume (again with the zero of energy at the reactants), and $Q^{\text{GT}}(T, s^*)$ is the generalized transition-state partition function with the zero of energy at $V(s^*)$ and excluding the reaction coordinate. It should be noted that rotational symmetry numbers were removed for all partition functions, as they are included in σ . This symmetry number is calculated according to the following expression:⁶³

$$\sigma(s) = \frac{n\sigma^{\text{R}}}{\sigma^{\text{GT}}(s)} \quad (9)$$

where n stands for the number of kinetically equivalent transition states, σ^{R} is the usual rotational symmetry number for reactants (or the product of these symmetry numbers if there are two molecular reactants, as in our case), and $\sigma^{\text{GT}}(s)$ corresponds to the usual rotational symmetry number of the generalized transition state at s . In our applications, we assume $\sigma^{\text{GT}}(s)$ to be independent of s , and thus, $\sigma(s)$ becomes a constant σ . In all cases, the vibrational partition functions have been evaluated within the harmonic approximation.

The ISPE algorithm was used to compute a high-level (HL) rate constant for those regions with a saddle point. The ISPE method is based on a mapping function⁶⁴ to interpolate the information along the MEP (or DCP). For the association region (barrierless reaction; i.e., without saddlepoint), a three-point Lagrange interpolation was used. All rate constants were computed with the *PolyRate 9.3* code.⁵²

3. Results and Discussion

In this section, we will first present the electronic structure results of the stationary points found for the DMSO + OH reaction. After that, we will describe the reaction pathway and the kinetics results for each individual channel. Finally, the contribution of each channel to the global mechanism and the overall rate constant of the DMSO + OH reaction will be analyzed.

3.1. Stationary Points. In Table 1, a comparison of the energetics obtained at different levels of electronic structure theory for the addition–elimination, abstraction, and $S_{\text{N}}2$ channels is given. The figures in Table 1 for the addition–elimination channel indicate that MPW1K (the hybrid density functional finally selected as the low level in the electronic structure calculations of this study) tends to underestimate somewhat the stability of the AD complex when compared with the other hybrid functionals and also with PMP2 calculations. This is also the trend in the energetics at SP_{el} and in the classical potential energy for the R1 products. In any case, those energetic differences disappear when high-level corrections are introduced at the MCG3/3 level. As for the abstraction channel, the figures in Table 1 do not show any significant differences concerning RC stability using HDFT, MP2 theory, or at the MCG3/3 level, besides the fact that this entrance-channel complex was not found on the BB1K/MG3S PES. The MPW1K barrier at SP_{abs} is around 1 kcal/mol higher than that using the other two hybrid functionals, but 1 kcal/mol lower than the PMP2 result. MP2 theory clearly gives higher barriers. Those energetic differences significantly disappear at the MCG3/3 level. As for the classical potential energy for the abstraction products, one can also observe the good agreement at the MCG3/3 level, although the differences between HDFT and MP2 theories are 3–4 kcal/mol. Concerning the $S_{\text{N}}2$ channel, it is noticeable that MP2 gives very high barriers without spin contamination problems in that reaction pathway. Also, for the energetic results of this channel, the convergence at the MCG3/3 level is remarkable. By taking into account the energetic results presented in Table 1 for the DMSO + OH reaction and in order to carry out direct comparison with our previous study on the DMS + OH process,⁶⁵ the MCG3/3//MPW1K/MG3S level was finally selected as the electronic structure level of theory in this kinetic study of OH-initiated oxidation of DMSO. The optimized geometries of the minimum-energy and saddle-point structures calculated at the MPW1K/MG3S level are shown in Figure 2, while the potential energy diagram obtained at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level was already presented in Figure 1.

TABLE 1: Energies (in kcal/mol) of the Stationary Points for DMSO + OH Reaction^a

	reaction 1					reaction 2					reaction 3				
	V_{AD}	$(V_a^G)_{AD}$	V_{el}^{\ddagger}	$(V_a^G)_{el}^{\ddagger}$	ΔV_{el}	V_{RC}	$(V_a^G)_{RC}$	V_{abs}^{\ddagger}	$(V_a^G)_{abs}^{\ddagger}$	V_{PC}	$(V_a^G)_{PC}$	ΔV_{abs}	V_{subs}^{\ddagger}	$(V_a^G)_{subs}^{\ddagger}$	ΔV_{subs}
MPW1K/ MG3S	-10.85	-7.77	-4.89	-3.36	-11.96	-9.13	-7.27	+1.99	+0.96	-21.41	-20.46	-13.83	+20.51	+21.69	-38.70
BB1K/ MG3S	-12.43	-9.37	-6.15	-4.67	-12.51		+0.82	-0.20	-21.67	-20.70	-14.75	+18.27	+19.46	-41.17	
MPWB1K/ MG3S	-13.12	-10.04	-6.80	-5.33	-12.38	-9.58	-7.54	+0.22	-0.80	-22.39	-21.32	-14.57	+18.26	+19.45	-40.80
MP2/ 6-31+G(d,p)	-11.63	-10.02	-3.09	-1.48	-14.68	-9.75	-7.88	+5.02	+3.99	-25.02	-24.25	-14.95	+26.71	+28.18	-41.46
PMP2/ 6-31+G(d,p)	-14.77	-13.17	-6.53	-4.92	-14.77	-9.72	-7.85	+2.87	+1.83	-25.48	-24.71	-15.40	+18.80	+20.26	-42.87
MCG3/3// MPW1K	-16.45	-13.37	-9.85	-8.32	-15.02	-8.51	-6.65	-0.60	-1.62	-25.31	-24.35	-15.02	+14.56	+15.75	-40.94
MCG3/3// BB1K	-16.47	-13.41	-9.84	-8.36	-15.05			-0.48	-1.49	-25.26	-24.28	-16.97	+14.76	+15.95	-41.01
MCG3/3// MPWB1K	-16.42	-13.35	-9.78	-8.30	-15.01	-9.08	-7.03	-0.53	-1.54	-25.27	-24.20	-16.98	+14.72	+15.92	-40.97
MCG3/3// MP2	-16.05	-12.44	-10.27	-8.66	-14.64	-8.78	-6.91	-0.17	-1.19	-24.97	-24.20	-16.74	+14.43	+15.90	-41.63

^a V_x and $(V_a^G)_x$ are the classical potential energy and the adiabatic depth of stationary point x , respectively; V_{el}^{\ddagger} and $(V_a^G)_{el}^{\ddagger}$ are the classical potential energy barrier and the adiabatic potential energy barrier at SP_{el}, respectively; and ΔV_x is the classical potential energy for the x channel products. All energies are relative to reactants. Frequencies used in the calculations have been scaled. Scale factors for the different methods in parentheses: MPW1K/MG3S (0.9581),⁶⁷ BB1K/MG3S (0.9581),³³ MPWB1K/MG3S (0.9581),³⁴ MP2/6-31+G(d,p) (0.9661).⁶⁸

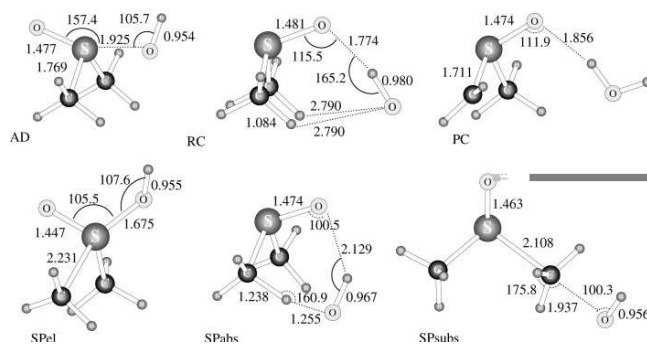


Figure 2. Geometrical representations of the complexes and main saddle points along the three pathways in the DMSO + OH reaction. Distances are given in angstroms and angles in degrees.

Complexes of DMSO with OH. Two types of entrance-channel complexes of DMSO with OH radical were found on the MPW1K/MG3S PES (see Figure 2). On one side, a 2-center–3-electron bond complex (AD) is formed because of the HO–S interaction. Note that the AD structure slightly deviates from the C_{2v} symmetry (HOSO dihedral angle of -23°). The other complex (RC) has C_{2v} symmetry and is bound between the oxygen atom of DMSO and the hydrogen atom of OH. The AD complex is stabilized by 16.45 kcal/mol with respect to reactants, while the RC structure is only stabilized by 8.51 kcal/mol, both in terms of classical potential energy at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level. The binding energies at 0 K (that is, including zero-point energy) of AD and RC are -13.4 and -6.7 kcal/mol, respectively (see Table 1). However, the O–H distance in RC is 1.774 Å, which indicates a relatively strong hydrogen bond. There are two other hydrogen bonds in this structure between the O atom in OH and the H atom in DMSO, but they are much weaker, as can be seen by the corresponding bond distances of 2.790 Å. In agreement with Whang and Zhang results²⁴ at the MP2/6-31G(d,p) level, but in contrast with Resende et al.²⁵ calculations at the UMP2/6-31G(d) level, we

did not locate a nonsymmetric hydrogen-bonded complex in the entrance channel. Moreover, we found that the H-abstraction saddle-point structure (SP_{abs}) was connected on the PES with the C_{2v} RC structure, being confirmed then as the entrance complex of the R2 channel at the MPW1K/MG3S level. Resende et al.²⁵ found a different SP_{abs} structure connected with their nonsymmetric entrance-channel complex, whereas Whang and Zhang²⁴ could not find a path connecting their RC and SP_{abs} structures. The differences between our H-abstraction pathway and that of Resende et al.²⁵ arise from the position of the abstracted H atom, which is alternated to the S atom in the MPW1K pathway calculated in this work, whereas it is eclipsed to the S atom in Resende's study.

On the other hand, the AD structure at the MPW1K/MG3S level was connected with SP_{el}, which assured that AD was the entrance complex preceding the CH₃ elimination process of the R1 channel, this time in agreement with the two previous theoretical studies using MP2 optimizations.^{24,25} In comparison with our previous results⁶⁵ at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level on the AD complex of the CH₃SCH₃ (DMS) + OH reaction, the S–OH interaction at the AD complex is stronger

TABLE 2: MPW1K/MG3S (low-level) and MCG3/3//MPW1K/MG3S (high-level) Energies (in kcal/mol) for the Different Regions Described in the DMSO + OH Reaction^a

	ΔV	ΔV_a^{G1}	V ($s = 0$)	V_a^{G1} ($s = 0$)	$s(V_{\max})$	V_{\max}	$V_a^{G1}(V_{\max})$	$s(V^{AG})$	V^{AG}
MPW1K/MG3S									
addition	-10.85	-7.77	-1.92	-1.95				+0.307	-1.81
elimination	-11.96	-13.06	-4.89	-3.34				-0.24	-3.27
association	-9.13	-7.27							
abstraction	-13.83	-14.57	+2.00	+0.98				+0.007	+0.98
dissociation	-21.41	-20.46							
S _N 2	-38.70	-36.49	+20.51	+21.70				-0.03	+21.71
MCG3/3//MPW1K/MG3S									
addition	-16.45	-13.37	-2.41	-2.44	0.02	-2.41	-2.43	-0.90	-2.16
elimination	-15.02	-16.13	-9.85	-8.32	+0.18	-9.82	-8.36	-0.07	-8.30
association	-8.51	-6.65							
abstraction	-15.02	-15.76	-0.60	-1.62	-0.12	-0.08	-0.85	-0.27	-0.29
dissociation	-25.31	-24.35							
S _N 2	-40.94	-38.73	+14.56	+15.75	+0.20	+15.18	+16.23	+0.18	+16.23

^a From left to right: classical potential energy and adiabatic energy of reaction for the region; classical potential energy and adiabatic energy at the MPW1K saddle point structure; s value at the classical potential energy maximum (on the HL surface); MCG3/3 classical barrier height and adiabatic energy at the classical potential energy maximum; s value at the adiabatic energy maximum; adiabatic energy barrier height. All energies relative to reactants (DMSO + OH). The s values are in bohr. Zero-point energies (MPW1K/MG3S) are scaled (scale factor = 0.9581).⁶⁷

in the present DMSO + OH system (binding energies at 0 K of -9.5 and -13.4 kcal/mol, respectively), and the S-O bond length is clearly shorter (3.331 vs 1.925 Å).

Saddle-Point Structures of the DMSO + OH Reaction. Three different saddle-point structures were characterized as corresponding to the three main channels in the DMSO + OH reaction. Moreover, a fourth saddle point was located in the addition pathway that leads to the AD complex. In contrast, the association process to form the RC complex was characterized by a continuous decrease of the classical and adiabatic potential energy, that is, it represents a downhill association reaction. The main three saddle-point structures are depicted in Figure 2 as SP_{el}, SP_{abs}, and SP_{subs}. The saddle point found in the addition process is characterized by a very small negative eigenvalue whose associated eigenvector involves the rotation of the OH radical in this region from a long-range OH-S interaction to the short-range HO-S interaction of the AD complex. The OH-S distance takes a value of 3.8 Å at the addition saddle-point structure while the HO-S distance is 3.5 Å. This result is in agreement with our calculations for the addition pathway of the DMS + OH reaction,⁶⁵ but none of the previous theoretical works on the DMSO + OH reaction explored the corresponding addition region. Energetically, this saddle point structure lies 2.44 kcal/mol below reactants at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level at 0 K (see Table 2). The SP_{el} structure connects the addition complex AD with the elimination products (MSIA, CH₃SOOH and CH₃). It is 8.32 kcal/mol below reactants at 0 K but 5.9 kcal/mol above the AD complex at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level. SP_{el} is characterized by a long bond distance between the S atom and the departing methyl group (0.462 Å larger than the corresponding bond in AD). Contrarily, the forming bond is only 0.25 Å shorter than the equilibrium distance of 1.925 Å in AD. SP_{abs} corresponds to the maximum classical potential energy structure along the abstraction pathway. This saddle point connects two complexes: the RC and the PC described previously. The product complex is stabilized by different hydrogen bonds between the forming CH₃SOCH₂ and H₂O products (see Figure 2). This is a difference with the previous theoretical works on this reaction^{24,25} where SP_{abs} had been directly linked along the H-abstraction pathway with the abstraction products. On the MCG3/3//MPW1K/MG3S PES explored in our study, PC is stabilized by 8.6 kcal/mol at 0 K with respect to the final

products. SP_{abs} is 0.98 kcal/mol above the reactants at the MPW1K level, but after the high-level energy correction, it lies 1.62 kcal/mol below the reactants (always at 0 K). This seems to be a rather surprising result, because there is no experimental evidence of the abstraction products in the DMSO + OH experimental measurements. Finally, SP_{subs} corresponds to the saddle-point structure of the reaction between DMSO and OH to form methanol and the CH₃SO radical. Neither a reactant nor a product complex were found along the substitution pathway, which means that SP_{subs} was directly linked with reactants on one side and with products on the other one. Despite its high exothermicity (more than 40 kcal/mol at 0 K), the adiabatic barrier (15.75 kcal/mol) is higher than for the other two channels. For this reason, the S_N2 channel will not significantly affect the global reaction constant of the DMSO + OH reaction.

3.2. Individual Reaction Channels. In this section, we will analyze the most relevant features of each individual channel: The main characteristics of the reaction pathway will be described for each channel, and the corresponding individual rate constants values will be given and discussed within the CUS formalism,²⁶ that is, considering that the supermolecules of the reacting system maintain the Boltzmann distribution of energetic states of the bimolecular reactants DMSO + OH along the reaction pathway. In Table 2, the most significant energetic results for all the regions identified in the DMSO + OH reaction pathways are given at the two levels of theory used: the MPW1K/MG3S for low-level and the MCG3/3//MPW1K/MG3S for high-level calculations. In Tables 3 and 4, the rate constants at the low-pressure limit are presented as a function of temperature for R1 and R2 channels, respectively.

MSIA Formation Channel (R1). As has already been mentioned, and was also found in two other previous theoretical works,^{24,25} the reaction channel that leads to MSIA formation and CH₃ elimination takes place through the formation of a complex in the entrance channel (denoted AD in this paper). In this way, two distinct regions can be distinguished along the R1 pathway: an addition process from reactants to AD and the elimination region from AD to the final elimination products.

As indicated above, a saddle-point structure was located in the addition pathway, but because of the low value of the imaginary frequency associated to the transition vector, the calculation of the MEP in this region presented several numerical

TABLE 3: Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) for R1 Channel Computed at the MCG3/3/MPW1K/MG3S Level of Theory at Low-Pressure Limit

T (K)	addition		elimination		R1 rate constant
	$k^{\text{TST}}(T)$	$k^{\text{CVT}}(T)$	$k^{\text{TST}}(T)$	$k^{\text{CVT}}(T)$	$k^{\text{CUS}}(T)$
200.00	2.87×10^{-10}	9.81×10^{-11}	2.80×10^{-04}	2.10×10^{-04}	9.81×10^{-11}
225.00	1.63×10^{-10}	5.52×10^{-11}	2.66×10^{-05}	2.00×10^{-05}	5.52×10^{-11}
250.00	1.06×10^{-10}	3.55×10^{-11}	4.10×10^{-06}	3.10×10^{-06}	3.55×10^{-11}
298.15	6.01×10^{-11}	1.95×10^{-11}	2.82×10^{-07}	2.12×10^{-07}	1.95×10^{-11}
325.00	4.83×10^{-11}	1.54×10^{-11}	9.13×10^{-08}	6.84×10^{-08}	1.54×10^{-11}
350.00	4.12×10^{-11}	1.30×10^{-11}	3.78×10^{-08}	2.82×10^{-08}	1.30×10^{-11}
375.00	3.63×10^{-11}	1.12×10^{-11}	1.78×10^{-08}	1.32×10^{-08}	1.12×10^{-11}
400.00	3.29×10^{-11}	1.00×10^{-11}	9.26×10^{-09}	6.81×10^{-09}	9.99×10^{-12}
450.00	2.85×10^{-11}	8.46×10^{-12}	3.21×10^{-09}	2.32×10^{-09}	8.43×10^{-12}
500.00	2.61×10^{-11}	7.56×10^{-12}	1.41×10^{-09}	1.00×10^{-09}	7.50×10^{-12}

TABLE 4: Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) for R2 Channel Computed at the MCG3/3/MPW1K/MG3S Level of Theory at Low-Pressure Limit

T (K)	association	abstraction		R2 rate constant
	$k^{\text{CVT}}(T)$	$k^{\text{TST}}(T)$	$k^{\text{CVT}}(T)$	$k^{\text{CUS}}(T)$
200.00	3.06×10^{-08}	1.66×10^{-11}	6.23×10^{-13}	6.23×10^{-13}
225.00	1.20×10^{-08}	9.42×10^{-12}	5.78×10^{-13}	5.78×10^{-13}
250.00	5.83×10^{-09}	6.04×10^{-12}	5.50×10^{-13}	5.50×10^{-13}
298.15	2.16×10^{-09}	3.25×10^{-12}	5.02×10^{-13}	5.02×10^{-13}
325.00	1.45×10^{-09}	2.53×10^{-12}	4.82×10^{-13}	4.82×10^{-13}
350.00	1.07×10^{-09}	2.09×10^{-12}	4.71×10^{-13}	4.71×10^{-13}
375.00	8.31×10^{-10}	1.79×10^{-12}	4.65×10^{-13}	4.65×10^{-13}
400.00	6.38×10^{-10}	1.58×10^{-12}	4.63×10^{-13}	4.63×10^{-13}
450.00	4.21×10^{-10}	1.31×10^{-12}	4.69×10^{-13}	4.68×10^{-13}
500.00	3.10×10^{-10}	1.16×10^{-12}	4.85×10^{-13}	4.84×10^{-13}

problems at some points, and then, we decided to construct a DCP instead. It is important to point out that the existence or not of this saddle point in this region is not kinetically relevant. As will be shown later on, the dynamical bottleneck (under the variational transition-state formalism) of the addition process is due to entropic effects. The selected reaction coordinate was the internuclear distance between the S atom in the DMSO and the O atom of the hydroxyl radical. Along this path, the MCG3/3 classical barrier is negative (-2.41 kcal/mol). Since the MEP was not calculated for this region, the RODS algorithm⁴⁸ was essential to obtain reliable generalized eigenvectors and frequencies within the harmonic approximation along the DCP path. However, we found that the directly calculated frequencies of the lowest real frequency modes were not stable or not accurate enough along the reaction path, and this could cause problems in evaluating the zero-point energies and partition functions. On the other hand, the analysis of the generalized eigenvectors associated to the lowest frequencies, revealed that they correspond to rotations of the OH radical, but very coupled with bending movements in the DMSO molecule, rather than corresponding to pure internal rotations of the OH radical. For this reason, a hindered partition function could not be used to improve the harmonic approximation on those modes. To ameliorate this problem, we used the IVTSTO-for-frequencies scheme⁶⁶ to evaluate the two lowest generalized frequencies along the addition pathway. This scheme is an interpolating procedure which only uses the frequency values at three stationary points (reactants or reactant complex, saddle point, and products or product complex) to describe the evolution of zero-point energy effects along the DCP. After correction for zero-point energies, the adiabatic barrier at the MCG3/3 level is -2.16 kcal/mol, and it is located somewhat closer to the reactants than the saddle point.

In the elimination region, the MEP could be calculated from SP_{el} to AD on one side of the path and to the elimination products ($\text{MSIA} + \text{CH}_3$) on the other side. The classical barrier

at the MCG3/3 level is -9.82 kcal/mol, and the adiabatic barrier -8.30 kcal/mol. These lower barriers in comparison with the ones at the addition region are the first indication that methyl elimination will be much faster than addition.

When temperature and entropic effects were included along the reaction pathway, the free energy profile was calculated at the different temperatures as a function of s . In Figure 3, the free energy profile at 298.15 K for the complete R1 pathway is presented. The difference between the free energy maxima at the addition and the elimination regions is around 5 kcal/mol. Note that in the addition region there are in fact two free energy maxima separated by a shallow free energy minimum. We mentioned above that, at the addition saddle-point region, the OH fragment is rotating and changing the long-range OH-S interaction with the DMSO fragment by the short-range HO-S interaction. In this range of the reaction pathway, where both interactions are rather loose, several generalized frequencies show a minimum, their entropic contribution to the free energy increases, and consequently, the total free energy in this zone diminishes. The energy difference between the addition and elimination activation free energies could justify that, once the AD complex is formed, it rapidly decomposes by elimination of a methyl group, instead of getting trapped into the AD well and being stabilized by collisions. In fact, there is no experimental evidence of the existence of the AD complex. Urbanski et al.²¹ explained that, under the experimental conditions used (at 20 Torr and 298 K), the CH_3 appearance rate was limited by the OH + DMSO addition reaction and not adduct decomposition, and from their measurements, an estimation of the true adduct lifetime would be significantly less than 10 μs . Kukui et al.²³ also analyzed (at 200 and 400 Torr and at 298 K) the possibility of a complex formation followed by its

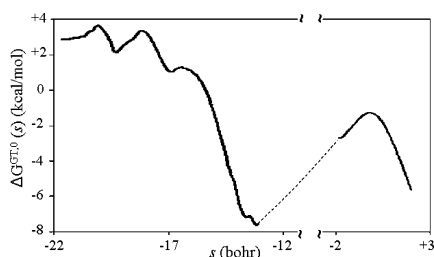


Figure 3. Generalized Gibbs free energy profile at 298.15 K for R1 channel at the MCG3/3/MPW1K/MG3S level. The solid line stands for the calculated pathway, while the dotted line corresponds to the interval of s not calculated. The s values along the addition DCP pathway were calculated with reference to the elimination saddle point ($s = 0$). Note that at $s = -17$ bohr, the HO-S and OH-S distances are 3.3 Å and 2.4 Å, respectively.

Theoretical Study of DMSO and OH Reaction

reaction with OH and with O₂. No signals of those two reactions were observed. However, Kukui et al.²³ stated that the formation of a short-lived stabilized complex could not be excluded. In any case, the AD stabilization in the DMSO + OH reaction would be less important than for the adduct in the DMS + OH reaction. These results are confirmed in our work: The decomposition adiabatic barrier calculated from the AD minimum to give the elimination products is of only 6.6 kcal/mol compared with the same barrier for the adduct in the DMS + OH reaction of 22 kcal/mol.⁶⁵

In Table 3, the rate constants at each region (addition and elimination) are given as a function of temperature with respect to DMSO + OH as reactants. The symmetry number for the addition process is 1, while it is 2 for the elimination region because of the existence of two different, but kinetically equivalent, elimination transition states. Note that σ^R and σ^{GT} are equal to 1 in both cases. All those rate constants are calculated within the TST and CVT formalism, but no tunneling corrections were needed, because in both regions, the adiabatic barrier is negative. In the calculation of the CVT addition rate constant, only the highest generalized activation free energy value was considered. The overall R1 rate constants calculated in accordance with CUS theory²⁶ (as described in eq 2) are also given. The term corresponding to the contribution of the reactive flux at the reactant complex AD is considered negligible, because $k_{AD}(T)$ is much bigger than the addition and elimination rate constants at all temperatures considered.

From the figures in Table 3, it can be observed that both sets of rate constants show some variational effect and a negative temperature dependence. The comparison between the addition and elimination rate constants show clearly that the addition is the dynamical bottleneck of the R1 channel at the whole range of temperatures: Once the complex is formed, it dissociates very easily to form the corresponding products.

Abstraction Channel (R2). No experimental studies have been performed to specifically study the abstraction channel in the DMSO + OH reaction. Urbanski et al.²¹ indicated that the unit yield of methyl in their study was consistent with the findings of Hynes and Wine¹⁸ who did not observe a kinetic isotope effect when using deuterated DMSO, and both experiments were showing that the DMSO + OH reaction does not proceed by H-abstraction to any significant extent. Also, Arsene et al.²² considered this channel to be of minor significance, since there was no indication for primary formation of SO₂. In our theoretical calculations, the R2 mechanism was found to proceed via a complex in the entrance channel (RC), a saddle-point structure (SP_{abs}), and another complex at the product side (PC). The connection between SP_{abs}, RC, and PC had not been proven before. We already mentioned that Whang and Zhang²⁴ did not ensure the connection between RC and SP_{abs} and that Resende et al.²⁵ explored a different H-abstraction pathway. Three distinct regions can be distinguished then along the R2 channel: an association region from reactants to RC, the abstraction region from RC to PC, and a dissociation region from PC to the final abstraction products. The same stationary points along the H-abstraction pathway were found for the DMS + OH reaction.⁶⁵

The association process to form RC is a downhill reaction without a saddle point, so we constructed a DCP path using the O–H internuclear distance between the O atom in DMSO and the hydrogen atom in OH as the reaction coordinate, while the other degrees of freedom were allowed to relax. Only when the free energy is evaluated along the DCP does a maximum

J. Phys. Chem. A, Vol. 110, No. 2, 2006 805

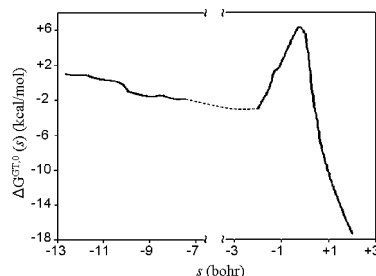


Figure 4. Generalized Gibbs free energy profile at 298.15 K for R2 channel at the MCG3/3//MPW1K/MG3S level. The solid line stands for the calculated pathway, while the dotted line corresponds to the interval of s not calculated. The s values along the association DCP pathway were calculated with reference to the abstraction saddle point ($s = 0$).

appear, so that the variational transition-state rate constant can be calculated for this association.

In the abstraction region, the MEP could be calculated from SP_{abs} down to RC on the reactant side of the path and down to PC on the product side. The classical barrier at the MCG3 level is slightly negative: -0.08 kcal/mol. When the harmonic generalized frequencies along the MEP were analyzed, we detected that the lowest real one was unstable (became imaginary) in several regions along the MEP at the product side. The analysis of the generalized eigenvector associated to this lowest frequency revealed that it did not correspond to an internal rotation of the OH radical. For this reason, a hindered partition function could not be used to improve the harmonic approximation on that mode. We then decided that the more physical description for the evolution of this frequency along the reaction pathway would result from the three-point interpolation IVTST0-for-frequencies scheme⁶⁶ described in the previous section. In this way, an adiabatic energy profile could be constructed that presents an adiabatic barrier of -0.29 kcal/mol. This result indicates that at 0 K the H-abstraction process would not really be impeded, although the adiabatic barriers encountered for the addition and elimination bottlenecks of the R1 channel are still more negative.

When the partition functions were obtained along the reaction pathway, the free energy profile was calculated at the different temperatures as a function of s . In Figure 4, the free energy profile at 298.15 K for the complete R2 pathway is depicted. We can see from this figure that the dynamical bottleneck of the R2 channel is located at the H-abstraction region. The high generalized activation free energy at the H-abstraction transition state is due to entropic constraints imposed for such tight structure.

In Table 4, the rate constants at each region (association and abstraction) are given as a function of temperature with respect to DMSO + OH as reactants. Recall that the dissociation region was not considered in the rate constant calculation. The symmetry number for the association process is 1, while it is 2 for the abstraction region because of the existence of two different, but kinetically equivalent, abstraction transition states. Note that σ^R and σ^{GT} are 1 in both cases. The association rate constants could only be calculated within the CVT formalism, because it is a process without a saddle point, while for the abstraction process, the TST and CVT rate constants were calculated. No tunneling corrections were needed, because in both regions, the adiabatic barrier is negative.

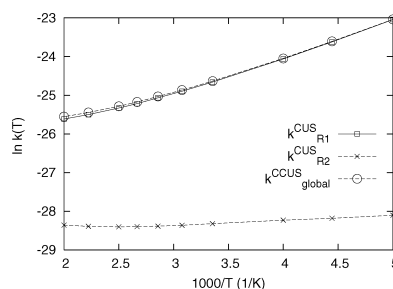
TABLE 5: Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the DMSO + OH Reaction Computed at the MCG3/3//MPWIK/MG3S Level of Theory at Low-Pressure Limit

T (K)	$k_{R1}(T)$	$k_{R2}(T)$	$k_{R3}(T)$	$k^{\text{CCUS}}(T)$
200.00	9.81×10^{-11}	6.23×10^{-13}	7.65×10^{-27}	9.87×10^{-11}
225.00	5.52×10^{-11}	5.78×10^{-13}	1.69×10^{-26}	5.58×10^{-11}
250.00	3.55×10^{-11}	5.50×10^{-13}	9.11×10^{-26}	3.60×10^{-11}
298.15	1.95×10^{-11}	5.02×10^{-13}	5.95×10^{-24}	2.00×10^{-11}
325.00	1.54×10^{-11}	4.82×10^{-13}	4.60×10^{-23}	1.59×10^{-11}
350.00	1.30×10^{-11}	4.71×10^{-13}	2.47×10^{-22}	1.35×10^{-11}
375.00	1.12×10^{-11}	4.65×10^{-13}	1.09×10^{-21}	1.17×10^{-11}
400.00	9.99×10^{-12}	4.63×10^{-13}	4.12×10^{-21}	1.04×10^{-11}
450.00	8.43×10^{-12}	4.68×10^{-13}	3.96×10^{-20}	8.90×10^{-12}
500.00	7.50×10^{-12}	4.84×10^{-13}	2.54×10^{-19}	7.99×10^{-12}

It must be remarked that the association rate constant values presented in Table 4 might be somewhat overestimated in the range from 200 to 350 K, because the free energy maximum could not be located in the calculated association reaction pathway. In any case, the comparison between the association and abstraction rate constants show clearly that the abstraction is the dynamical bottleneck of the R2 channel. Concerning the abstraction rate constant, a significant variational effect is observed. In accordance with the abstraction rate constant contribution, the R2 rate constant presents a slightly negative temperature dependence that begins to invert above 450 K.

Methanol Formation Channel (R3). As indicated before, the reaction pathway of the R3 channel presents only one region corresponding to the substitution region like in the DMS + OH reaction.⁶⁵ This way, the MEP was constructed from SP_{subs} down to reactants and products, as no complexes were found either in the entrance or in the exit channels. The classical barrier at the MCG3/3 level and the adiabatic barrier are 15.8 and 16.3 kcal/mol, respectively. The free energy barrier at 298.15 K is 22.3 kcal/mol, clearly higher than for the other two channels. The symmetry number used in the rate constant calculation is 2, because there are two kinetically equivalent transition states. As expected, because of the high classical potential energy barrier, the variational effects are small in this process, but tunneling effects cannot be obviated. At 298.15 K, for instance, the $k^{\text{TST}} = 6.17 \times 10^{-25}$, while the $k^{\text{CVT}} = 6.01 \times 10^{-25}$, and $k^{\text{CVT/SCT}} = 2.65 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These rate constant values confirm that the R3 channel is not kinetically relevant in the degradation process of DMSO + OH.

3.3. Overall DMSO + OH Rate Constant. Once we calculated the rate constants for each one of the three possible pathways identified for the DMSO + OH reaction, they were combined as competitive mechanisms following the CCUS theory expressed in eq 1. The results are shown in Table 5. These final figures at the low-pressure regime verify that the addition-elimination channel (and, specifically, the addition process that leads to the AD adduct) is the dominant channel in the global degradation mechanism of DMSO by OH. The branching ratios at 298.15 K are the following: 97.5% for the addition-elimination, 2.5% for the abstraction, and 0 for the $\text{S}_{\text{N}}2$ process. These results are in agreement with experimental measurements, although we might be seeing a more important contribution of the abstraction channel. In addition, as the R1 rate constant diminishes when temperature is increased more rapidly than the R2 rate constant, the abstraction branching ratio increases at higher temperatures (for instance, its value at 500 K is already 6.1%). In Figure 5, the Arrhenius plots for the R1, R2, and global rate constants are shown. In comparison with the experimental values for the overall rate constant (only carried out at 298 K), which range from $(5.9 \pm 1.5) \times 10^{-11}$ to $(9 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, our calculated value of $2.00 \times$

**Figure 5.** Arrhenius plot for the addition-elimination (R1), abstraction (R2), and global rate constants of the DMSO + OH reaction at the low-pressure regime.**TABLE 6:** Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the DMSO + OH Reaction Computed at the MCG3/3//MPWIK/MG3S Level of Theory at High-Pressure Limit

T (K)	$k_{R1}(T)$	$k_{R2}(T)$	$k_{R3}(T)$	$k^{\text{High-P}}(T)$
200.00	9.81×10^{-11}	6.09×10^{-11}	7.65×10^{-27}	1.59×10^{-10}
225.00	5.52×10^{-11}	2.10×10^{-11}	1.69×10^{-26}	7.61×10^{-11}
250.00	3.55×10^{-11}	9.70×10^{-12}	9.11×10^{-26}	4.52×10^{-11}
298.15	1.95×10^{-11}	3.56×10^{-12}	5.95×10^{-24}	2.31×10^{-11}
325.00	1.54×10^{-11}	2.42×10^{-12}	4.60×10^{-23}	1.79×10^{-11}
350.00	1.30×10^{-11}	1.82×10^{-12}	2.47×10^{-22}	1.48×10^{-11}
375.00	1.12×10^{-11}	1.44×10^{-12}	1.09×10^{-21}	1.27×10^{-11}
400.00	1.00×10^{-11}	1.19×10^{-12}	4.12×10^{-21}	1.12×10^{-11}
450.00	8.43×10^{-12}	7.58×10^{-12}	3.96×10^{-20}	9.19×10^{-12}
500.00	7.51×10^{-12}	6.31×10^{-13}	2.54×10^{-19}	8.14×10^{-12}

$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ may seem somewhat low. It has to be taken into account, though, that a difference of only 1 kcal/mol (amount that is often considered the limit of chemical accuracy) in the free energy values already represents a factor of 3 in the rate constant (compare, for example, the TST and CVT rate constants at 298.15 K for the addition process in Table 3, which present such a difference in their corresponding generalized activation Gibbs free energies). In addition, as it was not clear experimentally whether the AD adduct is really a stabilized intermediate in the DMSO + OH reaction, and also because the only previous calculated rate constants for this process had been obtained by assuming the equilibration of the entrance-channel complexes, we decided to recalculate the overall rate constants simulating a high enough pressure regime. In this calculation, it was considered that the reacting supermolecules acquire the Boltzmann distribution of energetic states of each complex found along the reaction pathway. The one-way flux rate constants of R1 and R2 channels were calculated according to eqs 6 and 7, where the steady-state approximation was used and AD and RC were taken as short-lived thermalized complexes. The final results for the overall rate constant as a function of temperature are shown in Table 6. The overall high-pressure rate constant values are very similar to the corresponding values within the CCUS formulation (see Table 5). This result would be in agreement with the experimental studies where no pressure dependence of the rate constant was detected. In fact, the calculated high-pressure rate constants are slightly greater than the low-pressure ones. This difference does not come, though, from the R1 rate constants but from the R2 channel. The $k_{\text{abs}}^{\text{High-P}}(T)$ (in eq 7) takes bigger values than $k_{\text{abs}}(T)$ (in eq 3), although the energy barrier is higher in the first case, because the high-pressure rate constant is corrected by a tunneling transmission factor greater than 1, whereas there is no tunneling at the abstraction bottleneck in the low-pressure

limit. In comparison with the result of Resende et al.²⁵ at 298 K for the high-pressure global rate constant ($1.44 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$), our calculated value of $2.31 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is nearly 1 order of magnitude lower. However, it can be observed from the figures in Table 6 that the overall rate constant increases very rapidly with decreasing temperature. At 200 K, for instance, its value is already $1.59 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4. Conclusions

In this study, the overall rate constant for the DMSO + OH reaction was calculated within the framework of variational transition-state theory, including tunneling corrections when needed. In agreement with previous experimental and theoretical studies, three distinct reaction channels were characterized: an addition–elimination channel (R1) that leads to MSIA formation and CH_3 elimination, an abstraction channel (R2) that leads to CH_3SOCH_2 formation, and an $\text{S}_{\text{N}}2$ -type channel (R3) that leads to methanol formation. The $\text{S}_{\text{N}}2$ -type pathway presents a very high free energy barrier and is not kinetically competitive. The addition–elimination channel is the most kinetically relevant. Along this pathway, two regions can be distinguished: the addition region where an entrance-channel adduct (AD) is formed, stabilized by a 2-center–3-electron HO–S interaction, and an elimination region that leads to the elimination products via a saddle point. Both processes take place with negative adiabatic barriers, but entropic effects make the addition step the determinant bottleneck of the R1 channel. The abstraction channel takes place via an entrance channel complex (RC) stabilized by a dipole–dipole OH–OS interaction followed by a H-abstraction saddle point. Entropic constraints make the abstraction transition state the determinant bottleneck of the R2 channel. The rate constants for each individual kinetic channel were calculated with the use of CUS theory that computes the one-way flux along a particular pathway in the low-pressure limit. The global rate constant was obtained with the CCUS formalism that takes into account competitive kinetic channels in the evaluation of the global flux. The overall rate constant at 298.15 K is $2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and it is determined by the free energy barrier in the formation of the AD adduct. Our main point here is that this AD free energy barrier, in the temperature range analyzed in our study, corresponds to the inner transition state of the adduct formation, because it is located in that region where chemical interactions are of similar, or somewhat greater, strength than the long-range interactions. This bottleneck is completely different than the one associated with the formation of the RC complex and cannot be calculated with long-range expressions based on collisional models as has been previously done. The abstraction channel is not competitive at 298.15 K, but its branching ratio increases with temperature. Calculations carried out using a high-pressure formulation gave the same results for the overall rate constants as a function of temperature, in good agreement with experimental data, which had not shown pressure dependence of the DMSO degradation reaction by OH.

Acknowledgment. We are grateful for financial support from the Spanish “Ministerio de Ciencia y Tecnología” and the “Fondo Europeo de Desarrollo Regional” through project no. BQU2002-00301 and the use of the computational facilities of the CESCO. We would like to acknowledge Prof. K. V. Mikkelsen and Dr. A. Gross from University of Copenhagen for nice discussion and ideas. N.G.-G. also acknowledges the “Generalitat de Catalunya” for the FI Grant.

References and Notes

- (1) Barnes, I.; Becker, K. H.; Patroescu, I. *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 2389.
- (2) Barnes, I.; Becker, K. H.; Patroescu, I. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 1805.
- (3) Sørensen, S. S.; Falbe-Hansen, H.; Mangoni, M.; Hjorth, J.; Jensen, N. R. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*, 299.
- (4) Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5463.
- (5) Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Mocanu, R. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3769.
- (6) Bandy, A.; Thornton, D.; Blomquist, B.; Chen, S.; Wade, T.; Ianni, J.; Mitchell, G.; Nadler, W. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 741.
- (7) Berresheim, H.; Huey, J.; Thorn, R.; Eisele, F.; Tanner, D.; Jefferson, A. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 1629.
- (8) Sciare, J.; Baboukas, E.; Hancy, R.; Mihalopoulos, N.; Nguyen, B. *J. Atmos. Chem.* **1998**, *30*, 229.
- (9) Andreae, M. *Marine Chem.* **1990**, *30*, 1.
- (10) Spiro, P.; Jacob, D.; Logan, J. *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 6023.
- (11) Bates, T. S.; Lamb, B. K.; Guenther, A.; Dignon, J.; Stoiber, R. E. *J. Atmos. Chem.* **1992**, *14*, 315.
- (12) Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andreae, M. O.; Warren, S. G. *Nature (London)* **1987**, *326*, 655.
- (13) Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Mocanu, R. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3769.
- (14) Turnipseed, A. A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14703.
- (15) Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K.; Overath, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 579.
- (16) Toumi, R. *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 117.
- (17) Ingham, T.; Bauer, D.; Sander, R.; Crutzen, P.; Crowley, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7199.
- (18) Hynes, A.; Wine, P. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*, 23.
- (19) Williams, M. B.; Campuzano-Jost, P.; Bauer, D.; Hynes, A. *J. Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 61.
- (20) Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K.; Martin, D. *Biogenic Sulfur in the Environment*; Saltzman, E. S., Cooper, W. J., Eds.; ACS Symposium Series 393; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; pp 476–488.
- (21) Urbanski, S.; Stickel, R.; Wine, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10522.
- (22) Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K.; Schneider, W.; Wallington, T.; Mihalopoulos, N.; Patroescu-Klotz, I. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5155.
- (23) Kukui, A.; Borissenko, D.; Laverdet, G.; Bras, G. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5732.
- (24) Wang, L.; Zhang, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 490.
- (25) Resende, S. M.; de Bona, J. C.; de Souza, P. *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 283.
- (26) Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.
- (27) Möller, C. M.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (28) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (29) Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274.
- (30) Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2884.
- (31) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- (32) Lynch, J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4812.
- (33) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
- (34) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
- (35) Perdew, J. P. *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P., Eschig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, 1991; p 11.
- (36) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- (37) Perdew, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1665.
- (38) Zhao, Y.; González-García, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012.
- (39) Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3075.
- (40) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- (41) Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
- (42) Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6111.
- (43) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 842.
- (44) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3898.
- (45) Truhlar, D. G.; Kupperman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1840.
- (46) Page, M.; Melver, J. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922.
- (47) Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1140.
- (48) Villà, J.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 317.
- (49) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.;

808 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110, No. 2, 2006

González-García et al.

- Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; GomPERTS, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (50) Zhao, Y.; Rodgers, J. M.; Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Pu, J.; Chuang, Y.-Y.; Truhlar, D. G. *Multilevel*, v. 4.0/G03; University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2004; <http://comp.chem.umn.edu/multilevel>.
- (51) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Coitiño, E. L. C.; Truhlar, D. G. *GaussRate 9.1*; University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2003; <http://comp.chem.umn.edu/gaussrate>.
- (52) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Villà, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Melissas, V. S.; Lynch, B. L.; Rossi, I.; Coitiño, E. L. C.; Fernández-Ramos, A.; Pu, J.; Albu, T. V.; Steckler, R.; Garret, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *PolyRate 9.3*; University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2004; <http://comp.chem.umn.edu/polyrate>.
- (53) Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 860.
- (54) Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1593.
- (55) Garrett, B. C.; Truhlar, D. G.; Grev, R. S.; Magnusson, A. W. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1730.
- (56) Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1380.
- (57) Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1985; p 65.
- (58) Fernández-Ramos, A.; Miller, J. A.; Klippenstein, S. J.; Truhlar, D. G., *Comprehensive Chemical Kinetics*; Elsevier, to be published.
- (59) Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D. H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.
- (60) Lu, D. H.; Truong, T. N.; Melissas, V.; Lynch, G. C.; Liu, Y. P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Laurderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
- (61) Truhlar, D. G.; Gordon, M. S. *Science* **1990**, *249*, 491.
- (62) Truong, T. N.; Lu, D. H.; Lynch, G. C.; Liu, Y. P.; Melissas, V.; Stewart, J. J. P.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; González-Lafont, A.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *75*, 143.
- (63) Pechukas, P. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1516.
- (64) Corchado, J. C.; Coitiño, E. L. C.; Chuang, Y. Y.; Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2424.
- (65) González-García, N.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 569.
- (66) Hu, W.; Liu, Y.; Truhlar, D. *Faraday Trans. Chem. Soc.* **1994**, *90*, 1715.
- (67) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
- (68) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.

Article III

Núria González-García, Jingzhi Pu, Àngels González-Lafont, José M. Lluch and Donald G. Truhlar. Searching for Saddle Point by Using the Nudged Elastic Band Method: An Implementation for Gas-Phase Systems, *J. Chem. Theory Comput.* 2, 895-904, **2006**

JCTC

Journal of Chemical Theory and Computation

Searching for Saddle Points by Using the Nudged Elastic Band Method: An Implementation for Gas-Phase Systems

Núria González-García,^{†‡} Jingzhi Pu,[†] Àngels González-Lafont,[‡] José M. Lluch,[‡] and Donald G. Truhlar^{*†}

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain, and Department of Chemistry and Supercomputing Institute, University of Minnesota, 207 Pleasant Street Southeast, Minneapolis, Minnesota 55455-0431

Received January 27, 2006

Abstract: A new implementation of the Nudged Elastic Band (NEB) optimization method is presented. This approach uses a global procedure that yields the whole reaction path, and thus it provides an alternative to the sequential optimization of the transition state and consequent calculation of the minimum energy path. Furthermore the algorithm is very useful when one is not sure if a saddle point exists, because it can be used to eliminate the possibility of a saddle point when one does not exist. Three different versions of the NEB algorithm have been implemented. The influences of various parameters and methodological choices on the performance of the method have been studied, and the quality of the results is assessed by comparison with the saddle point and minimum energy path calculations sequential method. Recommendations are made for algorithmic choices and default parameters.

1. Introduction

Characterization of the potential energy surface (PES) is a key step in the study of any reaction. In most cases, all detailed information about the PES is obtained from electronic structure calculations.^{1,2} The steps that are usually followed to characterize a PES are, first, locating the minima and saddle points on the PES and, second, calculating the reaction paths connecting those stationary points.^{3–6} Finding the saddle points (SPs) can be especially difficult for large systems, even in the gas phase. In many cases the decisive factor in this search is to start with a good guess, which can be obtained by many different procedures such as by analogy to previously studied systems, by finding the maximum-energy structure along an approximate reaction coordinate, by performing partial optimizations, or by carrying out a full optimization at a lower level of theory where one can afford to calculate multiple Hessians to guide the search. But even

using multiple Hessians or a good guess, this search can fail. Once the SP is optimized and characterized, the minimum energy path (MEP) can be calculated.

Many different methods have been presented for finding saddle points and reaction paths.^{3–24} Some reaction paths just provide a good guess to start a search for the saddle point. One of these methods is the distinguished reaction coordinate method,⁹ where one degree of freedom, called the distinguished coordinate, is chosen and kept fixed at a sequence of values, while all the other coordinates are relaxed for each of these values. The value of the distinguished coordinate is incremented in a stepwise fashion, and the system is dragged from reactants to products. The maximum-energy geometry along the path is taken as the initial guess for the saddle-point search. The intuitively assumed reaction coordinate can turn out to be a bad one, although some authors have developed methods that overcome some of the disadvantages of the distinguished reaction coordinate method.^{25,26} Another useful algorithm for finding saddle points is the eigenvector following (EF) method.^{10–14} This algorithm starts from a local minimum and follows the most

* Corresponding author e-mail: truhlar@umn.edu.

[†] University of Minnesota.

[‡] Universitat Autònoma de Barcelona.

gradually ascending generalized-normal-mode eigenvector, step by step, until reaching the saddle point. Once the saddle point is characterized, the EF algorithm can be used to trace the MEP from the saddle point to the minima it connects; the first step in such a process is to follow the unique descending eigenvector at the saddle point. Unfortunately, obtaining the generalized-normal-mode eigenvectors by diagonalizing the Hessian matrix requires expensive computations so that this method is only viable for small systems or low levels of electronic structure theory.

A promising alternative to these traditional methods is provided by a group of methods that may be classified as chain-of-states methods. In these methods, a path is represented by a set of discrete structures forming a chain of replicas of the system. The structures, called images, are then optimized to try to make the entire chain lie on the MEP. Since the MEP passes through the saddle point, these methods simultaneously locate the SP and the MEP. The Nudged Elastic Band (NEB) method^{15–24} is an example of this chain-of-states approach. The NEB method can be used either as an alternative to traditional methods when they fail or as an inexpensive way to characterize the PES. A key advantage of the NEB is that it provides a global search, whereas many traditional methods only converge in the vicinity of a good initial guess.

The present article presents some illustrations of the NEB method based on a new implementation in an electronic structure code, namely MULTILEVEL.²⁷ The implementation requires only two or three initial geometries, which are provided by the user, and after generating an initial path, the program will optimize it to the MEP. Alternatively the initial steps of the NEB minimization can be used to provide a good initial guess for a more traditional TS search.

Section 2 describes the NEB method and reviews some of the previous implementations. Section 3 tests the new implementation for several reactions and recommends a version that performs quite well along with a set of default values for several of the parameters of the method. The systems used are all related to dimethyl sulfide (DMS) degradation in the atmosphere. DMS is thought to be the major biogenic component of the global atmospheric budget. The potential role of DMS in global climate change has been a subject of considerable controversy; it has been suggested that a biological/chemical cycle based on DMS could form the basis of an efficient method of climate regulation.²⁸ Previous work on DMS and the hydroxyl radical has been published,^{29,30} and here we apply the NEB technique to some unsolved questions on reactions in that degradation scheme that had not been studied yet.

2. The Nudged Elastic Band Method

2.1. Theory. In the Nudged Elastic Band (NEB) method,^{15,16,19} the reaction path is described by a discrete sequence of images consisting of two fixed end points (\vec{R}_0 and \vec{R}_{n+1}) and n intermediate movable images ($\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$). This sequence is called the chain or the elastic band. Spring interactions are added between adjacent images. The total force (also called the adjusted force) acting on each image is the sum

of the spring force \vec{F}_i^s and the force \vec{F}_i^t from the potential energy surface (which will be called the true force). The band is optimized, minimizing the total force acting on each image. During this process, the true force tends to pull the images toward the end points, giving the lowest resolution in the region nearest to the saddle point. This behavior is known as the sliding-down phenomenon. On the other hand, corner cutting is induced by the spring force pulling the sequence of images to the concave side of the MEP in the regions where it is curved. These two problems are solved by projecting out the component of the true force parallel to the chain of images and the component of the spring force perpendicular to the chain.

Then the adjusted force acting on an image, i , is given by

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i\parallel}^s + \vec{F}_{i\perp}^t \quad (1)$$

which is the sum of the spring force along the tangent to the chain and the true force perpendicular to the chain. The parallel component of the spring force, in the first version of the method,^{15,16,19} is calculated as

$$\vec{F}_{i\parallel}^s = \{k[(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})] \cdot \hat{\tau}_i\} \hat{\tau}_i \quad (2)$$

where k is the spring constant and $\hat{\tau}_i$ is the unit tangent vector at an image i . Furthermore, in the original version, the tangent is estimated by using the normalized line segment between two nonadjacent images along the path, \vec{R}_{i+1} and \vec{R}_{i-1}

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|} \quad (3)$$

but a slightly better way^{15,19,20} is to bisect the two unit vectors

$$\tau_i^{(0)} = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|} + \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i|} \quad (4a)$$

and then normalize so that

$$\hat{\tau}_i = \tau_i^{(0)} / |\tau_i^{(0)}| \quad (4b)$$

Using eqs 4a and 4b to define the tangent ensures that the images are equally spaced (when the spring constant k is the same for each adjacent pair) even in regions of large curvature of the path. This last way of estimating the tangent will be called the bisection NEB or B-NEB version of the NEB algorithm in this work. The tangent vector is also used to obtain the perpendicular component of the true force

$$\vec{F}_{i\perp}^t = \vec{F}_i^t - (\vec{F}_i^t \cdot \hat{\tau}_i) \hat{\tau}_i \quad (5)$$

In systems where the force along the minimum energy path is large compared to the restoring force perpendicular to the path, the system can develop kinks, preventing the band from converging to the MEP. At kinks the angle between the vectors $\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$ and $\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i$ is large, so that including some fraction of the perpendicular component of the spring force may tend to straighten the elastic band.¹⁹

An improved estimation of the tangent was proposed²⁰ to eliminate kinks. Instead of using both adjacent images, $i + 1$ and $i - 1$, just the image with the highest energy is used for the estimation of the tangent at image i . The new tangent,

Nudged Elastic Band Optimization Method

which replaces eq 4a, is

$$\tau_i^{(0)} = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{if } V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i^- & \text{if } V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases} \quad (6a)$$

where

$$\tau_i^+ = \bar{R}_{i+1} - \bar{R}_i \text{ and } \tau_i^- = \bar{R}_i - \bar{R}_{i-1} \quad (6b)$$

and V_i is the potential energy, $V(\bar{R}_i)$, of image i . If both adjacent images are either lower or higher in energy than image i , then the tangent is taken to be a weighted average of the vectors to the two neighboring images. This weight is determined from the energy. The weighted average only plays a role at extrema along the MEP, and it serves to smoothly switch between the two possible tangents $\hat{\tau}_i^+$ and $\hat{\tau}_i^-$; otherwise, there is an abrupt change in the tangent as one image becomes higher in energy than another, and this can lead to convergence problems. If image i is at a minimum ($V_{i+1} > V_i < V_{i-1}$) or at a maximum ($V_{i+1} < V_i > V_{i-1}$), then the tangent estimate becomes

$$\tau_i^{(0)} = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta V_i^{\max} + \tau_i^- \Delta V_i^{\min} & \text{if } V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta V_i^{\min} + \tau_i^- \Delta V_i^{\max} & \text{if } V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases} \quad (7a)$$

where

$$\Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \quad (7b)$$

and

$$\Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \quad (7c)$$

Finally, the tangent vector needs to be normalized, using eq 4b. With this modified tangent, the elastic band is well behaved and should converge rigorously to the MEP if a sufficient number of images are included in the band. Another modification included in the same version^{20,18} of the NEB method that introduced eqs 6 and 7 is the evaluation of an improved spring force:

$$\bar{F}_{i||}^s = k(|\bar{R}_{i+1} - \bar{R}_i| - |\bar{R}_i - \bar{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i \quad (8)$$

This new definition of the spring force, when used instead of eq 2, ensures equal spacing of the images when the same spring constant, k , is used for the springs even in regions of high curvature where the angle between $\bar{R}_i - \bar{R}_{i-1}$ and $\bar{R}_{i+1} - \bar{R}_i$ is large. This version of the NEB defined by eqs 6–8 is called improved tangent NEB or IT-NEB.

Another modification of the NEB, called Climbing Image NEB: CI-NEB,¹⁸ has been introduced for the purpose of using an NEB calculation to converge a saddle point. This new method modifies the definition of the total force on the highest-energy image after a few iterations. After identifying this image as point i_{\max} , the force on i_{\max} is given not by eq 1, but rather by

$$\bar{F}_{i_{\max}} = -\nabla V(\bar{R}_i) + 2\nabla V(\bar{R}_i)_{||} = -\nabla V(\bar{R}_i) + 2(\nabla V(\bar{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i) \hat{\tau}_i \quad (9)$$

The highest energy image, i_{\max} , is not affected by the spring forces at all. The total force acting on all the other images

J. Chem. Theory Comput., Vol. 2, No. 4, 2006 897

is still defined by eq 1 (as in B-NEB and IT-NEB), and the definition of the tangent and the spring force are still given by eqs 6–8 (as in IT-NEB). The CI-NEB algorithm should converge to the saddle point more efficiently than either B-NEB or IT-NEB.

2.2. Implementations. 2.2.1. G98+NEB. As far as we know, the only NEB implementation that has been made available in a distributed computer program for gas-phase systems is the one implemented by Alfonso and Jordan.²² The driver is called *G98+NEB*, and it performs NEB calculations using energies and forces obtained from the *Gaussian98* package.³¹ The driver consists of the NEB code and several script files that mediate the information flow between the NEB code and the *Gaussian98* program. In addition, it includes utility codes to generate the initial points via linear interpolation. The basic *G98+NEB* procedure can be summarized as follows:

(i) By using a utility code, an N -point approximation of the path is generated using linear interpolation in Cartesian coordinates between the two end points.

(ii) The energy and force for each movable image as well as at the end points are computed by calling *Gaussian98*.

(iii) Spring interactions with spring constant k between adjacent images are added, and the tangent is computed by the IT-NEB algorithm.

(iv) The corresponding projections of the true and parallel forces are computed by using the previously calculated tangent vectors, using eq 8.

(v) The points in the elastic band are brought to the nearest MEP via minimization of the adjusted NEB forces. This can be done using conventional minimization techniques such as the steepest descent or modified Broyden³² method or by using damped dynamics procedures.

2.2.2. MULTILEVEL4.1. Our implementation of the NEB method has been incorporated in the MULTILEVEL program.²⁷ This implementation follows the global scheme depicted in Figure 1. This diagram can be compared with the one used in the *G98+NEB* program depicted in ref 22. The first important difference between our implementation and the one previously described is the way in which the initial set of images is generated. The *Interpolation* utility in the *G98+NEB* package can lead to an unphysical chain if the user does not start with physically consistent orientations for the two end points. In MULTILEVEL4.1 an initial reorientation of the two end points is performed by Chen's algorithm,³³ adopting the implementation from the *PolyRate* package.³⁴ After this reorientation, the initial set of images is generated by linear interpolation in Cartesian coordinates. However, the user can supply an external file containing all n movable images plus the two end points, and the program will read it and avoid the two previous steps.

Once the initial set of images is generated, the program enters subroutine NEBGHK. First, the potential energies V_i are calculated for all images, and the corresponding gradients are calculated for all images except the two end points. After this, the local tangent is evaluated, and the projections of the true and spring forces are carried out. Both the B-NEB¹⁵ and the newer²⁰ (IT-NEB) definitions for these two variables (the tangent and the spring force) have been implemented.

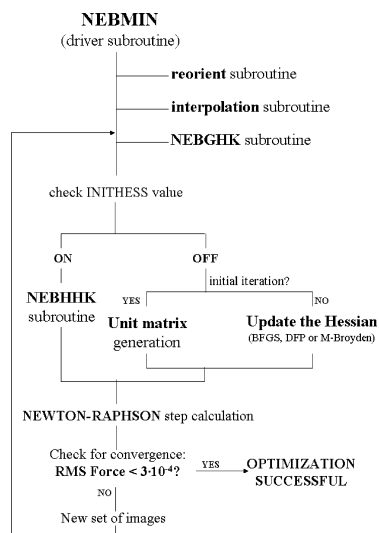


Figure 1. Flow diagram of the implementation of the NEB in the MULTILEVEL package. Note that INITHESS can be switched on or off depending on the way that the initial Hessian is obtained. If it is on, the initial Hessian will be calculated, while if it is off, the initial Hessian will be approximated by a scaled unit matrix.

However, the default options correspond to eqs 6–8 (IT version) because it was demonstrated by Jónsson and co-workers²⁰ that the previous ones can promote the formation of kinks along the band. The CI algorithm is also implemented, and it uses the same formulation for these variables (tangent and spring forces) as the IT option. It just modifies the total force acting on the highest energy image after a few iterations, which is taken as five iterations in our implementation. This number was chosen after verifying that the highest energy image at this iteration remains the same along all the following minimization cycles in the tests we have made.

Finally subroutine NEBGHK calculates the adjusted force vector \vec{F} (see eq 1) which collects the $M\vec{F}_i$, where M is the number of images. The components of the resulting vector \vec{F} , of order $M \times 3N$ (where N is the number of atoms of the system), will be minimized using one of the available quasi-Newton methods.

The quasi-Newton optimization methods available in MULTILEVEL-v4.1 are variations of the Newton–Raphson method where an approximate Hessian matrix (or its inverse) is gradually updated using the gradient and displacement vectors of the previous steps.^{35–42} The displacement that is performed to move toward a stationary point is given by

$$\Delta\vec{q}_k = -H_k^{-1}\vec{g}_k \quad (10)$$

where \vec{g}_k is minus the adjusted force vector corresponding to iteration k , and the elements in H_k^{-1} should be obtained

from the derivatives of the gradient components. The possibility of obtaining the exact inverse Hessian H_k^{-1} corresponding to the adjusted force vector is implemented in our program only for the B version of the NEB algorithm. However, this process is computationally very expensive, and to avoid it another strategy will be followed.

The first option that must be set by the user is the choice of methods for calculating the initial Hessian. The user can choose between three different possibilities: using a scaled unit matrix, a low-level initial Hessian, or a high-level initial Hessian. A low-level Hessian means that the force constant matrix is evaluated at a lower electronic level than the gradients derived from the potential energy V_i . A high-level Hessian implies that the Hessian would be calculated at the same electronic level as the energies and gradients previously obtained.

During the minimization cycles, the Hessian can be recalculated or updated. Furthermore, the number of cycles after which the Hessian is to be recalculated must be defined by the user. Between two recalculations, the Hessian H_k is kept frozen. There are various possibilities for updating the Hessian H_k during the minimization cycles: the BFGS algorithm,^{36–39} the Davidson–Fletcher–Powell (DFP) algorithm,⁴³ or the Modified Broyden method,³² as described by Alfonso and Jordan.²² The quasi-Newton methods generate new geometries (by eq 10) that form the initial chain to start another minimization cycle. This process is repeated until the convergence criterion is satisfied.

These procedures are the same for the CI-NEB¹⁸ option except that the definition of the total force acting on the highest energy image which will be given by eq 9 after five iterations.

The default convergence criterion is based on the root-mean-square of the components of the true force acting on the whole band. This value is required to be smaller than or equal to $3 \cdot 10^{-4}$ hartrees per bohr ($E_{\text{h}}a_0^{-1}$), which is the same default convergence criterion used by *Gaussian03*⁴⁴ in optimizations.

Another key parameter which may be monitored along the optimization is the maximum component of the adjusted force at the highest energy image. As this image is supposed to converge to the saddle point, the true force should approach zero. This feature will be used as the criterion to determine the “best” parameters for each option that can be controlled by the user.

3. Calculations, Results, and Discussion

3.1. Testing Various Options. With the aim of determining good default values for the various options of the program, we tested them for the H-abstraction from CH_4 by the hydroxyl radical. To build the initial sequence of images, we used three structures: the ones corresponding to the van der Waals complexes in the entrance and exit channels (named *wellR* and *wellP*, respectively) and an intermediate structure, where the distance between the oxygen in the OH and one of the hydrogens in the methane is 1.2 Å. This distance would be a reasonable starting value for saddle points where an OH is abstracting a hydrogen. An initial

Nudged Elastic Band Optimization Method

reorientation of the three structures (*wellR*, intermediate structure, and *wellP*) is carried out followed by two linear interpolations: from *wellR* to the intermediate point and from the intermediate point to *wellP*. The new structures obtained from each interpolation plus the intermediate structure, included as another movable image, formed the initial guess of movable images.

The program does not automatically carry out the interpolations mentioned in the previous paragraph; they must be done manually, and the initial set of movable images is then supplied by the user in an external file.

The electronic-structure level chosen for these tests was density functional theory with the modified Perdew-Wang 1-parameter functional for kinetics: MPW1K.⁴⁵ (This functional was optimized⁴⁵ to a database of barrier heights and reaction energies. Several studies have demonstrated that the MPW1K functional gives good performance for kinetics.^{46–50} However, the increased percentage of Hartree–Fock exchange in MPW1K deteriorates the atomization energy calculation.⁴⁵) The 6-31+G(d,p) basis set^{51,52} was chosen as a good compromise between cost and efficiency for the system studied. To compare the performance of the various options, we always performed 40 iterations, and then the maximum component of adjusted force at the highest energy image was checked. As the NEB algorithm should converge to the SP, the forces at the highest energy image should go to zero.

The parameters we will test here are: the number of images, the choice of B, IT, or CI for the NEB algorithm, the way of generating the initial Hessian to obtain the displacement during the quasi-Newton minimization, how to update this Hessian as the optimization proceeds, and the spring constant. Other parameters that can be controlled by the user are not tested here. Examples would be inclusion of some intermediate points (apart from the two fixed end points) in order to generate the initial chain, calculation of a new full Hessian along the minimization, etc.

We started our study using some reference values of the parameters taken from previous work. For example, we used a value for $k_{\text{spring}} = 0.02 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$ as recommended by Alfonso and Jordan,²² and we used a scaled unit matrix as initial Hessian with HSCALE = $100 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$ (see below for the definition of HSCALE). Due to the arbitrariness of these parameters, we performed an iterative determination of the optimum parameters; that is, once we obtained the best value for one parameter, we reoptimized all the others. In this way, we could obtain best parameters even if their optimum values are coupled. The intermediate results of this iterative optimization are not discussed, and we will just discuss the final results. Figures 2–5 show the results after 40 steps of path minimization for various values of each parameter, and Table 1 gives the corresponding values for the maximum component of the adjusted force at the highest energy image (the criterion followed to decide the best parameters).

3.1.3. Number of Images. The number of images to be used in carrying out the NEB minimization should depend on the objectives of the user. For example, if one is using the NEB method just to obtain the qualitative nature of the path from reactants to products and to check if there is an energy maximum along this path, a small number of images

Table 1: Influence of the Various Parameters on the NEB Minimization^a

variable	variable value	maximum component ($\text{E}_h \text{a}_0^{-1}$)	
		iteration 20	iteration 40
n^b	11	0.0280	0.0219
	21	0.0282	0.0229
	41	0.0277	0.0228
HSCALE ($\text{E}_h \text{a}_0^{-2}$)	1	0.0048	0.0048
	10	0.0229	0.0056
	10^2	0.0283	0.0222
NEB algorithm	10^3	0.0302	0.0258
	B-NEB	0.0373	0.0341
	IT-NEB	0.0255	0.0202
update scheme	CI-NEB	0.0229	0.0056
	BFGS	0.0229	0.0056
	DFP	0.0297	0.0288
k_{spring} ($\text{E}_h \text{a}_0^{-2}$)	mBroyden	0.0301	0.0271
	1	0.0305	0.0162
	10^{-1}	0.0195	0.0142
	10^{-2}	0.0229	0.0056
	10^{-3}	0.0234	0.0059
	10^{-4}	0.0234	0.0059

^a The absolute value of the maximum component of the adjusted force at the highest energy image (in atomic units: $\text{E}_h \text{a}_0^{-1}$) at iterations 20 and 40, respectively, is used as a test for the convergence of the method. The rows corresponding to recommended values are in bold. In each case, when one parameter or choice is varied, the other four are fixed at their recommended value, except for the first 3 rows in the table. That row has $n = 11$, HSCALE = $100 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$, NEB choice = CI-NEB, update scheme = BFGS, and $k_{\text{spring}} = 0.02 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$. ^b n is the number of movable images.

can be used. However, if the user wants to tightly optimize the saddle point, more images should be included. However, the most efficient way to get an accurate saddle point would be to carry out the NEB minimization in more than one cycle: one could start using a few images just to locate the maximum energy region. Then, with that region defined, we would run a second NEB minimization concentrating all the images in the area surrounding the saddle point. In this way, the highest-energy image can be made to approach closer and closer to the saddle point. Various kinds of interpolation could be done between the three highest-energy images in order to obtain a better geometry for the saddle point; for example, the user can apply a quadratic interpolation.

We tested the performance for $n = 11, 21$, and 41 movable images. These numbers include 5, 10, or 20 interpolated images plus the intermediate image that is included. All of the images were obtained by using the same initial points, as explained above; we just increased the number of points generated between them. In Table 1 the maximum component of the adjusted force at the highest energy image are shown. As can be seen, the results do not depend strongly on the number of images used. Therefore, for the H-abstraction in the $\text{CH}_4 + \text{OH}$ system, 11 movable images provide a good compromise between cost and accuracy. This option was not reoptimized with the best values for the other parameters, and in Table 1 the results shown correspond to those obtained with the values recommended by Alfonso and Jordan.²²

For all the tests presented in the rest of section 3.1, we set $n = 11$ except in Table 1, which also shows results for $n = 21$ and 41.

3.1.2. Scaled Unit Matrix. Using a unit matrix as an approximate initial Hessian is well-known to be an efficient

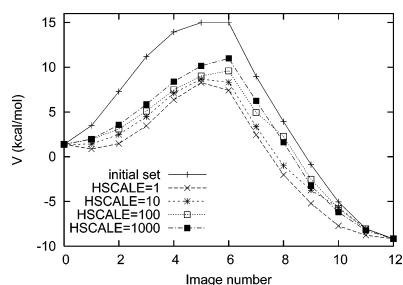


Figure 2. Influence of the HSCALE ($E_h a_0^{-2}$) value used in the minimization for $\text{CH}_4 + \text{OH}$ system. All other variables were kept unchanged: CI-NEB algorithm, $k_{\text{spring}} = 0.01 E_h a_0^{-2}$, and BFGS update scheme. The relative potential energy (vs reactants) is depicted vs the image number at iteration 40. The “initial set” stands for the energy at the initial chain of images.

way to obtain the displacement in quasi-Newton minimizations. This unit matrix can be scaled in order to obtain a matrix closer to the real Hessian. The value used will be named HSCALE (as the unit matrix has no units, the HSCALE gives dimension to that matrix in order to adjust it to approximate a Hessian). We tested several values for this variable, and the results are shown in Figure 2. The values for the maximum component of the adjusted force at the highest energy image can be seen in Table 1. In all the cases, the other three parameters were kept fixed at the values: CI-NEB algorithm, BFGS update scheme, and $k_{\text{spring}} = 0.01 E_h a_0^{-2}$. Although the options HSCALE = $10^{-2} E_h a_0^{-2}$ and HSCALE = $10^4 E_h a_0^{-2}$ were also tested, we do not show the results; both values yield a band that does not minimize correctly. The smallest value (HSCALE = $10^{-2} E_h a_0^{-2}$) gave an initial quasi-Newton step (see eq 10) so large that the displacement moved the new set of images very far away from the initial one, and the energies did not minimize. On the other hand, the largest value (HSCALE = $10^4 E_h a_0^{-2}$) gave a very small initial quasi-Newton step so that the next set of images was almost equal to the initial one. The intermediate values for HSCALE perform quite well, but the best option is HSCALE equal to $1 E_h a_0^{-2}$.

One could choose other options for the initial Hessian. For example, the program could compute the “true” force constant matrix (at the actual electronic level or lower) for each image in the set of images. The calculated Hessian corresponds to the “true” Hessian of the system without spring forces; i.e., without the terms representing the interactions between images; recall that the gradient in eq 10 is the “total” gradient (also called “adjusted” gradient), not the “true” gradient. In fact, and probably for this reason, this option did not work better than the scaled unit matrix.

The third option, the use of exact Hessians (as defined in eq 10), cannot be recommended either; especially when one takes into account the computational cost to compute the Hessian, which is $(M \times 3N) \times (M \times 3N)$, where N is the number of atoms of the system and M is the number of

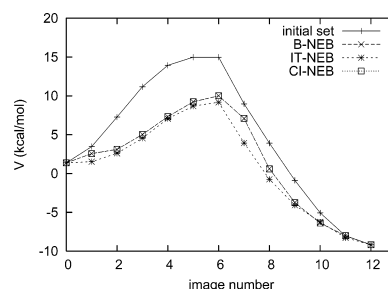


Figure 3. Influence of the iterative process chosen in the minimization for $\text{CH}_4 + \text{OH}$ system. All other variables were kept unchanged: BFGS update scheme, $k_{\text{spring}} = 0.01 E_h a_0^{-2}$, and HSCALE = $10 E_h a_0^{-2}$. The relative potential energy (vs reactants) is depicted vs the image number at iteration 40. The “initial set” stands for the energy at the initial chain of images.

images. Nevertheless, MULTILEVEL4.1 does have an option to use the exact Hessian if the user chooses the B-NEB algorithm. In this case, the Hessian also contains the off-diagonal terms corresponding to the spring forces. These terms involve the tangent vector, and they are easier to derive for B-NEB than for IT-NEB or CI-NEB. This option, however, is computationally more expensive than the scaled unit matrix and hence is not recommended either.

To summarize, we recommend using a scaled unit matrix with HSCALE = $1-10 E_h a_0^{-2}$ in order to start the NEB minimization.

3.1.3. Iterative Process. Three different versions of the iterative scheme in the NEB algorithm were implemented: B-NEB,¹⁵ IT-NEB,²⁰ and the CI-NEB.¹⁸ All the other options were fixed for the three tests by employing k_{spring} equal to $0.01 E_h a_0^{-2}$ and a scaled unit matrix as an initial Hessian, with HSCALE = $10 E_h a_0^{-2}$. The results are depicted in Figure 3. The values of the maximum component of the adjusted force at the highest energy image listed in Table 1 show small differences between the three options. Although these differences are small, the CI-NEB performed better than the other ones, as was expected due to its special design for SP optimizations.

3.1.4. Update Scheme. The initial Hessian matrix was approximated by a scaled unit matrix. However, during the optimization of the path, this matrix can be and is updated by using one of the three possible schemes: BFGS,³⁶⁻³⁹ DFP,⁴³ or modified Broyden.³² We compared the performance of these three algorithms; in all cases we used a scaled unit matrix as an initial Hessian with HSCALE = $10 E_h a_0^{-2}$, the CI-NEB algorithm was used, and k_{spring} was set equal to $0.01 E_h a_0^{-2}$. The results obtained are depicted in Figure 4. As can be seen, after 40 iterations, the BFGS algorithm gives the best converged path, followed by the modified Broyden algorithm. Since the computational costs for these three schemes are very similar, we recommend using BFGS. Table 1 shows that the maximum components of the adjusted force at the highest energy image confirm the better performance of the BFGS update scheme.

Nudged Elastic Band Optimization Method

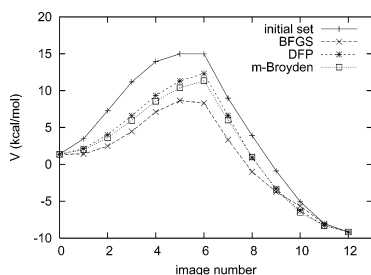


Figure 4. Influence of the update scheme used in the minimization for $\text{CH}_4 + \text{OH}$ system. All other variables were kept unchanged: CI-NEB algorithm, $k_{\text{spring}} = 0.01 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$, and $\text{HSCALE} = 10 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$. The relative potential energy (vs reactants) is depicted vs the image number at iteration 40. The "initial set" stands for the energy at the initial chain of images.

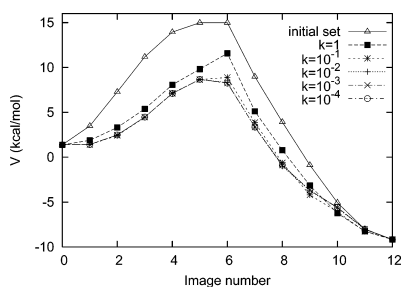


Figure 5. Influence of the k_{spring} ($\text{E}_h \text{a}_0^{-2}$) value used in the minimization for $\text{CH}_4 + \text{OH}$ system. All other variables were kept unchanged: CI-NEB algorithm, $\text{HSCALE} = 10 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$, and BFGS update scheme. The relative potential energy (vs reactants) is depicted vs the image number at iteration 40. The "initial set" stands for the energy at the initial chain of images.

Note that the update scheme needed in the NEB is qualitatively different from the update schemes needed in searching for saddle points in a quasi-Newton procedure. In a quasi-Newton procedure, one can use special update schemes for Hessians that contain a negative eigenvalue.⁴¹ However, for the NEB calculation, we are minimizing all the components of the total force, and the Hessian should not contain any negative eigenvalue.

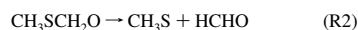
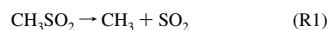
3.1.5. Spring Constant. To test the influence of the value of the spring constant on the performance of the NEB minimization, we used many different values. For these tests, the CI-NEB and the BFGS choices were used as the iterative process and update scheme, respectively, and a scaled unit matrix with $\text{HSCALE} = 10 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$ was used as initial Hessian. The results obtained for NEB minimization after 40 iterations are depicted in Figure 5, and the maximum components of the adjusted force at the highest energy image are shown in Table 1. As can be seen, using a large value for the k_{spring} results in very poor performance of the

J. Chem. Theory Comput., Vol. 2, No. 4, 2006 901

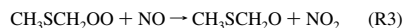
algorithm. This occurs because the global force on each image is almost totally due to the spring force. The best value for k_{spring} is $0.01 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$.

3.2. Tests. In this section, we will present some tests of the method on various systems. Based on the studies presented in section 3.1, we used the following options to characterize the paths in these test applications: (i) spring constant: $0.01\text{--}0.001 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$; (ii) scaled unit matrix as initial Hessian ($\text{HSCALE} = 1\text{--}10 \text{ E}_h \text{a}_0^{-2}$); (iii) update scheme: BFGS; (iv) NEB algorithm: CI-NEB; and (v) n (number of movable images): depending on the purpose of the user ($10\text{--}15$ in order to obtain a good initial guess). When the points in the NEB profile are closer, the reaction path is smoother.

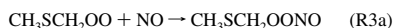
The radicals CH_3SO_2 and $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ are key species formed in the addition and abstraction mechanisms, respectively, of the $\text{DMS} + \text{OH}$ reaction.⁵³ There are no theoretical studies of the pathways of their dissociations. However, these dissociations are potentially important because the final products are directly linked to SO_4^{2-} formation⁵³



The other reaction chosen is also part of the abstraction mechanism, and it involves a heavy-atom transfer:



It has been proposed that this reaction takes place via an intermediate:⁵⁴



The main aim in studying these reactions was to obtain a global knowledge of the path: does the reaction take place via a saddle point or does the energy along the MEP change monotonically. One possibility to answer those questions would be to perform an NEB minimization. Furthermore, if a maximum along the NEB profile appeared, we could then refine that NEB minimization in order to get closer to the saddle point. The electronic-structure level chosen was again the MPW1K density functional method⁴⁵ for the reasons explained above. Moreover, it has been shown that this functional works well for these kind of reactions.²⁹

3.2.1. CH_3SO_2 and $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ Dissociations. The initial guess of images for both reactions R1 and R2 was built by direct interpolation from the minima (CH_3SO_2 and $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$, respectively) to a "product-like" structure. For reaction R1, we used an end point where the C–S distance was 3 \AA , while for reaction R2, that distance was 4.5 \AA . The end points with stretched bonds were not optimized. The results for both reactions are depicted in Figure 6.

The top half of Figure 6 shows that the CH_3SO_2 dissociation does not present any maximum of energy along the NEB. It is reasonable to conclude that this dissociation takes place by a monotonic increase in the energy, so searching for a saddle point would be fruitless. The same conclusion could be reached by computing a distinguished reaction-

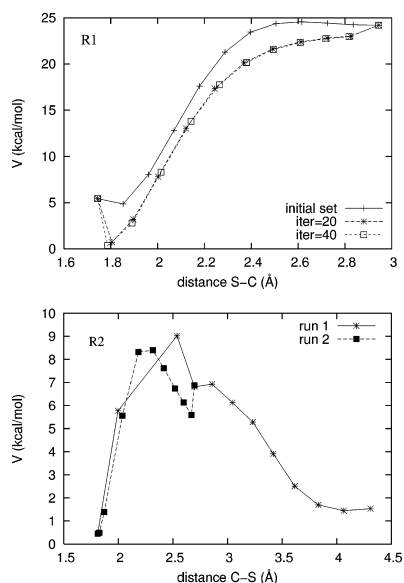


Figure 6. NEB minimization for CH_3SO_2 (top) and CH_3SCH_2O (bottom) systems. Top: Relative potential energy (vs reactant, CH_3SO_2) vs breaking bond distance (d_{S-C}) after 20 and 40 iterations (just one run was performed). Bottom: Relative potential energy (vs reactant, CH_3SCH_2O) vs breaking bond distance (d_{S-C}), after 40 iterations for run 1 and run 2. Run 2 was built by constraining the area to the maximum of energy in run 1.

coordinate path. Although in this case choosing a coordinate would be very easy (because the reaction is the breaking of one bond), there are many cases where selecting one distinguished coordinate would be a difficult choice, and the coordinate chosen could turn to be unrepresentative of the MEP. This is one of the advantages of the NEB minimization: the path is minimized without any restriction on the coordinates of the images. It is worth noting that the location of the saddle point (if it exists) should be independent of the particular system of coordinates chosen. However, this is not true for the reaction path; the NEB path should converge to the steepest descents path in whatever coordinate system is used; the user should keep in mind that only in an iso-inertial coordinate system is the steepest-descents path equal to the intrinsic reaction path, which is the MEP in the notation we usually use.

In contrast with the results for reaction R1, reaction R2 showed a maximum of energy along the NEB path, as can be seen in Figure 6. This suggests although it does not prove, that the dissociation of CH_3SCH_2O takes place via a saddle point. To characterize this saddle point, we performed a second NEB minimization by limiting the images to the area around that energy maximum. In particular, we built a second initial path using two images from the first run as the final end points of the second run. This second run yielded a

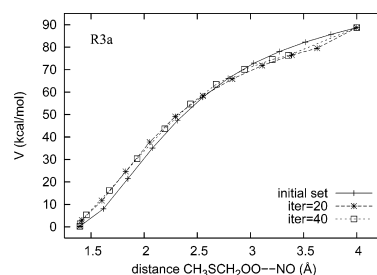


Figure 7. NEB minimization for NO addition to CH_3SCH_2OO radical (reaction R3a). The relative potential energy (vs the addition minimum, CH_3SCH_2OONO) as a function of the forming bond O–N distance is depicted. Three different stages of the minimization are shown: the initial guess, the energies after 20 iterations, and the final energies obtained after 40 iterations.

maximum of energy very close to the true saddle point. Using the geometry of the maximum-energy image as a starting point, we performed a transition-state (TS) search with the Gonzalez-Schlegel algorithm⁵⁵ as implemented in *Gaussian03*,⁴⁴ and it converged to the saddle point after only three cycles. The maximum-energy point in the second NEB run was 8.4 kcal/mol above reactants, while the real saddle point is at 7.8 kcal/mol; the normal mode associated with the reaction coordinate (C–S stretching) has a frequency of 4301 cm^{-1} , while at the saddle point it is 3641 cm^{-1} .

3.2.2. $CH_3SCH_2OO + NO \rightarrow CH_3SCH_2O + NO_2$. We studied reaction R3 by assuming that it takes place in two steps: (1) the NO addition to the radical to form a stable complex and (2) the CH_3SCH_2OONO dissociation to form NO_2 and CH_3SCH_2O , whose dissociation is discussed above. The initial guess of images for both reaction R3a and reaction R3b were built by linear interpolation between the stationary point representing the addition complex (CH_3SCH_2OO-NO) and a “reactant-like” and “product-like” geometry, respectively. For the NO addition we used a “reactant-like” structure where the forming O–N bond had a length of 4 Å; the “product-like” geometry for the CH_3SCH_2OONO dissociation was represented by a structure with a breaking O–O bond of length 4 Å. These two end points were not optimized.

In Figure 7 the NEB minimization for the NO addition is shown. It can be observed that NO addition takes place via a barrierless association. We did not perform any refinements for this path because no saddle point is expected when the potential energy profile along the reaction path is monotonic. Figure 8 shows the successive NEB minimizations for reaction R3b. As the first run suggested that this dissociation takes place via a saddle point, we ran more NEB cycles in order to get closer to that point. Each successive run was performed by constraining the search to the maximum-energy area. After 4 runs, we used the highest energy image as the initial guess for a conventional TS search. By using the Gonzalez-Schlegel algorithm⁵⁵ as implemented in *Gaussian03*⁴⁴ we did succeed in finding the saddle point for reaction R3b. Comparing the highest-energy image in the

Nudged Elastic Band Optimization Method

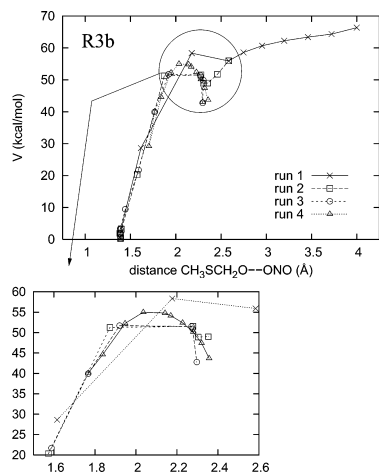


Figure 8. NEB minimization for $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$ dissociation (reaction R3b). The relative potential energy (vs the minimum, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$) as a function of the breaking bond O—O distance is depicted. The results for four consecutive runs are shown. A zoom in the highest-energy area is also depicted.

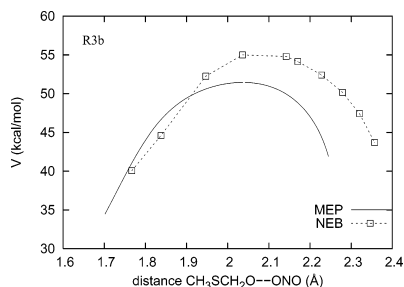


Figure 9. A comparison between the energy along the NEB and the energy along the MEP for $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$ dissociation (reaction R3b) is shown. The relative potential energy along the path (vs the minimum, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OONO}$) is depicted vs the breaking bond O—O distance.

fourth NEB run with the saddle point shows that the point was geometrically very close to the saddle point. For example, the breaking O—O bond was 2.04 Å in both cases. However, the highest-energy image had two additional imaginary frequencies, besides the one associated with the reaction coordinate. Those additional frequencies were eliminated during the Gonzalez-Schlegel minimization. The value of the imaginary frequency for the mode associated with the reaction coordinate went from 367i to 189i cm^{-1} . After characterizing the saddle point we computed the MEP in order to compare the potential energy along the MEP to that along the NEB path. This comparison is shown in Figure 9. The differences between these two paths show that the NEB minimizations did not converge to the MEP mainly because the minimization was not completed. It is important

J. Chem. Theory Comput., Vol. 2, No. 4, 2006 903

to remark here that the MEP could be computed because we previously obtained the saddle point by using the NEB algorithm.

In contrast, when using a distinguished reaction coordinate, we could not characterize the saddle point. Since a saddle point is needed to start the MEP calculation, using the NEB algorithm was a necessary starting point.

The main aim of the studies reported in this section was to obtain a global view for each reaction studied and to characterize the saddle points (if they exist). If we wanted to converge the NEB to the MEP we would need to use more images along the NEB and more cycles for the minimization (all our minimizations were stopped after 40 cycles).

4. Conclusions

The Nudged Elastic Band method was originally proposed for condensed-phase systems and is particularly useful for such cases. We have shown here that it can also be very useful for gas-phase reactions, and we have implemented it for this kind of application in the MULTILEVEL²⁷ program. Three options are included for the tangent vector, and users can choose among several options for other variables as well. On the basis of our studies we recommend default values that can guide the user in preliminary searches.

In some cases the optimum parameters to be used depend on the purpose of the calculation. For example, Figures 2–5 are not smooth due to the small number of images used. We did not employ more images because in those cases we were carrying out exploratory work. Later, in Figures 6 (bottom) and 8, we increased the number of images used (we concentrated additional images in the more interesting region). In this way, we obtained a smoother path.

The performance of the code has been illustrated for reactions involved in the DMS chemistry of the atmosphere. We characterized the paths for those reactions to show that one can elucidate whether they take place via a saddle point. For reactions where the profile showed a maximum in the potential energy profile, we characterize the saddle point by performing an iterative NEB minimization followed by a saddle-point search. One can characterize an unknown reaction in a systematic fashion by first doing a general NEB minimization for a broad whole range of the reaction coordinate and then constraining the search to the most interesting regions.

Acknowledgment. This work was supported in part by the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences. N.G.G. would like to acknowledge the Generalitat de Catalunya for the BE fellowship received.

References

- (1) Truhlar, D. G.; Steckler, R.; Gordon, M. S. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 217.
- (2) *Supercomputer Algorithms for Dynamics and Kinetics of Small Molecules*; Laganà, A., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1989; p 105.
- (3) McKee, M. L.; Page, M. *Rev. Comput. Chem.* **1993**, *IV*, 35.
- (4) Page, M. *Computer Phys. Commun.* **1994**, *84*, 115.

- (5) *The Reaction Path in Chemistry: Current Approach and Perspectives*; Heidrich, D., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1995.
- (6) Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1515.
- (7) Halgren, T. A.; Lipscomb, W. N. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 225.
- (8) Melissas, V. S.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5758.
- (9) Rothman, M. J.; Lohr, J. L.; Ewig, C. S.; Wazer, van J. R. In *Potential Energy Surfaces and Dynamical Calculations*; Truhlar, D. G., Ed.; Plenum: New York, 1979; pp 653–660.
- (10) Cerjan, C. J.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2800.
- (11) Banerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 52.
- (12) Baker, J. *J. Comput. Chem.* **1985**, *7*, 385.
- (13) Culot, P.; Dive, G.; Nguyen, V. H.; Ghuysen, J. M. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *82*, 189.
- (14) Quapp, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 286.
- (15) Mills, G.; Jónsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1124.
- (16) Mills, G.; Jónsson, H.; Schenter, G. K. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305.
- (17) Gillilan, R. E.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1757.
- (18) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- (19) Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, B. J., Cicotti, G., Coker, D. F., Ed.; World Scientific: Singapore, 1998; pp 385–404.
- (20) Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
- (21) Crehuet, R.; Field, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9563.
- (22) Alfonso, D. R.; Jordan, K. D. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 990.
- (23) Chu, J.-W.; Trout, B.; Brooks, B. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12708.
- (24) Peters, B.; Heyden, A.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7877.
- (25) Besal, E.; Bofill, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 265.
- (26) Quapp, W.; Hirsch, M.; Imig, O.; Heidrich, D. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1087.
- (27) Zhao, Y.; Rodgers, J.; Lynch, B.; González-García, N.; Fast, P.; Pu, J.; Chuang, Y.; Truhlar, D. *MultiLevel4.1*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2005.
- (28) Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andreae, M. O.; Warren, S. G. *Nature* **1987**, *326*, 655.
- (29) González-García, N.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 569.
- (30) González-García, N.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 788.
- (31) *Gaussian 98, revision A.6 and A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (32) Johnson, D. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 12807.
- (33) Chen, Z. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 481.
- (34) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Villà, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Melissas, V. S.; Lynch, B. L.; Rossi, L.; Coitiño, E. L.; Fernández-Ramos, A.; Pu, J.; Albu, T. V.; Steckler, R.; Garret, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *PolyRate9.3*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2003.
- (35) Fletcher, R. *Practical Methods of Optimization*; Wiley: Chichester, 1991.
- (36) Broyden, C. *J. Inst. Math. App.* **1970**, *6*, 76.
- (37) Fletcher, R. *Comput. J. (UK)* **1970**, *13*, 317.
- (38) Goldfarb, D. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23.
- (39) Shannon, D. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647.
- (40) Wittbrodt, J.; Schlegel, H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *398*, 55.
- (41) Bofill, J. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1.
- (42) Anglada, J.; Bofill, J. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 349.
- (43) Powell, M. *Math. Program* **1971**, *1*, 26.
- (44) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (45) Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- (46) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2936.
- (47) Parthiban, S.; Oliveira, G. D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 895.
- (48) Claes, L.; François, J. P. F.; Deleuze, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7563.
- (49) Claes, L.; François, J. P. F.; Deleuze, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7129.
- (50) Iron, M. A.; Lo, H. C.; Martin, J. M. L.; Keinan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7041.
- (51) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- (52) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- (53) Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed.; Oxford University Press: New York, 2000.
- (54) Resende, S. M.; Almeida, W. B. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2953.
- (55) González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523. CT060032Y

Apèndix A

Annex

Article II

Núria González-García, Àngels González-Lafont and José M. Lluch.
Kinetic study on the reaction of the OH radical with dimethyl sulfide in the absence of oxygen: Variational Transition-State Theory rate constants and mechanism. *Accepted in Chem. Phys. Chem.*

Kinetic study on the reaction of OH radical with dimethyl sulfide in the absence of oxygen: Variational Transition-State Theory Rate Constants and Mechanism

Núria González-García,^a Àngels González-Lafont^{* a}, and José M. Lluch^a

Abstract

A Variational Transition-State Theory calculation for the reaction of OH radical with dimethyl sulfide (DMS) in the absence of oxygen is presented. The potential energy surface was previously studied and the effects of different levels of theory were analyzed. Here we propose a kinetic model for the DMS atmospheric oxidation in the absence of oxygen. For the first time, addition of OH to DMS and CH₃SOH elimination channels are connected, and the equilibrium approximation at the high-pressure regime is applied to the DMS-OH adduct, in the absence of oxygen. Both low and high-pressure limits are considered to analyze the two different mechanisms of the H-abstraction channel, and two different kinetic approaches are applied to study them. A comparison between the rate constants for the addition-elimination and the H-abstraction routes is done and the branching ratios are also studied. Tunneling contributions and kinetic isotope effects are analyzed. We conclude, in agreement with experimental observations, that in the absence of oxygen the DMS oxidation takes place via H-abstraction with a branching ratio of 1 at atmospheric temperatures.

Keywords

Dimethyl sulfide atmospheric oxidation
Hydroxyl radical reactions
Variational Transition-State Theory
Small-Curvature Tunneling Corrections

^aN. González-García, Dr. À. González-Lafont, Prof. Dr. J. M. Lluch
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra
Barcelona, Spain
Fax: (+34)93-581-29-20

*E-mail: angels@klingon.uab.es

¹Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://www.chemphyschem.org> or from the author

1 INTRODUCTION

Dimethyl sulfide (CH_3SCH_3 , DMS) is the main S-containing biogenic compound emitted to the atmosphere. Once there, DMS is a significant source of cloud condensation nuclei in the unpolluted marine atmosphere.¹ It has been postulated that climate may be partly modulated by variations in DMS production through a DMS-cloud condensation nuclei-albedo feedback.^{2,3}

At present, reaction with hydroxyl radicals is thought to be the main pathway for initiation of DMS oxidation in the daytime marine environment.⁴



There is a general agreement⁴⁻¹² that the title reaction proceeds by hydrogen abstraction in the absence of oxygen (R1b). Under air conditions, the reaction proceeds also partly by addition of OH to sulfur atom (R1a), which is followed by reaction of the adduct with O_2 .



The first studies published involving reaction R1,^{6,13-15} showed confusing results for the rate coefficient and activation energy. A few years later, various groups^{7,9,16} demonstrated that those results were influenced by the presence of O_2 and NO_x in the system, and the discrepancies between using absolute or relative kinetic measurements.

Hynes et al.,¹⁶ using the pulsed laser photolysis-pulsed laser-induced fluorescence (PLP-PLIF) technique, studied the kinetics of reaction R1 and its deuterated analogue, R2, with DMS- d_6 as reactant:

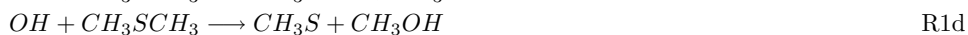
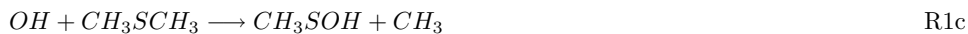


Their observations were consistent with a mechanism where OH could react with DMS to reversibly form an adduct (DMS-OH), that could, in turn, react with O_2 or decompose back to reactants, and with a H-abstraction route for DMS and OH. They concluded that in the absence of O_2 all observed OH removal (by DMS) was via the H-abstraction route, i.e., reaction R1b. The Arrhenius expression for reaction R1 in the absence of oxygen was $k_{R1} = (13.6 \pm 4.0) \times 10^{-12} \exp [(-332 \pm 96)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, in the range of 276-397 K, being independent of pressure (30-300 torr). The kinetic isotope effect (KIE) at 298 K was about 2.2.

Although the existence of the DMS-OH adduct was proposed in all the mechanisms, it was not directly observed until 1995 by Wine and coworkers,⁸ using the deuterated analog DMS- d_6 .

One year later, Ravishankara and coworkers^{10,11} published a very complete work analyzing the equilibrium rate constant for the adduct formation, the kinetics of the reaction between the adduct and oxygen and an exhaustive study on the products and the mechanistic implications, also using the DMS- d_6 . In the first part,¹⁰ the formation of the weakly bound adduct between 217 and 240 K was observed by using the pulsed laser photolysis-pulsed laser-induced fluorescence technique. The equilibrium constant for reaction R2a

was measured as a function of temperature. They also proposed two more reactions but they concluded that they were not relevant for the global mechanism.



An Arrhenius plot for the sum of the rate coefficients for reactions R2b, R2c and R2d (the bimolecular channels) was shown. A slight deviation from the Arrhenius behaviour was observed for temperatures lower than 260 K. They proposed that these deviations could be due to reactions involving impurities in the reactants. They concluded that in the absence of O₂, the OH + DMS reaction proceeds mainly by hydrogen abstraction (reaction R1b) at 298 K.

More recently, a reevaluation of the rate constants and the branching ratios for reaction R1 has been done by Williams et al.,¹⁷ showing that at low temperatures the values previously reported were underestimated.¹⁶

The last work published involving reaction R1¹⁸ uses a relative rate technique to determine the corresponding rate coefficients. The experiments have been performed under different conditions of temperature and O₂ partial pressure, at a total pressure of 760 Torr bath gas. They confirmed the last results obtained by Williams et al.¹⁷ The Arrhenius expression obtained in the absence of oxygen is: $k_{R1} = (1.56 \pm 0.20) \times 10^{-12} \exp [(369 \pm 27)/T]$ (in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹), showing a negative activation energy. However, the authors remark that this value does not exceed the combined error limits of the measurements at the two temperature extremes (250 and 299 K), so the activation energy remains still not well characterized. Therefore, further measurements with higher precision are suggested to determine more accurately the Arrhenius parameters.

Most of the theoretical works published concerning the DMS + OH reaction before Wine and coworkers⁸ confirmed the existence of the adduct, focused on the nature of that interaction.¹⁹⁻²² To the best of our knowledge, two theoretical works have been published concerning the kinetics of reaction R1 always focusing on the H-abstraction channel.

Sekuřak et al.²³ used three different approaches to calculate the gas-phase rate constant for the H-abstraction reaction (R1b), which was found to proceed via a complex in the entrance channel (indirect H-abstraction). At 298 K, the Transition State Theory rate constant, with inclusion of tunneling by means of the Wigner correction (TST/W),²⁴ was 2.68×10^{-12} or 0.69×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, at the MBPT(2) or at the CCSD(T) levels of electronic structure theory, respectively. On the other hand, at the MBPT(2) level, using the Canonical Variational Transition-State Theory (CVT) corrected by the Small Curvature Tunneling coefficient (SCT),²⁴ the calculated CVT/SCT rate constant was 0.16×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. As the level of electronic structure theory was increased, the rate coefficient became lower, getting further away from the experimental value, which is 4.8×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.²⁵

Very recently, Sekiya et al.²⁶ proposed the existence of two different channels for the H-abstraction reaction (R1b): one that takes place through a prereactive complex, in agreement with Sekuřak et al.,²³ while the other one represents a direct H-abstraction. At 298 K, their final TST/W rate constant, at the PMP2 electronic structure level, was

$1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, underestimated by a factor of 4 comparing with the experimental value.²⁵

In this work, dynamical calculations for the initiation routes of DMS + OH in the absence of O₂ are presented. This is the first theoretical work where the branching ratio between the addition and the H-abstraction channels is calculated and analyzed.

2 METHOD OF CALCULATION

The details of the electronic structure calculations for this reaction were widely analysed in our first work,²⁷ so here we will briefly describe the main features. The dynamical calculation details will be carefully described.

It should be remarked that all the geometries and energies already published²⁷ have been recalculated with the new version of Gaussian: the *Gaussian03* package of programs²⁸ in order to avoid discrepancies between the two versions. Due to this fact, some small differences could be observed if one compares values from this work with the ones published before.²⁷

A short description of the potential energy surface of reaction R1 at the MPW1K/MG3S electronic-structure level (see below) follows. The formation of the adduct (AD) proceeds via the RC complex (the common point with the indirect H-abstraction route) which is connected to the AD via a saddle-point (SP_{rot}) that represents the rotation of the OH from a S-H to a S-O interaction. Once the adduct is formed it can decompose back to reactants or, via an elimination saddle point (SP_{el}) finally form the products CH₃SOH + CH₃. Note that these channels, R1a and R1c, become two regions of a common channel, which will be called R1ac from here on. The H-abstraction channel (R1b) was re-examined and we have found a second saddle-point (SP_{abs-dir}) that represents a direct path for the H-abstraction reaction, in agreement with Sekiya et al.²⁶ The geometry of this SP_{abs-dir} structure is given in the Supporting Information. We have characterized the two routes (direct and indirect H-abstraction) and found that those two saddle-points, SP_{abs-dir} and SP_{abs-ind}, are connected via the internal rotation of OH.

The indirect route for the H-abstraction takes place via the common complex RC for both addition and indirect abstraction channels. However, RC is no longer a complex along the addition channel when we use the high-level method (which will be explained in the next section) and we take into account the zero-point energies (see Figure 1). Despite the difference in the entrance channel found for SP_{abs-dir} and SP_{abs-ind}, they have a common exit channel that goes through a complex (PC) which finally dissociates into products: CH₃SCH₂ and H₂O.

The S_N2-type pathway (R1d) takes place via a unique stationary point that corresponds to the nucleophilic-substitution structure (SP_{met}). Due to its high adiabatic potential energy barrier,²⁷ this channel turns out to be totally irrelevant in the DMS oxidation by OH and will be neglected in all the kinetic discussion.

2.1 Electronic Structure Calculations

Geometry optimizations, energies, and first and second energy derivatives for the different channels proposed for reaction R1 were calculated by means of the hybrid den-

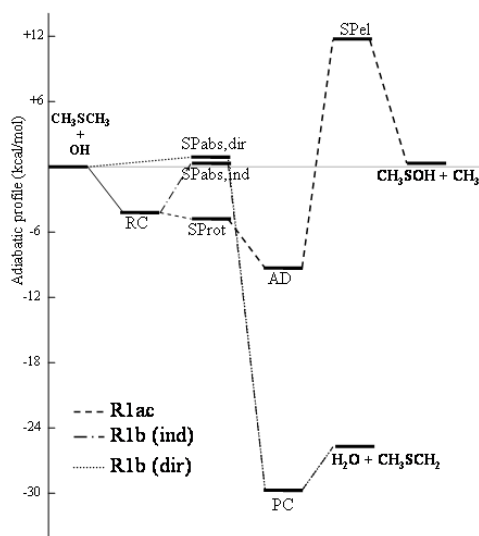


Figure 1: Adiabatic potential energy (that is, including zero-point energy corrections) diagram for the representative kinetic channels in the DMS + OH reaction: three reaction channels are shown. Energies calculated at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory (frequencies have been scaled by 0.9581)

sity functional theory (HDFT).^{29–32} We used the MPW1K³³ (modified Perdew-Wang one-parameter model for kinetics) functional developed by Truhlar and coworkers. This functional has been optimized to a database of barrier heights and reaction energetics and, comparing with the most popular B3LYP,^{29,34,35} the percentage of HF exchange is considerably larger.³⁶ MPW1K gives remarkably accurate barrier heights with only slight deterioration of reaction energetics. The MG3S basis set³⁷ from Truhlar’s group was chosen as the best one for our system.³⁸ Energies at all the stationary points were then recalculated at the higher level of theory: CCSD(T)/IB, from Truhlar and coworkers,^{39,40} where the CCSD(T) stands for Coupled Cluster approach with Single and Double excitations and quasiperturbative connected Triples. This method corresponds to the extrapolation to the infinite basis set, based only on single-point energy calculations with the cc-pVDZ and cc-pVTZ basis sets. The CCSD(T) calculations are frozen core and the core correlation correction is not included. Although this method is computationally very demanding, it is the one that better describes the H-abstraction reaction.

The nature of the stationary points was determined and discussed in the first part of this work²⁷ as well as the details for the minimum energy paths (MEPs).^{41,42} Those MEPs were calculated in an isoinertial mass-scaled cartesian coordinate system from the saddle-point geometries found (SProt, SPel, and SPabs), by following the Page-McIver algorithm⁴³ at the MPW1K/MG3S level of theory. A step size, δs , of 0.01 bohr (where s denotes the distance along the MEP in an isoinertial mass-scaled coordinate system with a scaling mass equal to 1 amu) was used in all cases. The second derivative matrices along

the MEPs were calculated at every point for SProt and SPabs, and at every two points for SPel. For the association region (RC formation) we built a distinguished reaction coordinate path (DCP) at the MPW1K/MG3S level.

The generalized normal-mode analysis along the MEPs and the DCP was performed in mass-scaled Cartesian coordinates. The reoriented dividing surface (RODS)⁴⁴ algorithm was used to improve the generalized frequencies along the MEPs whereas along the DCP path, the algorithm becomes completely necessary to obtain reliable generalized eigenvectors and frequencies.

For all regions, the interpolated single-point energy correction (ISPE)⁴⁵ procedure was used for the variational transition-state calculations. The ISPE method is a dual-level direct dynamics scheme that uses a low-level (LL) path and corrects the energy by interpolating, with a mapping function,⁴⁶ the energy differences at some points along the path between this low-level path and single-point energy calculations at a higher level (HL). In this work, we used the MPW1K/MG3S method as the LL and the CCSD(T)/IB as the HL. Thus, in addition to the stationary points, we calculated the HL energy at several nonstationary points along the MEPs or DCP. Because of the change of electronic V_{max} along the LL path does not coincide with the LL saddle-point structure.

Geometry optimization and Hessian matrix calculations for stationary points and the DCP, as well as the single-point CCSD(T)/IB multilevel energy calculations were carried out with the Gaussian03 package of programs.²⁸ The *GaussRate9.1* code,⁴⁷ which is an interface between *PolyRate9.3* code⁴⁸ and *Gaussian03*,²⁸ was used for obtaining the LL information along the MEPs.

2.2 Dynamical Calculations

As indicated before, the reaction between DMS and OH can proceed via two global different pathways (we will neglect the R1d channel), which turn out to be competitive reactions. In order to obtain the global reaction rate constant we have to add up the competitive fluxes as indicated in Equation 1:

$$k_{tot}(T) = k_{R1ac}(T) + k_{R1b}(T) \quad (1)$$

where $k_{R1ac}(T)$ and $k_{R1b}(T)$ are the rate constants for the addition-elimination and H-abstraction channels, respectively. In turn, $k_{R1b}(T)$ is the global flux of the two H-abstraction channels:

$$k_{R1b}(T) = k_{abs-dir}(T) + k_{abs-ind}(T) \quad (2)$$

When several complexes are formed along a mechanism, the influence of pressure in the rate constant should be taken into account. For the addition-elimination (R1ac) and the indirect H-abstraction channels, we could consider the system at the two limiting ranges of pressure-dependence. At the low-pressure limit, $k_{R1ac}(T)$ could be evaluated by applying the Canonical Unified Statistical CUS^{49,50} theory. The CUS theory⁵⁰ is a canonical

generalization of the microcanonical Unified Statistical (US) theory⁵¹ based on the probability branching analysis of Hirschfelder-Wigner.⁵² In these conditions, the elimination products $\text{CH}_3\text{SOH} + \text{CH}_3$ would be obtained as a result of a rather slow reaction, but no complex confined in the well AD would be formed (that is, the vibrationally excited AD^* adducts flying over the well AD would not become thermalized species inside it). However, it seems quite clear from experimental works^{7,8,10} that the addition reaction takes place at its high-pressure regime, because it is always assumed that the adduct (AD) presents a Boltzmann thermal distribution of its corresponding energetic states. For this reason we will only apply the high-pressure limit expression to obtain the rate coefficient for this channel. In accordance with the equilibrium approximation, the high-pressure rate constant for R1ac channel will be given by:

$$k_{\text{R1ac}}^{\text{High-P}}(T) = K_c^{\text{ad}}(T) \cdot k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T) \quad (3)$$

where $k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T)$ refers to the elimination rate constant, but with the thermally equilibrated AD complex taken as reactant, and $K_c^{\text{ad}}(T)$ is the equilibrium constant for the AD formation. This approximation is coherent with the experimental data and can be justified noting that the inverse rate constant for the addition process (taking the AD complex as reactant) is several orders of magnitude greater than $k_{\text{el}}^{\text{High-P}}(T)$ within the interval of temperatures studied in this work. This fact could be already expected from the observation of Figure 1.

Regarding the H-abstraction channel (R1b), the global rate constant for this channel would be given by the sum of the two individual H-abstraction rate constants, as indicated in Equation 2.

The rate constant expression for the direct H-abstraction, $k_{\text{abs-dir}}(T)$, does not depend on pressure, and will be given by the unique bottleneck found along the pathway, which is the one appearing in the region corresponding to the saddle point of the reaction; then,

$$k_{\text{abs-dir}}(T) = k_{\text{SPabs-dir}}(T) \quad (4)$$

However, the indirect H-abstraction channel, $k_{\text{abs-ind}}(T)$, could show pressure effects because this channel takes place via the complex RC in the entrance channel. In this way, if we consider the low-pressure limit, the CUS theory⁴⁹ must be applied, and the corresponding rate constants for this channel will be given by:

$$\frac{1}{k_{\text{abs-ind}}^{\text{Low-P}}(T)} = \frac{1}{k_{\text{ass}}(T)} - \frac{1}{k_{\text{RC}}(T)} + \frac{1}{k_{\text{SPabs-ind}}(T)} - \frac{1}{k_{\text{PC}}(T)} + \frac{1}{k_{\text{diss}}(T)} \quad (5)$$

where $k_{\text{RC}}(T)$ and $k_{\text{PC}}(T)$ are the one-way flux rate constants evaluated at the complexes formed along the reactions paths; $k_{\text{ass}}(T)$, $k_{\text{SPabs-ind}}(T)$, and $k_{\text{diss}}(T)$ are the rate constants for the association (reactants \rightarrow RC), abstraction (RC \rightarrow PC), and dissociation (PC \rightarrow products) regions, respectively, calculated at the corresponding bottlenecks. In

fact, $k_{RC}(T)$ will not be included in the calculation of $k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$ because it is big enough so that its inverse ($1/k_{RC}(T)$ term in Equation 5) becomes negligible. In addition, the dissociation region will not be included in the final $k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$ evaluation due to the high exothermicity of the channel: $k_{PC}(T)$ and $k_{diss}(T)$ take very high values and their contribution to $k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$ becomes irrelevant. Note that, despite the separation in different regions that we have done for each mechanism, according to the CUS theory⁴⁹ all the rate constants that we have done with respect to the same thermally equilibrated reactants, DMS and OH, as corresponds to a low-pressure scenario.

As for the high-pressure limit, the steady-state approximation can be applied to the RC complex in order to obtain the indirect H-abstraction rate constant:

$$k_{abs-ind}^{High-P}(T) = \frac{k_{ass}(T)k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)}{k_{-ass}(T) + k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)} \quad (6)$$

where $k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)$ and $k_{-ass}(T)$ refer to the abstraction rate constant and the inverse rate constant for the RC formation process, respectively, but taking the thermally equilibrated RC complex as reactant. This steady-state approximation can be applied because, as it will be seen later, the $k_{SPabs-ind}^{High-P}(T)$ turns out to be much greater than $k_{ass}(T)$.

The global H-abstraction rate coefficient $k_{R1b}(T)$ is obtained by means of Equation 2. Then, two different values will be obtained depending on the pressure-limit situation used in describing the indirect H-abstraction reaction, $k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$ or $k_{abs-ind}^{High-P}(T)$.

All one way flux rate constants were calculated by means of canonical variational transition-state (CVT) theory,^{24,53,53-56} corrected with the multidimensional small-curvature tunneling (SCT) coefficient⁵⁷⁻⁶⁰ when quantum effects on the nuclear motion along the reaction were possible. That is, when the reaction has a positive adiabatic ground-state potential energy barrier, V^{AG} , somewhere along the reaction path. The adiabatic potential energy includes classical potential energy and zero-point energy contributions. The CVT/SCT rate constant is defined as

$$k^{CVT/SCT}(T, s^*) = \kappa^{SCT}(T) \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s^*)}{Q^R(T)} \exp(-V(s^*)/k_B T) \quad (7)$$

where $\kappa^{SCT}(T)$ is the SCT transmission coefficient, s^* is the value of s at the free energy maximum along the reaction path (MEP) at temperature T , σ is the symmetry number, k_B is the Boltzmann's constant, h is the Planck's constant, $V(s^*)$ is the classical potential energy at s^* with zero of energy at the overall classical energy of reactants, $Q^R(T)$ is the reactant partition function per unit volume (again with zero of energy at reactants), and $Q^{GT}(T, s^*)$ is the generalized transition-state partition function with zero of energy at $V(s^*)$ and excluding the reaction coordinate. It should be noted that rotational symmetry numbers were removed for all partition functions, as they are included in σ . This symmetry number is calculated according to the following expression:⁶¹

$$\sigma(s) = \frac{n\sigma^R}{\sigma^{GT}(s)} \quad (8)$$

where n stands for the number of kinetically equivalent transition states, σ^R is the usual rotational symmetry number for reactants (or the product of these symmetry numbers if there are two molecular reactants, as in our case) and $\sigma^{GT}(s)$ corresponds to the usual rotational symmetry number of the generalized transition state at s . In our applications, we assume $\sigma^{GT}(s)$ independent of s and thus $\sigma(s)$ becomes a constant σ .

The vibrational partition functions have been evaluated within the harmonic approximation. Nevertheless, as has been previously noted, the two saddle points obtained for the two H-abstraction pathways (SP_{abs-dir} and SP_{abs-ind}) are connected via an internal rotation. Following an alternative approach, whose details are described in the Supporting Information, the R1b flux will be also calculated, just for comparison purposes, taking only into account the indirect H-abstraction pathway and including the flux corresponding to the direct abstraction process by means of the hindered partition function. This approximation has been used before by Klippenstein et al.⁶² After testing both options we finally decided to evaluate the H-abstraction rate constant considering two different competitive channels. However, the comparison with the hindered partition function approach has been established and the details can be found in the Supporting Information.

All rate constants were computed with the *PolyRate9.3* code.⁴⁸

3 RESULTS AND DISCUSSION

In this section we will firstly present the kinetics for the two individual global channels, k_{R1ac} and k_{R1b} , and after that, the overall rate constant, k_{tot} , will be analyzed as a function of temperature. The corresponding rate constants for the DMS-d₆ + OH reaction will also be calculated (they are shown in the Supporting Information), and kinetic isotope effects will be reported as a function of temperature.

3.1 Addition-Elimination channel (R1ac)

Despite previous experimental results have shown that the contribution of the addition channel to the global rate constant, in the absence of oxygen, is negligible, it has never been theoretically confirmed, and for this reason we have studied this process in the present work. As it has already been explained in the previous section, the equilibrium approximation at the high-pressure limit can be assumed for the DMS-OH adduct formation and the rate constant for this addition-elimination channel can be evaluated by means of Equation 3.

In Table I the equilibrium constants, the elimination rate constants and the global rate constants for the R1ac channel at the high-pressure regime, are shown as a function of temperature. The equilibrium constant of AD formation decreases six orders of magnitude when temperature increases from 200 to 600 K. In fact, the equilibrium constants K_c^{ad} as a function of temperature for the DMS-d₆-OH adduct formation were already published in our previous work. (Note, however, that the values given in Table 4 of reference 27 were underestimated because the symmetry number of 2 for DMS-d₆ was not included. The new values are given in Table S1 of the Supporting Information). Despite the differences in the K_c^{ad} values at the different high-levels of electronic structure theory used in our previous work, we concluded that all of them gave quite good agreement with the experimental

Table I: Equilibrium constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$) for the addition process, rate constants for the elimination process (in s^{-1}), and global rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the R1ac channel at the high-pressure limit. All values are computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T (K)	K_c^{ad}	k_{el}^{High-P}	k_{R1ac}^{High-P}
200	5.00(-16)	2.21(-11)	1.10(-26)
220	6.23(-17)	2.61(-09)	1.63(-25)
240	1.11(-17)	1.40(-07)	1.56(-24)
260	2.60(-18)	4.09(-06)	1.06(-23)
280	7.55(-19)	7.38(-05)	5.58(-23)
298	2.86(-19)	7.30(-04)	2.09(-22)
325	8.37(-20)	1.36(-02)	1.14(-21)
350	3.19(-20)	1.38(-01)	4.41(-21)
375	1.40(-20)	1.03(+00)	1.44(-20)
400	6.83(-21)	6.02(+00)	4.11(-20)
450	2.12(-21)	1.14(+02)	2.41(-19)
500	8.47(-22)	1.19(+03)	1.01(-18)
600	2.26(-22)	4.07(+04)	9.20(-18)

equilibrium constants. Consequently, the CCSD(T)/IB method has been chosen here as the high-level method but due to its better performance for the H-abstraction channel.

As for the elimination channel, the symmetry number is 2 because of the existence of two different, but kinetically equivalent elimination transition states (note that in this case, $\sigma^R = 1$ because at the high-pressure limit, a Maxwell-Boltzmann equilibrium is assumed for adduct AD that is taken as the reactant of the elimination step). Along the elimination MEP, the lowest generalized frequency, which does not correspond to any internal rotation, becomes imaginary at some points along the path. To solve this problem we have used the IVTST0-for-frequencies scheme.⁶³ This scheme is an interpolating procedure which only uses the frequency values at the three stationary points (reactants or reactant complex, saddle point and products or product complex) to describe the evolution of zero-point effects along the MEP. In any case, the final kinetic results have not significantly changed after that interpolation procedure because the highest-energy region along the MEP, where the variational transition-state has been located for the elimination process, was initially well described.

In fact, the elimination process does not present any significant variational effects because of the high classical potential energy barrier. In contrast, tunneling corrections have to be included in the rate constant calculation because the adiabatic ground-state potential energy barrier is positive. The contribution of tunneling to the elimination rate constants is included in the transmission coefficient $\kappa^{SCT}(T)$, which takes values from 1.49 at 200 K to 0.97 at 600 K. The elimination rate constant increases rapidly with temperature mainly due to entropic effects and that causes that the addition-elimination

global rate constant at the high-pressure limit also increases with temperature.

3.2 H-abstraction channel (R1b)

Regarding the indirect H-abstraction channel, the two limiting situations for pressure have been analyzed. We will first discuss the results for the low-pressure limit based on the application of CUS theory to the calculation of the overall indirect H-abstraction rate constant by Equation 5. The symmetry number for the association and the abstraction processes in this channel is 2, like for the elimination channel. However, the difference with the elimination channel is that in this case $n=1$, because there is only one association transition state and one indirect H-abstraction transition state, but σ_R is 2 because at the low-pressure regime the reactants are DMS and OH.

In Table II, the rate constants for the association process, and the H-abstraction process as well as the global rate constants for this channel at the low-pressure limit as a function of temperature, are shown.

Table II: Rate constants for the association, the H-abstraction, and the global indirect H-abstraction processes (in $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at the low-pressure limit. All rate constants have been computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses

T(K)	^a k_{ass}^{CVT}	$k_{SPabs-ind}^{TST}$	$k_{SPabs-ind}^{CVT}$	^b $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}$	$k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$
200	2.87(-10)	2.06(-12)	1.31(-12)	1.36(-12)	1.35(-12)
220	2.90(-10)	2.05(-12)	1.42(-12)	1.42(-12)	1.41(-12)
240	2.95(-10)	2.06(-12)	1.54(-12)	1.49(-12)	1.48(-12)
260	3.04(-10)	2.09(-12)	1.65(-12)	1.56(-12)	1.55(-12)
280	3.15(-10)	2.13(-12)	1.77(-12)	1.61(-12)	1.60(-12)
298	3.27(-10)	2.18(-12)	1.88(-12)	1.71(-12)	1.70(-12)
325	3.48(-10)	2.27(-12)	2.04(-12)	1.77(-12)	1.76(-12)
350	3.70(-10)	2.36(-12)	2.19(-12)	1.85(-12)	1.84(-12)
375	3.83(-10)	2.47(-12)	2.34(-12)	1.93(-12)	1.92(-12)
400	2.85(-10)	2.59(-12)	2.50(-12)	2.01(-12)	2.00(-12)
450	1.79(-10)	2.86(-12)	2.83(-12)	2.18(-12)	2.16(-12)
500	1.26(-10)	3.18(-12)	3.17(-12)	2.33(-12)	2.30(-12)
600	7.81(-11)	3.93(-12)	3.91(-12)	2.71(-12)	2.65(-12)

^a k_{ass} in Equation 5 ^b $k_{SPabs-ind}$ in Equation 5

The association process to form RC is a downhill reaction without a saddle point; then, only when the free energy is evaluated along the path does a maximum appear, so that the variational transition-state rate constant can be calculated for this region. The $k_{ass}^{CVT}(T)$ values given in the second column of Table II (that corresponds to $k_{ass}(T)$ in Equation 5) show a positive temperature dependence from 200 to 375 K but a negative temperature dependence at higher temperatures. Tunneling corrections are not needed because there is no adiabatic potential energy barrier along the association path. In any

case, due to the higher barrier in the H-abstraction region, the association turns to be kinetically irrelevant.

Along the abstraction MEP the value associated to the lowest generalized normal-mode frequency presents some instabilities (becomes imaginary) so then the IVTST-frequencies scheme⁶³ has been used in order to correct it. Variational effects in the indirect H-abstraction region are quite significant at the lower temperatures, decreasing the rate constants by a factor of 0.63 at 200 K and by a factor of 0.99 at 600 K (compare values in columns third and fourth of Table II). Furthermore, when the $k_{SPabs-ind}^{CVT}(T)$ rate constants are corrected by means of the transmission coefficients, $\kappa^{SCT}(T)$, it can be observed that the rate coefficients decrease, specially at the higher temperature range. It has to be remarked that the transmission coefficient, $\kappa^{SCT}(T)$, takes account of three contributions: tunneling effects that contribute to make $\kappa^{SCT} > 1$, non-classical reflection that contributes to make $\kappa^{SCT} < 1$, and the correction for the classical adiabatic ground-state (CAG) threshold⁶⁴ that also contributes to make $\kappa^{SCT} < 1$. Tunneling effects are not very significant, mainly due to the low adiabatic barrier and the wide shape of the adiabatic potential energy profile in the indirect H-abstraction region. Tunneling transmission coefficients increase the rate constant by only 1.18 at 200 K and become 1.0 above 260 K. In contrast, the CAG correction becomes quite important (decreases the rate coefficients by a factor of 0.95 at 200 K to a factor 0.69 at 600 K) because of the variational displacement of the generalized H-abstraction transition state as a function of temperature. The adiabatic barrier is located at $s = -0.47$ bohr, but the generalized transition state moves closer to the saddle point location as temperature increases ($s = -0.38$ bohr at 200 K and $s = -0.06$ bohr at 600 K). In the last column of Table II, the global indirect H-abstraction rate constants at the low-pressure limit are presented. Their values are nearly coincident with the $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}(T)$ ones because the H-abstraction transition state is the clear dynamical bottleneck of this elementary channel. The global rate constant for the indirect H-abstraction at the low-pressure limit shows a positive temperature dependence.

In Table III the rate constants for the association process, the inverse rate constants for the formation of the RC complex, and the H-abstraction rate constants are given as a function of temperature at the high-pressure regime, along with the global high-pressure rate constants for the indirect H-abstraction process given by Equation 6. The values of $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}(T)$ are much greater than the $k_{ass}^{CVT}(T)$ ones ($k_{SPabs-ind}^{High-P}$ and k_{ass} in Equation 6, respectively), what confirms the steady-state approximation used here. The k_{ass}^{CVT} rate coefficients are the same than the association rate constants at the low-pressure regime (see Table II). k_{ass}^{CVT} (k_{-ass} in Equation 6), increases with temperature up to 375 K where it apparently has attained a maximum value. The high-pressure indirect H-abstraction rate constants calculated from the thermally equilibrated RC complex as the reactant, do not show significant variational effects but, in contrast with the low-pressure H-abstraction, tunneling corrections here are important. They increase the rate constant by 2.10 at 200 K and by 1.05 at 600 K. In accordance with the small variational effects, the CAG correction is nearly 1.0 at all the temperatures in the range. The global rate constant for the indirect H-abstraction at the high-pressure limit shows a negative temperature dependence up to 298 K when it begins to increase with temperature.

If we analyze the two limiting situations for pressure of the indirect H-abstraction channel, it can be observed that the high-pressure rate constants are somewhat greater

Table III: Rate constants for the association and the inverse RC formation (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ and s^{-1} , respectively), the indirect H-abstraction (in s^{-1}), and the global indirect H-abstraction processes (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) at the high-pressure regime limit. All rate constants have been computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T(K)	^a k_{ass}^{CVT}	^b k_{-ass}^{CVT}	$k_{SPabs-ind}^{CVT}$	^c $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}$	$k_{abs-ind}^{High-P}(T)$
200	2.87(-10)	1.36(+10)	8.41(+07)	1.23(+08)	2.58(-12)
220	2.90(-10)	3.48(+10)	2.12(+08)	2.68(+08)	2.22(-12)
240	2.95(-10)	7.61(+10)	4.61(+08)	5.39(+08)	2.08(-12)
260	3.04(-10)	1.48(+11)	8.89(+08)	9.97(+08)	2.03(-12)
280	3.15(-10)	2.64(+11)	1.58(+09)	1.72(+09)	2.03(-12)
298	3.27(-10)	4.18(+11)	2.42(+09)	2.60(+09)	2.02(-12)
325	3.48(-10)	7.53(+11)	4.24(+09)	4.48(+09)	2.06(-12)
350	3.70(-10)	1.21(+12)	6.62(+09)	6.92(+09)	2.11(-12)
375	3.83(-10)	1.76(+12)	9.69(+09)	1.01(+10)	2.18(-12)
400	2.85(-10)	1.76(+12)	1.35(+10)	1.39(+10)	2.24(-12)
450	1.79(-10)	1.76(+12)	2.32(+10)	2.37(+10)	2.37(-12)
500	1.26(-10)	1.76(+12)	3.54(+10)	3.60(+10)	2.52(-12)
600	7.81(-11)	1.76(+12)	6.53(+10)	6.61(+10)	2.82(-12)

^a k_{ass} in Equation 6 ^b k_{-ass} in Equation 6 ^c $k_{SPabs-ind}^{High-P}$ in Equation 6

than the low-pressure ones at any temperature, but especially in the lower temperature range. These differences are mainly caused by the tunneling corrections calculated from the energetic states of the equilibrated RC complex.

The calculated rate constants for the direct H-abstraction of Equation 4 are presented in Table IV. The variational effects lower the H-abstraction rate constants by factors in the range 0.91-0.99 between 200-600 K. Due to the positive adiabatic potential energy barrier encountered, tunneling effects should be taken into account, but as for the indirect H-abstraction process, tunneling corrections are very small due to the low adiabatic potential energy barrier and the wide shape of the adiabatic potential energy profile in this region. In addition, CAG correction overcomes tunneling corrections and makes decrease the $k_{SPabs-dir}^{CVT/SCT}$ rate coefficients compared to the $k_{SPabs-dir}^{CVT}$ ones above 260 K. The global rate constants for the direct H-abstraction, $k_{abs-dir}(T)$, show a positive temperature dependence.

The global rate constants for the H-abstraction channel (R1b) given by Equation 2 as a function of temperature, are shown in Table V at the low and high-pressure limits. Our final value for the global H-abstraction rate constant at T=298 K, ranges from 2.70×10^{-12} to $3.02 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, depending on the pressure-limit chosen, and agrees quite well with the last recommended experimental value,²⁵ $(4.8 \pm 1) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, but it is still 1.8 times slower. Possible causes of the systematically underestimated theoretical rate constant values^{23,26} in comparison with the experimental results might be attributed to experimental uncertainties. For example, Ravishankara and coworkers¹⁰

Table IV: Rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the direct H-abstraction channel computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T(K)	$k_{SPabs-dir}^{TST}$	$k_{SPabs-dir}^{CVT}$	$^a k_{SPabs-dir}^{CVT/SCT}$
200	0.55(-12)	0.50(-12)	0.62(-12)
220	0.65(-12)	0.61(-12)	0.70(-12)
240	0.75(-12)	0.73(-12)	0.77(-12)
260	0.86(-12)	0.85(-12)	0.85(-12)
280	0.98(-12)	0.97(-12)	0.93(-12)
298	1.09(-12)	1.09(-12)	1.00(-12)
325	1.26(-12)	1.26(-12)	1.10(-12)
350	1.44(-12)	1.43(-12)	1.21(-12)
375	1.62(-12)	1.61(-12)	1.31(-12)
400	1.81(-12)	1.79(-12)	1.42(-12)
450	2.23(-12)	2.17(-12)	1.65(-12)
500	2.71(-12)	2.57(-12)	1.92(-12)
600	3.82(-12)	3.49(-12)	2.53(-12)

^a $k_{SPabs-dir} = k_{abs-dir}$ in Equation 4

included all bimolecular reactions in one rate coefficient (named k_{3bi} in that reference) and they assumed it represented the H-abstraction rate constant. With their model, channel R1c (elimination) is also included in that bimolecular rate constant k_{3bi} . On the theoretical counterpart, it seems that the choice of the electronic structure method used to describe the potential energy surface for this reaction is the key factor in obtaining a reliable result.

Very recently, Barnes et al.¹⁸ pointed out the necessity of further investigations on the Arrhenius parameters for the H-abstraction channel (R1b). We have evaluated the activation energy (E_a) at temperatures between 200 and 298, at the two-limiting situations for pressure. In Figure 2, the two Arrhenius plots are shown.

For the low-pressure limit, a quite linear Arrhenius plot is found, where $k(T) = (5.03 \times 10^{-12}) \exp(-189.5/T)$, with an activation energy of 0.38 kcal/mol. This expression is in very good agreement with the one described by Wine et al.⁶ $(6.8 \pm 1.1) \times 10^{-12} \exp[(-138 \pm 46)/T]$. This behaviour arises from the positive temperature dependence and absence of any significant tunneling in both the indirect H-abstraction at the low-pressure limit, and the direct H-abstraction. On the other hand, the high-pressure rate constant does not lead to a linear Arrhenius plot in that range of temperatures: it is positive in the range 298-270 K, but becomes negative below 265 K. This behaviour essentially arises from the temperature dependence of the indirect H-abstraction rate constants at the high-pressure limit. This fact is the combined result of a significant tunneling contribution at low temperatures, and the fast fall of $k_{-ass}(T)$ (see Table III) as temperature decreases. According to Equation 6, both factors tend to increase the $k_{abs-ind}^{High-P}(T)$ value as temperature lowers. To summarize, the existence of the RC complex in the indirect H-abstraction channel is the cause of the apparently odd behaviour of the

Table V: Addition-elimination (k_{R1ac}), global H-abstraction (k_{R1b}), and overall (k_{tot}) rate constants (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$), as a function of temperature, for the DMS + OH reaction, computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. The kinetic isotope effects for the DMS + OH reaction are also shown. Power of 10 in parentheses.

T(K)	k_{R1ac}^{High-P}	k_{R1b}^{Low-P}	${}^a k_{tot}$	${}^a \text{KIE}$	k_{R1b}^{High-P}	${}^b k_{tot}$	${}^b \text{KIE}$
200	1.10(-26)	1.97(-12)	1.97(-12)	2.70	3.20(-12)	3.20(-12)	2.26
220	1.63(-25)	2.11(-12)	2.11(-12)	2.73	2.91(-12)	2.91(-12)	2.30
240	1.56(-24)	2.25(-12)	2.25(-12)	2.60	2.85(-12)	2.85(-12)	2.26
260	1.06(-23)	2.40(-12)	2.40(-12)	2.48	2.87(-12)	2.87(-12)	2.21
280	5.58(-23)	2.53(-12)	2.53(-12)	2.37	2.96(-12)	2.96(-12)	2.16
298	2.09(-22)	2.70(-12)	2.70(-12)	2.35	3.02(-12)	3.02(-12)	2.12
325	1.14(-21)	2.86(-12)	2.86(-12)	2.30	3.16(-12)	3.16(-12)	2.05
350	4.41(-21)	3.05(-12)	3.05(-12)	2.24	3.32(-12)	3.32(-12)	2.02
375	1.44(-20)	3.23(-12)	3.23(-12)	2.16	3.49(-12)	3.49(-12)	1.96
400	4.11(-20)	3.42(-12)	3.42(-12)	2.08	3.66(-12)	3.66(-12)	1.90
450	2.41(-19)	3.81(-12)	3.81(-12)	2.02	4.02(-12)	4.02(-12)	1.79
500	1.01(-18)	4.22(-12)	4.22(-12)	1.90	4.44(-12)	4.44(-12)	1.69
600	9.20(-18)	5.18(-12)	5.18(-12)	1.88	5.35(-12)	5.35(-12)	1.55

^a Obtained by using the value of k_{R1b} at the low-pressure limit

^b Obtained by using the value of k_{R1b} at the high-pressure limit

Arrhenius plot for the global H-abstraction at the high-pressure limit. It is worth noting that Ravishankara and coworkers¹⁰ found the same shape for this experimental Arrhenius plot although they attributed this behaviour to trace amounts of impurities. Conversely, our theoretical results indicate that this non-linear behaviour is a real intrinsic feature of the pure reaction system.

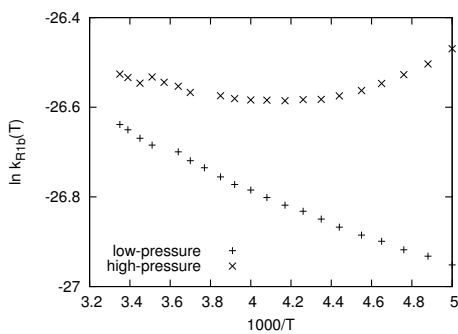


Figure 2: Arrhenius plot for the global H-abstraction (R1b) rate constants (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) computed at the two-limiting situations for pressure. T are given in K.

It seems then that the activation energy strongly depends on the pressure and this

could explain the discrepancies previously described. In this way, the experimental results agree with ours. In the recent work of Barnes et al.,¹⁸ where the pressure used in the experiments was 760 Torr, the activation energy obtained was -0.73 kcal/mol, while at lower pressures, as the ones used in the experiments of Wine et al.⁶ (50-200 Torr), the activation energy obtained was 0.27 kcal/mol.

3.3 Overall DMS + OH Rate Constant

The overall rate constants for reaction R1 have been evaluated and the kinetic isotope effects (KIEs) have been analyzed. In Table V, $k_{tot}(T)$ values are calculated by means of Equation 1. As seen in previous sections, for the addition channel (R1ac) only the high-pressure limit has been applied, whereas for the H-abstraction channel (R1b) we used both the low and the high-pressure limits. Consequently, the $k_{tot}(T)$ rate constants are also obtained at the two-limiting situations for pressure.

These two kinetic models, where the AD adduct seems to have attained the thermally equilibrated high-pressure Boltzmann energy distribution, whereas the indirect H-abstraction process could still show some pressure dependence, can be explained by two different factors, which make the minimum pressure needed to reach the high-pressure limit in the addition channel to be lower than the one for the H-abstraction channel.

On the other hand, and according to a discussion by some of us,⁶⁵ this pressure-dependence of a bimolecular reaction, initiated by a recombination process like the AD formation in the R1ac channel, or the RC formation in the indirect H-abstraction process, is closely related with the depth of the well corresponding to the prereactive complex. In two competitive reactions, like R1ac and the indirect H-abstraction, the probability to suffer deactivating collisions is higher for the adduct of the reaction with the deeper well and so demanding lower pressures in order to stabilize the adduct. In this case, the stabilization energy for AD is around 10 kcal/mol versus the 4 kcal/mol for RC. On the other hand, the high energetic barrier for the elimination, comparing with the one for the abstraction, makes also easier the stabilization of AD with respect to RC.

As it can be observed by the figures in Table V, no difference exists between the global R1b and the overall DMS + OH rate constants at each temperature. This fact is consistent with an abstraction/addition-elimination branching of 1 at all the temperatures in the range, with the branching ratio defined by means of a kinetic control, and computed as follows:

$$\frac{k_{R1b}}{k_{tot}} = \frac{k_{R1b}}{k_{R1ac} + k_{R1b}} \quad (9)$$

Experimentally, kinetic isotope effects have been observed in reaction R1.^{8,16} At 298 K the experimental reported KIE was 2.20, while at 360 K it was 2.08, in comparison with the theoretical values reported in Table V, which range from 2.35 to 2.12 at 298 K and from 2.24 to 2.02 at 350 K, from the low to the high-pressure limits, respectively. The factorization of the overall KIEs indicates that the main contribution comes from the ratio of the vibrational partition functions. This factor accounts by itself for as much as the 90% of the overall KIEs in the range of temperatures studied.

4 CONCLUSIONS

In this study, the individual rate constants for the different channels in the DMS + OH reaction (addition-elimination and H-abstraction) in the absence of oxygen were calculated as a function of temperature. The calculations were done within the framework of variational transition-state theory, with inclusion of tunneling corrections when needed. We found that in these conditions, the H-abstraction channel is the dominant one, with a branching ratio of 1.0 in the range of temperatures analyzed. The two-limiting situations for pressure in the H-abstraction channel were studied and we found that the high-pressure rate constants were somewhat bigger than the low-pressure ones. However, for the addition-elimination channel the equilibrium approximation at the high-pressure limit was assumed because the adduct had been previously detected experimentally as a stable adduct. A final rate constant for the H-abstraction channel at 298 K between 2.70×10^{-12} and 3.02×10^{-12} cm³ molec⁻¹ s⁻¹ was found, in good agreement with the experimental published works. A small but positive activation energy (0.38 kcal/mol) was computed at the low-pressure limit for the H-abstraction channel, which also supports the experimental previous results, where a near zero value was found. The rate constants for the addition-elimination channel were also calculated. This is the first work where these two channels are linked and analyzed together, assuming that the CH₃ elimination takes place from the adduct complex.

5 ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful for financial support from the Spanish “Ministerio de Educación y Ciencia” and the “Fondo Europeo de Desarrollo Regional” through project No. CTQ2005-07115/BQU, the Generalitat de Catalunya (2005SGR00400) and the use of the computational facilities of the CESCA. N.G.-G. also acknowledges the “Generalitat de Catalunya” for the FI Grant.

References

- [1] R. P. Wayne *Chemistry of Atmospheres*; Oxford University Press: New York, 3rd ed.; 2000.
- [2] J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. A. Rasmussen *Nature* **1972**, *237*, 452.
- [3] R. Charlson, J. Lovelock, M. Andreae, S. Warren *Nature* **1987**, *326*, 655.
- [4] H. Berredheim, P. H. Wine, D. D. Davis *Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere*; H. B. Singh: Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- [5] F. Yin, D. Grosjean, J. H. Seinfeld *J. Atmos. Chem.* **1990**, *11*, 309.
- [6] P. Wine, N. Kreutter, C. Gump, A. Ravishankara *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2660-2665.
- [7] T. J. Wallington, R. Atkinson, E. C. Tuazon, S. M. Aschmann *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, *18*, 837.
- [8] A. J. Hynes, R. B. Stoker, A. J. Pounds, T. McKay, J. D. Bradshaw, J. M. Nicovich, P. H. Wine *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16967.

- [9] I. Barnes, V. Bastian, K. H. Becker *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 415.
- [10] S. B. Barone, A. A. Turnipseed, A. R. Ravishankara *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14694.
- [11] A. A. Turnipseed, S. B. Barone, A. R. Ravishankara *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14703.
- [12] S. Urbanski, P. Wine *S-centered radicals*; John Wiley and Sons Ltd.: New York, 1999.
- [13] R. Atkinson, R. A. Perry, J. N. Pitts *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *54*, 14.
- [14] M. J. Kurylo *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 233.
- [15] R. Cox, D. Sheppard *Nature* **1980**, *284*, 330.
- [16] A. J. Hynes, P. H. Wine, D. H. Semmes *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4148.
- [17] M. B. Williams, P. Campuzano-Jost, D. Bauer, A. J. Hynes *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 61.
- [18] M. Albu, I. Barnes, K. H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, T. Benter *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 728.
- [19] M. L. McKee *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 10971.
- [20] M. Gu and F. Tureček *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7146.
- [21] F. Tureček *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3701.
- [22] F. Tureček *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 455.
- [23] S. Sekušak and P. Piecuch and R. J. Bartlett and M. G. Cory *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8779.
- [24] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, B. C. Garrett *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; CRC Press, Boca Raton: Florida, 1985 p. 65.
- [25] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461.
- [26] A. El-Nahas, T. Uchimaru, M. Sugie, K. Tokuhashi, A. Sekiya *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *722*, 9-19.
- [27] N. González-García, A. González-Lafont, J. M. Lluch *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 569-583.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

- [29] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [30] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274.
- [31] D. C. Langreth, J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2884.
- [32] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- [33] J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4812.
- [34] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [35] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. S. Ashvar, K. L. Bak, P. R. Taylor, M. J. Frisch *ACS Symp. Ser.* **1996**, *629*, 105.
- [36] Y. Zhao, D. G. Truhlar *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415-432.
- [37] B. J. Lynch, Y. Zhao, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
- [38] P. L. Fast, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6111.
- [39] D. G. Truhlar *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45.
- [40] P. L. Fast, M. L. Sánchez, D. G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2921.
- [41] D. G. Truhlar, A. Kupperman *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1840.
- [42] K. Fukui *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1825.
- [43] M. Page, J. W. McIver *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922.
- [44] J. Villà, D. G. Truhlar *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 317.
- [45] Y.-Y. Chuang, J. C. Corchado, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1140.
- [46] José C. Corchado and E. L. Coitiño and Y. Y. Chuang and Patton L. Fast and Donald G. Truhlar *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2424.
- [47] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Elena L. Coitiño and Donald G. Truhlar *GaussRate 9.1*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2003 <http://comp.chem.umn.edu/gaussrate>.
- [48] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Patton L. Fast and Jordi Villà and Wei-Ping Hu and Yi-Ping Liu and Gillian C. Lynch and Kiet A. Nguyen and Charles F. Jackels and Vasilios S. Melissas and Benjamin L. Lynch and Ivan Rossi and Elena L. Coitiño and Antonio Fernández-Ramos and Jingzhi Pu and Titus V. Albu and Rozeanne Steckler and Bruce C. Garret and Alan D. Isaacson and Donald G. Truhlar *PolyRate 9.3*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2004 <http://comp.chem.umn.edu/polyrate>.
- [49] W.-P. Hu, D. G. Truhlar *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.
- [50] B. C. Garrett, D. G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1853.
- [51] W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2216.
- [52] J. O. Hirschfelder, E. Wigner *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 616.

- [53] B. C. Garrett, D. G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1593.
- [54] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, A. W. Magnuson *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1730.
- [55] A. D. Isaacson, D. G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1380.
- [56] A. Fernández-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garret, D. G. Truhlar *Reviews in Computational Chemistry*; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, in press, 2006.
- [57] Y. P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. H. Lu, D. G. Truhlar, B. C. Garrett *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.
- [58] D. H. Lu, T. N. Truong, V. Melissas, G. C. Lynch, Y. P. Liu, B. C. Garrett, R. Steckler, A. D. Isaacson, S. N. Rai, G. C. Hancock, J. G. Laurderdale, T. Joseph, D. G. Truhlar *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
- [59] D. G. Truhlar, M. S. Gordon *Science* **1990**, *249*, 491.
- [60] T. N. Truong, D. H. Lu, G. C. Lynch, Y. P. Liu, V. Melissas, J. J. P. Stewart, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, A. González-Lafont, S. N. Rai, G. C. Hancock, T. Joseph, D. G. Truhlar *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *75*, 143.
- [61] P. Pechukas *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1516.
- [62] K. Matsumoto, S. J. Klippenstein, K. Tonokura, M. Koshi *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4911.
- [63] W. Hu, Y. Liu, D. Truhlar *Faraday Trans. Chem. Soc.* **1994**, *90*, 1715.
- [64] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, A. W. Magnuson *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1730.
- [65] M. Ochando-Pardo, I. Nebot-Gil, A. González-Lafont, J. M. Lluch *Submitted* .
- [66] A. L. L. East, L. Radom *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6655.
- [67] Y.-Y. Chuang, D. G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1221.
- [68] K. S. Pitzer *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 239.

Supporting Information

Using the hindered rotor approximation to calculate the R1b flux

As already explained in the main text, reaction R1b can proceed via two different saddle points (which have been called $SP_{abs-ind}$ and $SP_{abs-dir}$) that have different entrance channels but common exit routes. Their geometries are depicted in Figure S1. We

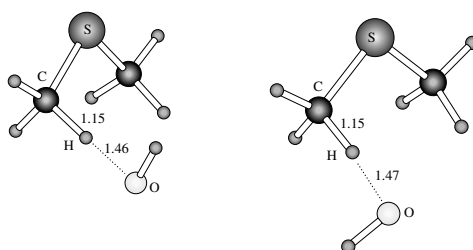


Figure S1: Geometries of the $SP_{abs-ind}$ (left) and $SP_{abs-dir}$ (right) at the MPW1K/MG3S level of theory. Distances are given in Å. Geometry for $SP_{abs-ind}$ is shown just for better comparison.

have also seen that those two saddle points are connected by the internal rotation of the OH group. Taking into account these results, we could use two different approaches for computing the rate constant of this channel, $k_{R1b}(T)$. We could consider these two routes as different paths and compute the canonical variational transition-state rate constant including tunneling corrections when needed for both of them and then obtain the global rate constant by means of Equation 2. The second approach would consist in using the connection found between these saddle-points and apply the hindered rotor approximation in order to include both of them in the same partition function (Q_{hind}).

The energetic profile that connects those saddle points is depicted in Figure S2. This energetic profile at the MPW1K/MG3S level was computed by keeping frozen the distance between the O atom in OH and the H atom in DMS (the one that is being transferred), and varying the dihedral atom that corresponds to the internal rotation. The second minimum (a very shallow one) found in that profile was used as the initial guess for a TS search. In this way, we found the second saddle-point ($SP_{abs-dir}$), in agreement with the results of Sekiya et al.²⁶ These two saddle-points only differ by 0.23 kcal/mol in terms of classical potential energy, being $SP_{abs-ind}$ the lowest of the two. We introduced then in our calculations the connection between the two H-abstraction pathways by treating that internal motion as a hindered rotation.⁶⁶ For the calculation of the corresponding hindered rotor partition functions, we have used the treatment of Chuang and Truhlar⁶⁷ for the case of a molecule with a low-frequency torsion, with P non-symmetrically equivalent minima (in our case P=2), each of symmetry σ_j , with $j=1,\dots,P$ (in our case, σ is 1 for the

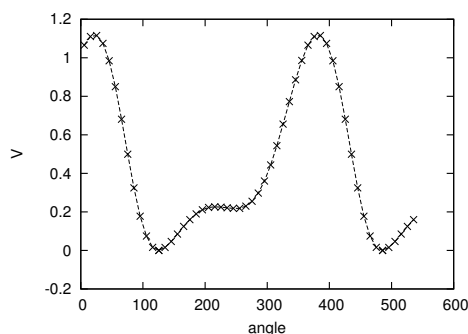


Figure S2: Classical Potential Energy (vs. $SP_{abs-ind}$, in kcal/mol) profile for the OH internal rotation at the $SP_{abs-ind}$ stationary-point. The angle is given in degrees. This classical energy profile is computed at the MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory.

two minima along the internal rotation profile). In particular, the so-called CW scheme,⁶⁷ has been adopted. Within this scheme, the effective moment of inertia for the hindered rotation is calculated following the curvilinear model given by Pitzer.⁶⁸ This effective moment of inertia would depend on s . However, we have calculated it at the lowest ($SP_{abs-ind}$) of the two minima along the internal rotation profile. The potential energy barrier for the internal rotation is calculated also with respect to the lowest minimum. The frequency for the internal rotation mode is then obtained from the corresponding moment of inertia and rotational potential energy barrier value (see Equation 5 in reference 67). It is important to remark here that the hindered rotor symmetry numbers are never included in the general expression for the symmetry number given in Equation 8.

Following this approach, the R1b flux has been also calculated taking only into account the indirect H-abstraction pathway, and including the flux corresponding to the direct abstraction process by means of the hindered partition function. Within this model, the calculated value for the k_{R1b} at 298 K is $1.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, somewhat smaller than the one presented in Table V ($2.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In this case, the hindered partition function probably tends to account for the fact that the second minimum in Figure S2 is rather like a shoulder of the lower minimum, not containing any vibrational level inside its well.

Table S1: Gibbs Free Energy of Formation from Reactants (DMS- d_6 and OH, $\sigma^R = 2$) for adduct (AD) at different temperatures. K_c is the corresponding equilibrium constant, and $(K_c)_{exp}$ is the experimental value. Free energy values and equilibrium constants are given in kcal/mol and $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$, respectively. Frequencies used in the calculations have been scaled (at the MPW1K/MG3S level of theory, that factor was 0.9581). The results for three different high-level methods are shown.

T (K)	ΔG_{AD-d_6}			$K_c \times 10^{17}$			$(K_c)_{exp} \times 10^{17}$
	MCG3/3	G3S/3	CCSD(T)/IB	MCG3/3	G3S/3	CCSD(T)/IB	
217	-4.03	-4.24	-3.44	35.2	57.2	8.89	26.7 \pm 3.5
219	-3.98	-4.19	-3.38	28.6	46.4	7.32	
221	-3.92	-4.13	-3.33	23.4	37.7	6.06	
223	-3.86	-4.07	-3.27	19.2	30.8	5.03	13.9 \pm 3.2
225	-3.81	-4.02	-3.22	15.8	25.3	4.19	
227	-3.75	-3.96	-3.16	13.1	20.8	3.50	
229	-3.70	-3.91	-3.10	10.8	17.2	2.94	8.8 \pm 1.8
231	-3.64	-3.85	-3.05	9.00	14.2	2.47	7.8 \pm 0.3
233	-3.58	-3.79	-2.99	7.52	11.8	2.09	
235	-3.53	-3.74	-2.94	6.28	9.84	1.76	
237	-3.47	-3.68	-2.88	5.28	8.23	1.50	5.0 \pm 3.0
239	-3.42	-3.63	-2.83	4.45	6.92	1.27	
241	-3.36	-3.57	-2.77	3.76	5.83	1.09	
243	-3.31	-3.51	-2.71	3.19	4.92	0.93	3.5 \pm 0.2
245	-3.25	-3.46	-2.66	2.71	4.16	0.80	
250	-3.11	-3.32	-2.52	1.82	2.78	0.55	
255	-2.97	-3.18	-2.38	1.25	1.89	0.39	
261	-2.80	-3.01	-2.21	0.81	1.21	0.26	
298.15	-1.82	-2.03	-1.23	0.09	0.136	0.033	
300	-1.72	-1.93	-1.13	0.07	0.115	0.027	
350	-0.42	-0.63	0.17	0.009	0.012	0.004	
400	0.95	0.74	1.54	0.002	0.002	0.0008	

Table S2: Equilibrium constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$) for the addition process, rate constants for the elimination process (in s^{-1}), and global rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the R2ac channel at the high-pressure limit. All values are computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T (K)	K_c^{ad}	k_{el}^{High-P}	k_{R1ac}^{High-P}
200	5.38(-16)	1.56(-11)	8.39(-27)
220	6.66(-17)	1.93(-09)	1.28(-25)
240	1.18(-17)	1.08(-07)	1.27(-24)
260	2.74(-18)	3.26(-06)	8.93(-24)
280	7.94(-19)	6.07(-05)	4.82(-23)
298	2.99(-19)	6.16(-04)	1.84(-22)
325	8.74(-20)	1.19(-02)	1.04(-21)
350	3.32(-20)	1.24(-01)	4.12(-21)
375	1.45(-20)	9.47(-01)	1.37(-20)
400	7.07(-21)	5.62(+00)	3.97(-20)
450	2.18(-21)	1.09(+02)	2.38(-19)
500	8.70(-22)	1.17(+03)	1.02(-18)
600	2.31(-22)	4.12(+04)	9.53(-18)

Table S3: Rate constants for the association, the H-abstraction, and the global indirect H-abstraction processes (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) at the low-pressure limit for the DMS-d₆ + OH reaction. All rate constants have been computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T(K)	^a k_{ass}^{CVT}	$k_{SPabs-ind}^{TST}$	$k_{SPabs-ind}^{CVT}$	^b $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}$	$k_{abs-ind}^{Low-P}(T)$
200	2.87(-10)	4.31(-13)	4.12(-13)	5.06(-13)	5.05(-13)
220	2.90(-10)	4.89(-13)	4.76(-13)	5.55(-13)	5.05(-13)
240	2.95(-10)	5.50(-13)	5.42(-13)	6.06(-13)	5.54(-13)
260	3.02(-10)	6.14(-13)	6.10(-13)	6.55(-13)	6.05(-13)
280	3.13(-10)	6.80(-13)	6.79(-13)	6.82(-13)	6.54(-13)
298	3.24(-10)	7.42(-13)	7.42(-13)	7.14(-13)	6.81(-13)
325	3.44(-10)	8.40(-13)	8.37(-13)	7.77(-13)	7.13(-13)
350	3.66(-10)	9.37(-13)	9.29(-13)	8.42(-13)	7.75(-13)
375	3.76(-10)	1.04(-12)	1.02(-12)	9.10(-13)	8.40(-13)
400	2.91(-10)	1.15(-12)	1.12(-12)	9.80(-13)	9.07(-13)
450	1.82(-10)	1.39(-12)	1.33(-12)	1.10(-12)	9.75(-13)
500	1.27(-10)	1.66(-12)	1.57(-12)	1.27(-12)	1.09(-12)
600	7.89(-11)	2.30(-12)	2.10(-12)	1.70(-12)	1.25(-12)

^a k_{ass} in Equation 5 ^b $k_{SPabs-ind}$ in Equation 5

Table S4: Rate constants for the association and the inverse RC formation (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ and s^{1-} , respectively), the indirect H-abstraction (in s^{1-}), and the global indirect H-abstraction processes (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) at the high-pressure regime limit for the DMS-d₆ + OH reaction. All rate constants have been computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T(K)	^a k_{ass}^{CVT}	^b k_{-ass}^{CVT}	$k_{SPabs-ind}^{CVT}$	^c $k_{SPabs-ind}^{CVT/SCT}$	$k_{abs-ind}^{High-P}(T)$
200	2.87(-10)	1.25(+10)	2.63(+07)	5.22(+07)	1.19(-12)
220	2.90(-10)	3.24(+10)	7.21(+07)	1.12(+08)	1.00(-12)
240	2.95(-10)	7.11(+10)	1.69(+08)	2.29(+08)	9.48(-13)
260	3.02(-10)	1.39(+11)	3.46(+08)	4.34(+08)	9.40(-13)
280	3.13(-10)	2.48(+11)	6.40(+08)	7.63(+08)	9.60(-13)
298	3.24(-10)	3.93(+11)	1.01(+09)	1.17(+09)	9.61(-13)
325	3.44(-10)	7.11(+11)	1.85(+09)	2.08(+09)	1.00(-12)
350	3.66(-10)	1.14(+12)	3.02(+09)	3.31(+09)	1.06(-12)
375	3.76(-10)	1.66(+12)	4.60(+09)	4.97(+09)	1.12(-12)
400	2.91(-10)	1.73(+12)	6.63(+09)	7.08(+09)	1.19(-12)
450	1.82(-10)	1.73(+12)	1.21(+10)	1.27(+10)	1.33(-12)
500	1.27(-10)	1.73(+12)	1.99(+10)	2.07(+10)	1.50(-12)
600	7.89(-11)	1.74(+12)	4.25(+10)	4.36(+10)	1.93(-12)

^a k_{ass} in Equation 6 ^b k_{-ass} in Equation 6 ^c $k_{SPabs-ind}^{High-P}$ in Equation 6

Table S5: Rate constants (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) for the direct H-abstraction channel for the DMS-d₆ + OH reaction, computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. Power of 10 in parentheses.

T(K)	k_{abs}^{TST}	k_{abs}^{CVT}	${}^a k_{abs}^{CVT/SCT}$
200	1.60(-13)	1.60(-13)	2.25(-13)
220	2.09(-13)	2.09(-13)	2.67(-13)
240	2.65(-13)	2.63(-13)	3.12(-13)
260	3.27(-13)	3.22(-13)	3.61(-13)
280	3.95(-13)	3.86(-13)	4.14(-13)
298	4.62(-13)	4.49(-13)	4.65(-13)
325	5.70(-13)	5.48(-13)	5.32(-13)
350	6.82(-13)	6.46(-13)	5.89(-13)
375	8.04(-13)	7.50(-13)	6.57(-13)
400	9.37(-13)	8.60(-13)	7.36(-13)
450	1.24(-12)	1.10(-12)	9.17(-13)
500	1.59(-12)	1.38(-12)	1.13(-12)
600	2.44(-12)	2.02(-12)	1.51(-12)

^a $k_{SPabs-dir} = k_{abs-dir}$ in Equation 4

Table S6: Addition-elimination (k_{R2ac}), global H-abstraction (k_{R2b}), and overall (k_{tot}) rate constants (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$), as a function of temperature, for the DMS-d₆ + OH reaction, computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of electronic-structure theory. The kinetic isotope effects for the DMS + OH reaction are also shown. Power of 10 in parentheses.

T(K)	k_{R1ac}^{High-P}	k_{R1b}^{Low-P}	${}^a k_{tot}$	${}^a \text{KIE}$	k_{R1b}^{High-P}	${}^b k_{tot}$	${}^b \text{KIE}$
200	8.39(-27)	7.30(-13)	7.30(-13)	2.70	1.42(-12)	1.42(-12)	2.26
220	1.28(-25)	7.72(-13)	7.72(-13)	2.73	1.27(-12)	1.27(-12)	2.30
240	1.27(-24)	8.66(-13)	8.66(-13)	2.60	1.26(-12)	1.26(-12)	2.26
260	8.93(-24)	9.66(-13)	9.66(-13)	2.48	1.30(-12)	1.30(-12)	2.21
280	4.82(-23)	1.07(-12)	1.07(-12)	2.37	1.37(-12)	1.37(-12)	2.16
298	1.84(-22)	1.15(-12)	1.15(-12)	2.35	1.43(-12)	1.43(-12)	2.12
325	1.04(-21)	1.24(-12)	1.24(-12)	2.30	1.54(-12)	1.54(-12)	2.05
350	4.12(-21)	1.36(-12)	1.36(-12)	2.24	1.65(-12)	1.65(-12)	2.02
375	1.37(-20)	1.50(-12)	1.50(-12)	2.16	1.78(-12)	1.78(-12)	1.96
400	3.97(-19)	1.64(-12)	1.64(-12)	2.08	1.92(-12)	1.92(-12)	1.90
450	2.38(-19)	1.89(-12)	1.89(-12)	2.02	2.24(-12)	2.24(-12)	1.79
500	1.02(-18)	2.22(-12)	2.22(-12)	1.90	2.63(-12)	2.63(-12)	1.69
600	9.53(-18)	2.76(-12)	2.76(-12)	1.88	3.44(-12)	3.44(-12)	1.55

^a Obtained by using the value of k_{R2b} at the low-pressure limit

^b Obtained by using the value of k_{R2b} at the high-pressure limit

Article IV

Núria González-García, Àngels González-Lafont and José M. Lluch.
Methanesulfinic acid reaction with OH: rate constants, mechanism and atmospheric implications. *In preparation*

Methanesulfinic acid reaction with OH: rate constants, mechanism and atmospheric implications.

Núria González-García, Àngels González-Lafont* and José M. Lluch

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain.

Abstract

The mechanism for the atmospheric oxidation of methanesulfinic acid (MSIA) has been studied. This is the first theoretical study of the reaction between the MSIA and OH radical. All the possible channels in this reaction have been studied theoretically, and their corresponding rate constants have been evaluated under the Variational Transition-State Theory (VTST) formalism. Two different products can be formed: $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical (which had been previously proposed experimentally, but with a yield of 100%), and the H_2SO_3 radical. The $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical can be formed directly or via the formation of an adduct, which produces the radical through an intramolecular H-transfer (i.e. water elimination) mechanism. For the first time, it is theoretically demonstrated that both MSA and SO_2 can be formed in the addition channel of the $\text{DMS} + \text{OH}$ reaction. The consequences of this result in the interpretation of the T-dependence of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ quotient are analyzed. The competition between the unimolecular dissociation of the CH_3SO_2 and the OH addition is proposed as one of the possible multiple branching points (along the $\text{DMS} + \text{OH}$ degradation scheme) influencing the T-dependence of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ relation.

Keywords

Methane sulfinic atmospheric oxidation

Variational Transition-State Theory

$\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ relation

Addition channel in $\text{DMS} + \text{OH}$ reaction

*angels@qf.uab.es

1 Introduction

Dimethylsulfide (DMS) is the largest natural contributor to sulfur in the troposphere.¹ It has been suggested that its atmospheric oxidation may play an important role in the formation of clouds by the production of new sulfate particles (the principal component of non-sea-salt (nss)- aerosols) which act as cloud condensation nuclei (CCN) in the marine boundary layer.² In fact, the coupling between DMS degradation scheme and aerosols formation has been classified as an important component of the planetary climate system. The main initiation step of the DMS oxidation is the reaction with OH, which proceeds by a two-channel mechanism (H-abstraction vs. OH-addition).

Methanesulfinic acid (MSIA) is produced in the gas phase oxidation of DMS by OH radicals along the OH-addition branch. This idea was first proposed by Yin et al.,³ and according to their reaction scheme, part of the DMS is oxidised to DMSO, which is then further oxidised to MSIA. Also according to their estimations, the product yield from the reaction between DMSO and OH should be 70% MSIA. In a later study by Hertel et al.,⁴ based on part on the reaction scheme of Yin et al.,³ it was found that MSIA could indeed be a very important product/intermediate in the atmospheric oxidation of DMS. They calculated that MSIA could be present in the atmosphere in concentrations comparable to MSA (methanesulfonic acid). In spite of these mechanistic proposals, MSIA had never been observed, neither in the laboratory studies nor by field measurement. Sørensen et al.⁵ identified it for the first time as a product of the reaction between DMS + OH although, when studying the OH-initiated oxidation of DMSO, MSIA was not detected.

A proposed mechanism leading to MSIA⁵ is the decomposition of the adduct formed by the addition of OH to DMSO, according to the following process:

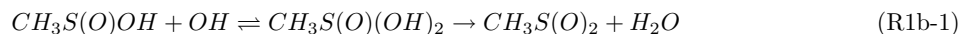


This mechanism was supported by several more recent experimental and theoretical studies where MSIA was firmly established as the major product of the OH-oxidation of DMSO in the absence of oxygen.

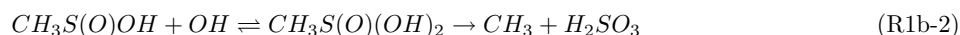
The reaction of MSIA with OH was proposed⁵ to proceed via the formation of $CH_3S(O)_2$ radicals as shown in the next reaction:



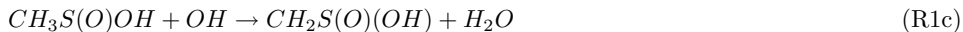
This suggests that MSIA could be an important intermediate for the $CH_3S(O)_2$ formed within the OH-addition pathway of DMS. According to LeBras and coworkers,⁶ reaction (R1a) may proceed by direct abstraction of H atom or by OH addition to S followed by H_2O elimination and formation of $CH_3S(O)_2$.



Flyunt et al.,⁷ using a pulse radiolysis technique, showed that MSIA behaves in many aspects like DMSO, i.e. the OH radical reacts preferentially by addition and subsequent fragmentation, giving rise, in the case of MSIA, to either methanesulfonyl (by reaction R1b-1) or methyl radicals:



Finally, the H-abstraction from the CH₃ group in MSIA could be another route of reaction MSIA + OH:



However, Yin et al.³ performed bond dissociation energy (BDE) calculations to show that the CH₃S(O)O-H bond is weaker than the H-CH₂S(O)OH bond, which supports the hypothesis that reaction R1c is negligible.

The interpretation of the variation with temperature of field observables, as the nss-SO₄²⁻/MSA ratio, from DMS-oxidation end products has frequently been used to assess the effect of DMS on Earth climate. The importance of this ratio is related to the availability of aerosols, fog, and clouds, and the stability of the gas-phase species which are taken up by the condensed medium. However, the final distribution of oxidized sulfur-based products under various atmospheric conditions is still controversial due to the many branches in the DMS degradation mechanism. The initial two-channel reaction between DMS and OH is one of the important branching points in the DMS mechanism. For this reason, the nss-SO₄²⁻/MSA ratio in both marine aerosols and ice-cores has been thought to reflect the effects of the change from a predominantly H-abstraction mechanism at high temperatures to a predominantly addition mechanism at lower temperatures. In these interpretations sulfate formation is thought to be associated with the H-abstraction channel while MSA would be formed in the addition channel. Hynes et al.⁸ and Ravishankara and coworkers⁹ calculated this branching ratio from the rate constants obtained in their respective models. Ravishankara and coworkers¹⁰ finally concluded that their calculated branching ratios between the initial OH-addition and H-abstraction could not explain the large increase in the nss-SO₄²⁻/MSA ratio with increasing temperature. They proposed that the oxidation of CH₃S (formed along the abstraction pathway) to CH₃SO_x as the key branch point to explain the field observations in DMS oxidation. Barone et al.¹¹ also concluded that the T-dependence of OH-addition vs. H-abstraction is not strong enough to rationalize completely the variations in the nss-SO₄²⁻/MSA ratios observed in the ice-cores and with latitude. They suggested that the steep temperature-dependent branching ratio between SO₂ and MSA could be a result of the competition between the unimolecular dissociation of the CH₃S(O)₂ radical, leading to SO₂ and then H₂SO₄, and the reaction of this radical with O₃ to further oxidize the sulfur atom without breaking the S-C bond, leading to MSA. The T-dependence of the atmospheric nss-SO₄²⁻/MSA branching was shown to reflect the activation energy for the CH₃S(O)₂ dissociation (see Figure 4 in reference 11). As the reaction between MSIA + OH leads to CH₃S(O)₂ (see reactions R1a and R1b-1), so connecting the OH-initiated addition branch with the OH-initiated abstraction branch of the DMS degradation mechanism, it might be a crucial process in order to understand the end-products distribution of the DMS oxidation, and, in particular, for the nss-SO₄²⁻/MSA ratio found in the atmosphere.

In our laboratory, we have performed several studies following the different reactions along the OH-addition and H-abstraction pathways of DMS atmospheric oxidation.¹²⁻¹⁴ We first characterized the initiation routes of the DMS atmospheric oxidation by reaction with OH.^{12,13} Our calculations showed in good agreement with experimental observations that, in the absence of oxygen, the main reaction is the H-abstraction channel. Although

the OH-adduct is formed, it does decompose back to reactants because the fragmentation reaction (to form $\text{CH}_3\text{SOH} + \text{CH}_3$) is very slow. In the presence of oxygen the situation is completely different. The oxygen scavenges the $\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$ adduct very fast to mainly form DMSO. The reaction between DMSO and OH has been found to be very fast, so this removal process is likely to be the dominant atmospheric sink of DMSO. As indicated above, there is now a general agreement that MSIA is one of the products from the OH-initiated oxidation of DMSO. Very recently, we performed a theoretical study on the mechanism of the DMSO + OH reaction and we found the branching ratio for the MSIA production was around 98% at 298 K,¹⁴ in good agreement with the experimental yield of 0.9 ± 0.2 at the same temperature.⁶ Then, as a final step in the studies we have performed regarding the OH-addition channel in the DMS + OH atmospheric oxidation, in this work we will study the MSIA + OH reaction, mainly focusing in the mechanism and kinetics of $\text{CH}_3\text{S(O)}_2$ formation. We will also discuss the possible role of $\text{CH}_3\text{S(O)}_2$ radical in the $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ ratio.

2 Method of Calculation

In this section we will describe the technical details of the electronic structure and the dynamical calculations.

2.1 Electronic Structure Calculations.

Geometry optimization, energies, and first and second energy derivatives for the different reactions proposed were calculated by using the modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics (mPW1K) functional¹⁵ with the MG3S basis set.^{16,17} The nature of the stationary points has been determined by means of the analysis of the number of imaginary frequencies: $\text{NIMAG} = 1$ for saddle points or $\text{NIMAG} = 0$ for minima. Energies at all the stationary points were then recalculated at the higher level of theory: CCSD(T)/IB, from Truhlar and coworkers,^{18,19} where the CCSD(T) stands for Coupled Cluster approach with Single and Double excitations and quasiperturbative connected Triples and IB stand for extrapolation to the infinite basis set. The CCSD(T) calculations are frozen core.

The different stationary points found correspond to the three channel-mechanism described the Introduction section: a H-abstraction channel (R1a) an addition- H_2O -elimination channel (R1b-1), and an addition- CH_3 -elimination channel (R1b-2). The mechanism of the abstraction reaction (R1a) was found to proceed via a complex in the entrance channel (RCabs), followed by the saddle-point structure of this H-abstraction process (SPabs). The final abstraction products (H_2O and $\text{CH}_3\text{S(O)}_2$ radical) are not formed directly but through another complex structure, called PC. On the other hand, in both (R1b-1) and (R1b-2), an addition-type of complex (which will be called AD) is formed. The formation of this AD takes place via a previous reactant complex, quite similar to the RC in the R1a channel, which through a saddle point (SPad) forms the AD. The AD can evolve by the either the intramolecular H-abstraction, to form the abstraction products described in channel R1a (i.e. PC and after that H_2O and $\text{CH}_3\text{S(O)}_2$ radical), or by the elimination of the methyl group to form $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3$ radical. Both the intramolecular H-abstraction and the CH_3 -elimination channels were found to proceed

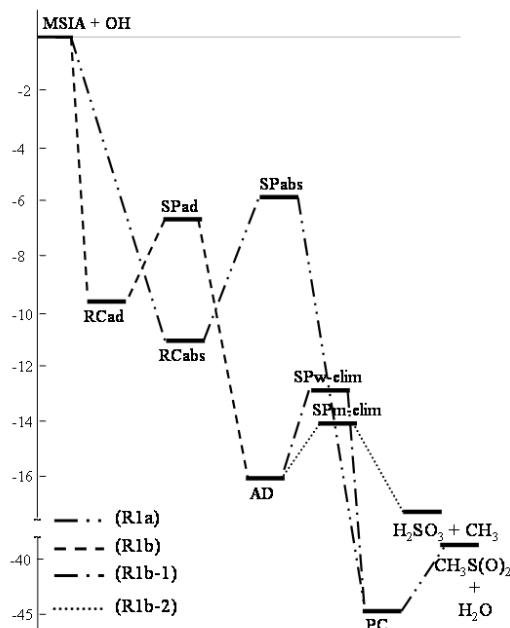


Figure 1: Classical potential energy diagram for the MSIA + OH reaction: three reaction channels are shown. Energies calculated at the CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S level.

through a saddle-point, SPw-elim and SPM-elim, respectively (*w-elim* and *m-elim* stands for water-elimination and methyl-elimination, respectively). A global description of the three degradation routes for the MSIA plus OH reaction is depicted in Figure 1.

To ensure the connectivity between the stationary points found and for their use in the dynamical calculations, the minimum energy path (MEP)²⁰ in an isoinertial mass-weighted Cartesian coordinate system was calculated starting from each saddle-point geometry found, by following the Page-McIver algorithm²¹ at the mPW1K/MG3S level of theory. A step size, δs , of 0.01 bohr (where s denotes the distance along the MEP in an isoinertial mass-scaled coordinate system with a scaling mass equal to 1 amu) was used in all cases. The second derivative matrix was calculated at every two points of each MEP. For the two association regions (RCabs and RCad formation) we built a distinguished reaction coordinate path (DCP) at the mPW1K/MG3S level, because those are barrierless process, i.e., without saddle point.

For all the regions, the interpolated single-point energy correction (ISPE)²² procedure was used for the variational transition-state calculations. The ISPE method is a dual-level direct dynamics scheme that uses a low-level (LL) path, and corrects the energy by interpolating (with a mapping function) the energy differences, at some points along the path, between this low-level path and single-point energy calculations at a higher level

(HL). In this work we used the mPW1K/MG3S method as the LL and the CCSD(T)/IB as the HL. Thus, in addition to the stationary points, we calculated the HL energy at several non-stationary points along the MEPs or DCPs.

The generalized normal-mode analysis along the MEPs and the DCPs was performed in mass-scaled Cartesian coordinates. The reoriented dividing surface (RODS)²³ algorithm was used to improve the generalized frequencies along the MEPs whereas along the DCPs, the algorithm becomes completely necessary to obtain reliable generalized eigenvectors and frequencies.

Geometry optimization, and Hessian matrix for stationary points, as well as HL single-point energy calculations, were carried out with the Gaussian03 package of programs.²⁴ The GAUSSRATE9.1 code,²⁵ which is an interface linking POLYRATE9.3²⁶ and Gaussian03,²⁴ was used for calculating the LL information along the MEPs and DCPs.

2.2 Dynamical Calculations.

All the rate constants were calculated by means of canonical variational transition-state (CVT) theory,²⁷⁻³¹ corrected with the multidimensional small-curvature tunneling (SCT) coefficient³²⁻³⁵ when quantum effects on the nuclear motion were possible. That is, when the reaction has a positive adiabatic ground-state potential energy barrier, V^{AG} , somewhere along the reaction path. The adiabatic potential energy includes classical potential energy and zero-point energy contributions. The CVT/SCT rate constant is defined as

$$k^{CVT/SCT}(T, s^*) = \kappa^{SCT}(T) \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s^*)}{Q^R(T)} \exp(-V(s^*)/k_B T) \quad (1)$$

where $\kappa^{SCT}(T)$ is the SCT transmission coefficient, s^* is the value of s at the free energy maximum along the reaction path (MEP or DCP) at temperature T , σ is the symmetry number, k_B is the Boltzmann's constant, h is the Planck's constant, $V(s^*)$ is the classical potential energy at s^* with zero of energy at the overall classical energy of reactants, $Q^R(T)$ is the reactant partition function per unit volume (again with zero of energy at reactants), and $Q^{GT}(T, s^*)$ is the generalized transition-state partition function with zero of energy at $V(s^*)$ and excluding the reaction coordinate. It should be noted that rotational symmetry numbers were removed for all partition functions, as they are included in σ . The description of this symmetry number can be found elsewhere.^{13, 14, 36} In all cases the vibrational partition functions have been evaluated within the harmonic approximation. All rate constants were computed with the POLYRATE9.3 code.²⁶

Taking into account the mechanism for the MSIA + OH reaction, and neglecting reaction R1c (the reasons have been explained before), the whole rate constant for reaction R1 will be the sum of the fluxes for each possible channel:

$$k_{MSIA+OH}(T) = k_{R1a}(T) + k_{R1b}(T) \quad (2)$$

where $k_{R1a}(T)$ and $k_{R1b}(T)$ are the rate constants for the H-abstraction and the addition-elimination mechanisms, respectively.

All rate constants have been evaluated at the low-pressure limit. On the basis of the experimental work published by Kukui et al.,⁶ we have not calculated the corresponding values at the high-pressure limit. In that work, the product yield of the reaction was independent of pressure in the range 200 - 400 torr, and no indication of stabilized complex formation was found. Moreover, taking into account that all the channels take place at energies below reactants, there are no energetic barriers which could help to stabilize the intermediates.

In this way, we applied the Canonical Unified Statistics (CUS) theory³⁷ to obtain the rate constant for the H-abstraction channel (R1a). This theory is a canonical generalization of the microcanonical Unified Statistical (US) theory³⁸ based on the probability branching analysis of Hirschfelder-Wigner.³⁹ The corresponding rate constant, $k_{R1a}(T)$, will be given by:

$$\frac{1}{k_{R1a}(T)} = \frac{1}{k_{ass-abs}(T)} - \frac{1}{k_{RCabs}(T)} + \frac{1}{k_{SPabs}(T)} - \frac{1}{k_{PC}(T)} + \frac{1}{k_{diss}(T)} \quad (3)$$

where $k_{RCabs}(T)$ and $k_{PC}(T)$ are the one-way flux rate constants evaluated at the complexes formed along the reaction path (RCabs and PC, respectively). In fact, none of these terms will be included because they are big enough so that their inverse term in the corresponding CUS equation become negligible. In Equation 3, $k_{ass-abs}(T)$, $k_{SPabs}(T)$, and $k_{diss}(T)$ are the rate constants for the association (reactants \rightarrow RCabs), abstraction (RCabs \rightarrow PC), and dissociation (PC \rightarrow products) regions, respectively, for this channel. Moreover, the dissociation region will not be included in the final $k_{R1a}(T)$ and $k_{R1b-1}(T)$ evaluation due to the high exothermicity of the channel: $k_{PC}(T)$ and $k_{diss}(T)$ take very high values and their contribution to the rate constants of the channel becomes irrelevant.

On the other hand, to obtain the rate constant corresponding to the (R1b) channel (including the two different eliminations) we applied both the CUS³⁷ and the Competitive Canonical Unified Statistical (CCUS)⁴⁰ theories, because several bottlenecks, both consecutive and competitive, appeared. In this way, the rate constant for channel (R1b) is given by:

$$\frac{1}{k_{R1b}(T)} = \frac{1}{k_{ass-ad}(T)} - \frac{1}{k_{RCad}(T)} + \frac{1}{k_{SPad}(T)} - \frac{1}{k_{AD}(T)} + \frac{1}{k'_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \quad (4)$$

where $k_{RCad}(T)$ and $k_{AD}(T)$ are the one-way flux rate constants evaluated at the complexes formed along the reaction path (RCad and AD, respectively). It should be noted that, for the same reasons explained above, $k_{RCad}(T)$ and $k_{AD}(T)$ have not been included. $k_{ass-ad}(T)$, $k_{SPad}(T)$ and $k_{SPm-elim}(T)$ are the rate constants for the association (reactants \rightarrow RCad), addition (RCad \rightarrow AD) and methyl-elimination (AD \rightarrow H₂SO₃ + CH₃) regions, respectively. $k'_{SPw-elim}(T)$ includes the contribution of the two regions found in the (R1b-1) channel, after the adduct formation; i.e. the water-elimination and the

dissociation regions. However, as previously mentioned, the dissociation region will not be included in the calculations.

$$\frac{1}{k'_{SPw-elim}(T)} = \frac{1}{k_{SPw-elim}(T)} - \frac{1}{k_{PC}(T)} + \frac{1}{k_{diss}(T)} \quad (5)$$

As mentioned before, adduct AD can decompose by two different competitive channels, leading to different products. Their corresponding rate constants are obtained from Equations 6 and 7.

$$k_{R1b-1}(T) = \frac{k_{SPw-elim}(T)}{k_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \cdot k_{R1b}(T) \quad (6)$$

$$k_{R1b-2}(T) = \frac{k_{SPm-elim}(T)}{k_{SPw-elim}(T) + k_{SPm-elim}(T)} \cdot k_{R1b}(T) \quad (7)$$

All these rate constants are calculated at the corresponding bottlenecks in each region of the PES. Note that, despite the separation in different regions that we have done for each mechanism, according to the CUS theory⁴¹ all the rate constants are calculated with respect to the same thermally equilibrated reactants, MSIA and OH, as corresponds to a low-pressure scenario.

Finally the rate constants for the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ unimolecular dissociation into $\text{CH}_3 + \text{SO}_2$ will be calculated as a function of temperature assuming that the lifetime of this radical is long enough to be stabilized. In this sense, we can evaluate if the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical could react with other atmospheric species.

3 Results and Discussion

In this section we will firstly present the results corresponding to both the electronic-structure and dynamical studies for each individual channel, and finally, a global view of the reaction will be presented. All the energies given in the text are adiabatic potential energies vs. MSIA + OH, and correspond to the electronic-structure level, named HL before, CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S.

3.1 H-abstraction channel (R1a)

In Figure 2, the geometrical representations of the stationary points along the H-abstraction channel (R1a) are presented. Firstly, a reactant complex (named RCabs) is formed, stabilized by 9.25 kcal/mol. This stabilization is mainly due to the two H-bonds formed between O1 in MSIA and H in OH, and H1 in MSIA and O in OH (see Figure 2 for numbering). This last distance becomes the reaction coordinate in the next region of the PES (which is the abstraction). The formation of this complex takes place without a potential energy barrier and, in this sense, VTST becomes necessary to calculate the rate

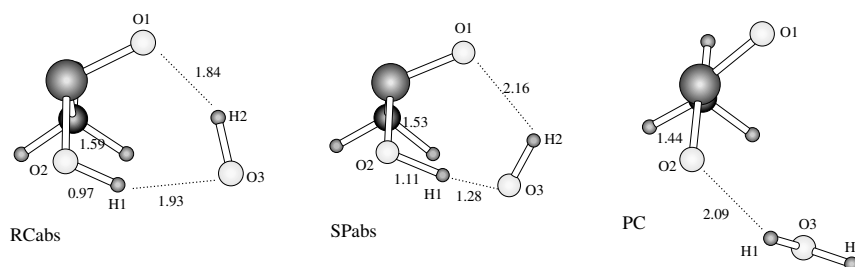


Figure 2: Geometrical representations of the complexes (RCabs and PC) and saddle point (SPabs) along the H-abstraction (R1a) channel in the MSIA + OH reaction. Distances are given in Å and angles in degrees.

constant for the association region. The next point along the PES is the saddle-point (named SPabs) corresponding to the abstraction of the H1 in MSIA by the OH group. The SPabs is 6.82 kcal/mol under reactants. The distance of the O-H breaking bond is 1.11 Å while the forming bond is 1.28 Å, 0.14 Å longer and 0.64 Å shorter, respectively, than in the RCabs structure. The products of this reaction ($\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) are not formed directly from the SPabs, but through a product complex structure (called PC) which is stabilized 39.97 kcal/mol. The PC structure presents a long H-bond between O2-H1 atoms (the broken bond).

In summary, three different regions appear in the PES of the H-abstraction channel: the association region ($\text{MSIA} + \text{OH} \rightarrow \text{RCabs}$) which does not present a maximum along the classical potential energy profile; the H-abstraction ($\text{RCabs} \rightarrow \text{PC}$) where the dynamical bottleneck of the reaction will be situated around the SPabs structure; and the dissociation region that represents the H-bond breaking in the PC complex, to finally form the products. As has been previously said, due to the high exothermicity of the reaction, the dissociation region will not be included in the evaluation of the rate constant.

The rate constants for the association and abstraction regions have been calculated in the range of 200-600 K, and the results can be seen in Table 2. For the RCabs formation, only the CVT rate constants are given, while for the abstraction region we can evaluate the variational effects. However, they turn to be not very important: at $T = 200$ K, they slow the rate constant by a factor of 1.51. If we compare the rate constants for the two regions, the association is always faster than the abstraction in all the range of temperatures analyzed. However, this difference decreases as the temperature increases: at $T = 200$ K the association rate constant is 7.4 times faster than the abstraction one, while at $T = 600$ K this difference is only 2.4. For this reason, the two dynamical bottlenecks in the path must be taken into account in the calculation of the global flux for channel R1a.

3.2 Addition-elimination channel (R1b)

The formation of an adduct between MSIA and OH radical, where the O atom in the hydroxyl radical is bonded to the S atom in MSIA, was previously proposed by Le Bras.⁶

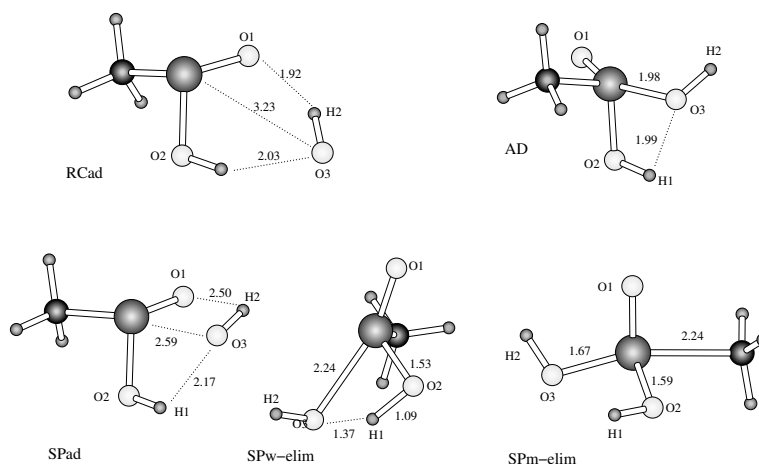


Figure 3: Geometrical representations of the complexes (RCad and AD) and saddle points (SPad, SPw-elim and SPm-elim) along the addition-H₂O elimination and addition-CH₃ elimination (R1b-1 and R1b-2) channels the MSIA + OH reaction. Distances are given in Å and angles in degrees.

However, this adduct was neither experimentally detected nor theoretically characterized. We studied the formation of this adduct and we found it proceeds via an initial complex, named RCad (see Figure 3), whose structure is quite similar to the RCabs geometry previously described: the RCad complex represents also a two H-bonded structure, but the H-bonds are weaker than the ones in RCabs. This difference produces a lower stabilization energy of RCad in comparison with RCabs: 7.95 vs. 9.25 kcal/mol, respectively. The RCad complex forms the adduct AD via a saddle-point (named SPad), situated 4.75 kcal/mol under reactants. The geometry of AD can be seen in Figure 3. The S-O3 atoms bond distance in the MSIA-OH adduct is 1.98 Å, much shorter than the corresponding bond (2.26 Å) in the DMS-OH,¹² and quite similar to the one in the DMSO-OH adduct (1.92 Å).¹³ These distances are in agreement with their relative stabilization energies: 12.84, 8.85 and 10.85 kcal/mol, respectively (at the mPW1K/MG3S level of theory).^{12, 13}

Once this adduct is formed, it can decompose following two different elimination routes. Although the energy stabilization of this adduct AD is important, due to the low barriers found for those two elimination pathways, and taking into account the experimental evidences (no P-dependences were observed), we did not apply the steady-state approximation for this channel.

The rate constants for both the association and addition regions can be seen in Table 3 (see columns 2 and 3). As the association region in channel R1a, the RCad complex is formed without any classical potential energy barrier which means the CVT formulism should be applied in order to calculate the corresponding rate constant. For the addition region we could calculate both the TST and the CVT rate constants. However, they were not very important and for this reason they are not shown in Table 3.

The final value of the rate constant for the channel (R1b) is also shown in Table 3 (last

column). Then, the global flux for the addition-elimination channel is mainly determined by the addition bottleneck. It is clear that the two possible decomposition routes do not determine the final rate constant of the whole channel.

3.2.1 Water elimination: channel (R1b-1)

We confirm the existence of a second pathway to form the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical, via the elimination of a water molecule (i.e. an internal H-abstraction) from the AD structure. The saddle point connecting this AD with the corresponding PC (common point with the R1a channel), named SPw-elim, is depicted in Figure 3. This SPw-elim is 6.78 kcal/mol below reactants, but 5.62 kcal/mol above the AD complex. The saddle-point structure is characterized by the two bond distances S-O3 and S-O2, which are 0.26 Å longer and 0.45 Å shorter than in AD, respectively. The internal O-H distance (the forming bond) is 1.37 Å, 0.62 Å shorter than in the AD stationary-point.

The rate constants for each region of this channel, together with the global rate constant for the addition-water-elimination (R1b-1) channel (obtained by means of Equation 6) as a function of temperature are listed in Table 3. Comparing these values with the previous ones obtained for the direct H-abstraction (R1a channel), this mechanism turns out to be irrelevant. Just as an example, at $T = 298$ K, the rate constant for the direct H-abstraction is 5.0×10^{-10} while for the (R1b-1) channel it is $1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In consequence, the 100% of $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical formed in the reaction comes from the direct H-abstraction channel.

The way in which the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical is formed will influence its excitation energy ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2^*$) that will be used in the decomposition of this radical to finally form the SO_2 . Then, to evaluate the internal energy of the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radicals formed we should take into account it is only formed by direct H-abstraction; i.e., channel (R1a).

3.2.2 Methyl elimination: channel (R1b-2)

A second possible route for the AD adduct fragmentation is the S-C bond breaking, that takes place through the SPm-elim saddle point, which connects with the products of the (R1b-1) pathway: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3$. The SPm-elim structure is depicted in Figure 3 and its main characteristic is the long S-C bond, 0.48 Å longer than in the AD structure. This elongation produces that the two S-OH bonds become shorter. The SPm-elim is 12.41 kcal/mol under reactants, and 0.01 kcal/mol under AD. This would mean that all the AD formed will rapidly decomposes to form the methyl-elimination products. However as the AD is not stabilized (we are not assuming the steady-state approximation) the free energy barrier in this area is not negligible. For this reason, all the three regions are included in the computation of the global flux; all the rate constants for this mechanism are listed in Table 3. If we compare the rate constants corresponding to each individual region, we can see that the most relevant dynamical bottleneck is the one corresponding to the addition region. Then, comparing the rates constants for the water-elimination and the methyl-elimination it is clear that all the adduct AD formed will rapidly decompose into H_2SO_3 and CH_3 . This could be expected from the higher barrier found in the water-elimination region (compare the two energies for SPw-elim and SPm-elim).

3.3 Global rate constant for MSIA + OH

The global rate constant for the reaction between MSIA + OH is obtained by adding the corresponding fluxes for each channel (see Equation 2). In Table 4 these rate constants are listed as a function of temperature. Our final value at $T = 298$ K, $7.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, is overestimated with respect to the experimental result obtained by Le Bras:⁶ $(9 \pm 3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

It should be taken into account that this experimental value was obtained by fitting a model involving more than 15 reactions. Some of the rate constants used for those reactions were obtained from literature, others from the same work and others were estimated. Moreover, the model assumed that the only product in reaction R1 was the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical. However, our rate constant includes the flux for the addition-elimination channel (R1b), which yields to the H_2SO_3 formation. This channel was not taken into account in the experimental model, but its contribution to the global rate constant, at $T = 298$ K is 36.5%, so it should be included in the models for this reaction.

For this reason, we also compared the flux corresponding just to the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ formation by channel (R1a) (see Table 2), and neglecting channel (R1b-1). Now the value is $5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, still faster than the experimental value, but closer.

In Table 4 the contribution of the H-abstraction channel to the global rate constant is listed as a function of temperature. The most relevant result is the important contribution of channel (R1b) to the global mechanism. Experimentally H_2SO_3 was not detected before and it could be due to its low vapor pressure. However, the decomposition of this species into water and SO_2 could be fast enough to contribute to the global production of sulfur dioxide. This could also explain the discrepancies between our results and the experimental one,⁶ because in their model they were assuming SO_2 as the only product of the reaction.

As has been previously noted, all the rate constants increases as the temperature decreases. The Arrhenius plot for each individual channel together with the corresponding to the global rate constants are depicted in Figure 4. Despite the absence of experimental evidences for that negative T-dependence, our results predict a clear negative activation energy. In the range of temperatures studied (200-600 K), the activation energy for the MSIA + OH reaction is -4.74 kcal/mol.

4 Atmospheric implications

The MSIA oxidation in the atmosphere by reaction with hydroxyl radical seems to be its major degradation pathway. The $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical is the main product formed, with a yield about 80%. Ravishankara and coworkers proposed the degradation of this radical as the key branching point in the so cited T-dependence of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ ratio. The authors ruled out the first hypothesis which proposed that this ratio was controlled by the initial H-abstraction/addition branching in the $\text{DMS} + \text{OH}$ reaction. This hypothesis was based in the fact that MSA was produced in the addition channel was the SO_4^{2-} came from the SO_2 formed in the H-abstraction channel. In this work we have demonstrated that both MSA and SO_2 may be formed in the addition channel; this results cancel the first hypothesis. According with Ravishankara's hypothesis, we analyzed the competition

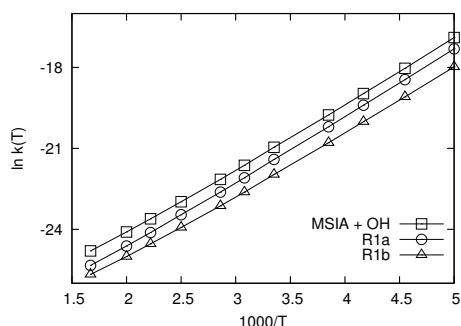


Figure 4: Arrhenius plot for the two channels and the global rate constants (in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) T are given in K.

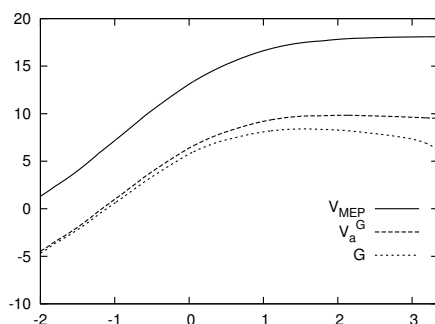


Figure 5: Classical potential energy (V_{MEP}), adiabatic potential energy (V_a^G), and Gibbs free energy (G) in kcal/mol profiles along the reaction path (the reaction coordinate depicted is arbitrary) for the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ decomposition at the CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S level of electronic-structure theory.

between unimolecular decomposition of the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical and its possible bimolecular reactions. Specifically, we compare the energetic barriers for the S-C bond breaking (to form the SO_2 species) and the OH addition to directly form the MSA. Although a rigorous numerical analysis has not been performed, our results that one key branching point in the T-dependence of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ ratio is the reactions of the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical.

In Figure 5 the different energetic profiles at the CCSD(T)/IB//mPW1K/MG3S (classical and adiabatic potential energy, together with the Gibbs Free energy) for the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3$ reaction are shown. The adiabatic maximum is 9.83 kcal/mol above reactants, while at $T = 298 \text{ K}$, the free energy barrier is 8.40 kcal/mol.

Butkovskaya and Setser⁴² have recently shown that about the 60% of the exothermicity of the reaction forming $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ remains in the radical. This percentage is even larger when the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ is formed by the indirect mechanism (R1b-1 channel). In these conditions, and with the results obtained, the 60% of 38.08 kcal/mol (which is about 23

kcal/mol) remains in the radical as energy available for dissociation. Taking into account the values previously reported for the energy barriers of the decomposition, the radical has enough energy to rapidly decompose into CH_3 and SO_2 . This would yield to a very low probability of bimolecular reactions of this radical with other species.

However, as the temperature decreases, the energy available for decomposition decreases, and in consequence increases the number of $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radicals stabilized. Those radicals can react with other species present in the atmosphere: hydroxyl radicals can be added forming MSA directly, as proposed by Le Bras and coworkers.⁶ This addition reaction takes place without any potential energy barrier, which means it will be favoured at low temperatures.

In summary, the competition between the unimolecular dissociation of the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical and the OH-addition would explain the steep temperature-dependent branching ratio between SO_2 and MSA: as the temperature increases the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical decomposes faster, decreasing fastly the MSA yield. However, although the $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$ radical is influencing the $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ ratio, taking into account the multiple connections in the $\text{DMS} + \text{OH}$ degradation scheme, we would expect other species could influence those field observations.

5 Acknowledgement

We are grateful for financial support from the Spanish “Ministerio de Educación y Ciencia” and the “Fondo Europeo de Desarrollo Regional” through project No. CTQ2005-07115/BQU, the Generalitat de Catalunya (2005SGR00400) and the use of the computational facilities of the CESCA. N.G.-G. also acknowledges the “Generalitat de Catalunya” for the FI Grant.

References

- [1] Bates, T. S.; Lamb, B. K.; Guenther, A.; Dignon, J.; Stoiber, R. E. *J. Atmos. Chem.* **1992**, *14*, 315.
- [2] Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andreae, M. O.; Warren, S. G. *Nature* **1987**, *326*, 655.
- [3] Yin, F.; Grosjean, D.; Seinfeld, J. H. *J. Atmos. Chem.* **1990**, *11*, 309.
- [4] O. Hertel and J. Christensen and Ø. Hov, *Atmos. Environ.* **1994**, *15*, 2431.
- [5] S. Sørensen and H. Falbe-Hansen and M. Mangoni and J. Hjorth and N. R. Jensen, *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*, 299.
- [6] Kukui, A.; Borissenko, D.; Laverdet, G.; Bras, G. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5732.
- [7] R. Flyunt and O. Makogon and M. N. Schuchmann and K-D Asmus and C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *2*, 787.
- [8] Hynes, A. J.; Wine, P. H.; Semmes, D. H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4148.
- [9] Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14694.
- [10] Turnipseed, A. A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14703.
- [11] Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *Faraday Discuss.* **1995**, *100*, 39.
- [12] N. González-García and À. González-Lafont and J. M. Lluch, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 569.
- [13] N. González-García and À. González-Lafont and J. M. Lluch, *Accepted in ChemPhysChem* ,
- [14] N. González-García and À. González-Lafont and J.M. Lluch, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 788.
- [15] Lynch, J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4812.
- [16] Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
- [17] Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6111.
- [18] Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45.
- [19] Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2921.
- [20] Truhlar, D. G.; Kupperman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1840.
- [21] Page, M.; McIver, J. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922.

- [22] Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1140.
- [23] Villà, J.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 317.
- [24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision C.02* (PUBLISHER, ADDRESS, 2004), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [25] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Elena L. Coitiño and Donald G. Truhlar, , *GaussRate 9.1* (University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2003), <http://comp.chem.umn.edu/gaussrate>.
- [26] José C. Corchado and Yao-Yuan Chuang and Patton L. Fast and Jordi Villà and Wei-Ping Hu and Yi-Ping Liu and Gillian C. Lynch and Kiet A. Nguyen and Charles F. Jackels and Vasilios S. Melissas and Benjamin L. Lynch and Ivan Rossi and Elena L. Coitiño and Antonio Fernández-Ramos and Jingzhi Pu and Titus V. Albu and Rozeanne Steckler and Bruce C. Garret and Alan D. Isaacson and Donald G. Truhlar, , *PolyRate 9.3* (University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2004), <http://comp.chem.umn.edu/polyrate>.
- [27] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1593.
- [28] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G.; Grev, R. S.; Magnuson, A. W. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1730.
- [29] Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1380.
- [30] Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C., *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985), p. 65.
- [31] Antonio Fernández-Ramos and Benjamin A. Ellingson and Bruce C. Garrett and Donald G. Truhlar, , in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by Lipkowitz, K. B. (Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2006), in press.
- [32] Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D. H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.

-
- [33] Lu, D. H.; Truong, T. N.; Melissas, V.; Lynch, G. C.; Liu, Y. P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Laurderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
- [34] Truhlar, D. G.; Gordon, M. S. *Science* **1990**, *249*, 491.
- [35] T.N. Truong and D.H. Lu and G.C. Lynch and Y.P. Liu and V. Melissas and J. J. P. Stewart and R. Steckler and B. C. Garrett and A. D. Isaacson and A. González-Lafont and S. N. Rai and G. C. Hancock and T. Joseph and D.G. Truhlar, *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *75*, 143.
- [36] Pechukas, P. J. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1516.
- [37] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1853.
- [38] Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2216.
- [39] Hirschfelder, J. O.; Wigner, E. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 616.
- [40] Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 860.
- [41] Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.
- [42] Butkovskaya, N. I.; Setser, D. W. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 1.
- [43] Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.

Table 1: mPW1K/MG3S (Low-Level) and CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S (High-Level) energies (in kcal/mol) for the different regions described in the MSIA + OH reaction.^a

	ΔV	ΔV_a^G	$V(s=0)$	$V_a^G(s=0)$	$s(V_{max})$	V_{max}	$V_a^G(V_{max})$	$s(V^{AG})$	V^{AG}
MPW1K/MG3S									
abstraction									
association	-9.75	-7.95	-	-					
abstraction	-37.53	-31.47	-2.95	-3.82				+ 0.01	-3.80
dissociation	-42.83	-39.97							
addition-abstraction									
association	-8.76	-7.04	-	-					
addition	-12.84	-9.32	-5.80	-4.04				+0.42	-4.02
abstraction	-37.53	-31.47	-4.84	-3.85				-0.16	-3.70
dissociation	-42.83	-39.97							
addition-elimination									
association	-8.76	-7.04	-	-					
addition	-12.84	-9.32	-5.80	-4.04				+0.42	-4.02
elimination	-14.55	-15.94	-8.96	-7.45				-0.36	-7.30
CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S									
abstraction									
association	-11.06	-9.25	-	-				-	-
abstraction	-38.08	-36.82	-5.95	-6.82	-0.18	-5.05	-5.03	-0.24	-4.81
dissociation	-45.06	-42.20							
addition-abstraction									
association	-9.86	-8.14	-	-				-	-
addition	-15.92	-12.40	-6.52	-4.75	+0.20	-6.51	-4.72	+0.51	-4.70
abstraction	-38.08	-36.82	-7.77	-6.78	-0.12	-7.61	-6.30	-0.26	-6.11
dissociation	-45.06	-42.20							
addition-elimination									
association	-9.86	-8.14	-	-				-	-
addition	-15.92	-12.40	-6.52	-4.75	+0.20	-6.51	-4.72	+0.51	-4.70
elimination	-18.48	-19.86	-13.92	-12.41	+0.20	-13.88	-12.53	-0.24	-12.36

^aFrom left to right: classical potential energy and adiabatic energy of reaction for the region; classical potential energy and adiabatic energy at the MPW1K saddle point structure; s value at the classical potential energy maximum (on the HL surface); CCSD(T)/IB classical barrier height and adiabatic energy at the classical potential energy maximum; s value at the adiabatic energy maximum; adiabatic energy barrier height. All energies relative to reactants (MSIA + OH). The s values are in bohr. Zero-point energies (MPW1K/MG3S) are scaled (scale factor = 0.9581)⁴³

Table 2: Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the abstraction channel computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of theory.

T (K)	association	abstraction		(R1a)
	$k^{CVT}(T)$	$k^{TST}(T)$	$k^{CVT}(T)$	$k^{CUS}(T)$
200.	2.81(-07)	5.14(-08)	3.41(-08)	3.04(-08)
220.	7.83(-08)	1.58(-08)	1.11(-08)	9.72(-09)
240.	2.72(-08)	5.97(-09)	4.36(-09)	3.76(-09)
260.	1.12(-09)	2.63(-09)	1.99(-09)	1.69(-09)
298.15	2.92(-09)	7.55(-10)	6.06(-10)	5.02(-10)
325.	1.39(-09)	3.78(-10)	3.13(-10)	2.55(-10)
350.	7.76(-10)	2.19(-10)	1.87(-10)	1.51(-10)
400.	3.04(-10)	9.25(-11)	8.20(-11)	6.46(-11)
450.	1.42(-10)	4.83(-11)	4.41(-11)	3.36(-11)
500.	7.93(-11)	2.92(-11)	2.73(-11)	2.03(-11)
600.	3.46(-11)	1.44(-11)	1.39(-11)	9.92(-12)

Table 3: Rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the addition- H_2O -elimination channel (R1b-1) computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of theory.

T (K)	association $k^{CVT}(T)$	addition $k^{CVT}(T)$	H_2O -abstraction $k^{CVT}(T)$	(R1b-1) $k^{CVT}(T)$	CH_3 -abstraction $^a k^{CUS}(T)$	(R1b-2) $^b k^{CUS}(T)$	(R1b) $^c k^{CUS}(T)$
200.	4.24(-07)	1.62(-08)	3.13(-07)	2.65(-15)	1.84(+00)	1.56(-08)	1.56(-08)
220.	1.14(-07)	5.36(-09)	7.19(-08)	4.03(-15)	9.13(-02)	5.12(-09)	5.12(-09)
240.	3.84(-08)	2.15(-09)	2.11(-08)	5.75(-15)	7.47(-03)	2.04(-09)	2.04(-09)
260.	1.54(-08)	9.96(-10)	7.52(-09)	7.83(-15)	8.99(-04)	9.35(-10)	9.35(-10)
298.	3.87(-09)	3.12(-10)	1.55(-09)	1.27(-14)	3.51(-05)	2.89(-10)	2.89(-10)
325.	1.80(-09)	1.64(-10)	6.41(-10)	1.70(-14)	5.68(-06)	1.50(-10)	1.50(-10)
350.	9.88(-10)	9.95(-11)	3.20(-10)	2.14(-14)	1.35(-06)	9.04(-11)	9.04(-11)
400.	3.82(-10)	4.51(-11)	1.05(-10)	3.21(-14)	1.32(-07)	4.03(-11)	4.03(-11)
450.	1.88(-10)	2.49(-11)	4.48(-11)	4.46(-14)	2.20(-08)	2.19(-11)	2.20(-11)
500.	1.08(-10)	1.58(-11)	2.30(-11)	5.90(-14)	5.34(-09)	1.37(-11)	1.37(-11)
600.	5.01(-11)	8.41(-12)	8.84(-12)	9.33(-14)	6.66(-10)	7.03(-12)	7.13(-12)

^a $k^{CUS}(T) = k_{R1b-1}(T)$ in Equation 6

^b $k^{CUS}(T) = k_{R1b-2}(T)$ in Equation 7

^c $k^{CUS}(T) = k_{R1b}(T)$ in Equation 4

Table 4: Global rate Constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) computed at the CCSD(T)/IB//MPW1K/MG3S level of theory.

T (K)	$k_{MSIA+OH}(T)$	% H-abs
200.	4.60(-08)	66.0
220.	1.48(-08)	65.5
240.	5.79(-09)	64.9
260.	2.63(-09)	64.4
298.	7.91(-10)	63.5
325.	4.06(-10)	63.0
350.	2.41(-10)	62.5
400.	1.05(-10)	61.6
450.	5.56(-11)	60.5
500.	3.41(-11)	59.6
600.	1.70(-11)	58.2

Article VI

Yan Zhao, Núria González-García and Donald G. Truhlar. Benchmark Database of Barrier Heights for Non-hydrogen Transfer Reactions and Their Use to Test Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A* *109*, 2012-2018, **2005**

2012

J. Phys. Chem. A 2005, 109, 2012–2018

Benchmark Database of Barrier Heights for Heavy Atom Transfer, Nucleophilic Substitution, Association, and Unimolecular Reactions and Its Use to Test Theoretical Methods

Yan Zhao, Núria González-García, and Donald G. Truhlar*

Department of Chemistry and Supercomputing Institute, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455-0431

Received: October 25, 2004; In Final Form: December 8, 2004

A benchmark database of forward and reverse barrier heights for 19 non-hydrogen-transfer reactions has been developed by using Weizmann 1 calculations, and 29 DFT methods and 6 ab initio wave-function theory (WFT) methods have been tested against the new database as well as against an older database for hydrogen atom transfer reactions. Among the tested hybrid DFT methods without kinetic energy density, MPW1K is the most accurate model for calculations of barrier heights. Among the tested hybrid meta DFT methods, BB1K and MPWB1K are the two most accurate models for the calculations of barrier heights. Overall, the results show that BB1K and MPWB1K are the two best DFT methods for calculating barrier heights, followed in order by MPW1K, MPWKIS1K, B1B95, MPW1B95, BHandHLYP, B97-2, mPW1PW91, and B98. The popular B3LYP method has a mean unsigned error four times larger than that of BB1K. Of the methods tested, QCISD(T) is the best ab initio WFT method for barrier height calculations, and QCISD is second best, but QCISD is outperformed by the BB1K, MPWB1K, MPWKIS1K, and MPW1K methods.

1. Introduction

Density-functional theory (DFT) methods^{1–59} have been shown to be more efficient than wave-function theory (WFT) methods for computational thermochemistry and thermochemical kinetics due to their excellent cost-to-performance ratio. However pure DFT methods overestimate bond energies and underestimate barrier heights (BHs) for chemical reactions. One of the practical ways to tackle this problem is to use hybrid DFT¹¹ (mixing Hartree–Fock (HF) theory with Kohn–Sham DFT at the level of the Fock–Kohn–Sham operator). Hybrid DFT methods can be justified theoretically by the adiabatic connection theorem (ACT).⁵⁶ Nevertheless the most popular hybrid DFT method, B3LYP,^{6,11,12} is only parametrized against a data set for thermochemistry, and it significantly underestimates BHs. The first successful hybrid DFT model for thermochemical kinetics was MPW1K.³⁰ It was parametrized against a database of 44 BHs of 22 reactions, 21 of which are hydrogen-transfer (HT) reactions. This database of BHs was updated later as BH44/3 (one part of Database/3),^{42,57} BH42/04,^{50,53,58} and HTBH38/04⁵⁹ by taking into account some new experimental and theoretical results in the literature and by leaving out data that are not reliable or that are not for HT reactions. This database was successfully employed in conjunction with other databases to parametrize or test some new methods such as multi-coefficient correlation methods (MCCM/3),⁵⁷ hybrid meta DFT methods (BB1K,⁵⁰ MPWB1K,⁵³ and TPSS1KCIS,⁵⁹ where “meta” means that the hybrid density functional also depends on the Kohn–Sham orbitals in the form of a kinetic energy density), and multi-coefficient extrapolated DFT methods (MC3BB,⁵⁸ MC3MPW,⁵⁸ and a suite of methods in a previous paper⁵⁹). Since this database mainly consists of BHs for HT reactions, and in its current form, HTBH38/04, it contains *only* HT BHs, one of the goals of the present paper is to develop a database

of BHs for non-HT reactions, and we will employ this new database to assess some hybrid and hybrid meta DFT methods.

A brief comment on notation is useful here. Both “Kohn–Sham DFT” and “hybrid DFT” are legitimate forms of DFT because the “Hartree–Fock exchange” (also called “exact exchange”) included in hybrid DFT is computed from orbitals that are functionals of the density. The “pure” (or “Kohn–Sham”) density functionals depend both directly on the density (first rung of “Jacob’s ladder”⁴⁶) and on the gradient magnitude (so-called generalized gradient approximation or GGA). The meta functionals depend on kinetic energy density, which is computed from orbitals that are functionals of the density, so meta DFT is also a legitimate form of DFT. The present article does not consider density functionals with more complicated dependencies on the density or orbitals. Thus the methods considered here differ in the choice of GGA, in the way that kinetic energy density is or is not included, and in the fraction of Hartree–Fock exchange. We sometimes distinguish pure DFT, meta DFT, hybrid DFT, and hybrid Meta DFT, but we could equally well just call each of these DFT.

Section 2 explains the theories, databases, and functionals used in the present work. Section 3 presents results and discussion, and section 4 has concluding remarks.

2. Theory and Databases

2.1. Weizmann-1 (W1) Theory. Whereas the HTBH database is primarily built on theoretically corrected experimental data, we used a different approach in the present study. In particular, to obtain the best estimates for the BHs in the new database, we employed the W1 method for most reactions. This method was developed by Martin and Oliveira, and it is a method designed to extrapolate to the complete basis limit of a CCSD(T)⁶⁰ calculation. Note that W1 results are not “exact”,

TABLE 1: Components of W1 Calculations for BHs (kcal/mol)

reaction	barrier ^a	SCF limit	CCSD limit	(T) limit	core correlation and relativistic	S–O coupling	final BH
H• + N ₂ O → OH• + N ₂	V _f ^{sc} 27.79		-9.25	-0.50	0.10	0.00	18.14
	V _r ^{sc} 124.05		-32.64	-7.96	-0.03	-0.20	83.22
H + FH → HF + H	V _f ^{sc} 57.72		-14.02	-1.48	-0.05	0.00	42.18
	V _r ^{sc} 57.72		-14.02	-1.48	-0.05	0.00	42.18
H + FCH ₃ → HF + CH ₃	V _f ^{sc} 47.16		-14.72	-2.07	0.01	0.00	30.38
	V _r ^{sc} 73.66		-13.36	-3.34	0.07	0.00	57.02
H + F ₂ → HF + F	V _f ^{sc} -9.54		12.18	-0.41	0.04	0.00	2.27
	V _r ^{sc} 123.35		-12.04	-5.56	0.05	0.38	106.18
CH ₃ + FCl → CH ₃ F + Cl	V _f ^{sc} 16.74		-6.65	-2.71	0.05	0.00	7.43
	V _r ^{sc} 78.49		-13.79	-4.54	0.00	0.84	60.17
OH ⁻ + CH ₃ F → HOCH ₃ + F ⁻	V _f ^{sc} 7.70		-7.64	-2.84	0.01	0.00	-2.78
	V _r ^{sc} 28.64		-8.14	-3.17	0.24	0.00	17.33
OH ⁻ ...CH ₃ F → HOCH ₃ ...F ⁻ ^b	V _f ^{sc} 19.07		-5.66	-2.46	0.15	0.00	10.96
	V _r ^{sc} 53.70		-4.06	-2.43	0.26	0.00	47.20
H + N ₂ → HN ₂	V _f ^{sc} 22.91		-7.77	-0.55	0.10	0.00	14.69
	V _r ^{sc} 13.55		-1.88	-0.92	-0.03	0.00	10.72
H + CO → HCO	V _f ^{sc} 9.05		-5.35	-0.54	0.02	0.00	3.17
	V _r ^{sc} 17.31		5.65	-0.40	0.13	0.00	22.68
H + C ₂ H ₄ → CH ₃ CH ₂	V _f ^{sc} 9.67		-7.13	-0.55	0.05	0.00	2.05
	V _r ^{sc} 46.79		-2.22	-2.45	-0.04	0.00	42.08
CH ₃ + C ₂ H ₄ → CH ₃ CH ₂ CH ₂	V _f ^{sc} 23.54		-14.94	-2.07	0.32	0.00	6.85
	V _r ^{sc} 41.36		-6.36	-2.14	0.11	0.00	32.97
HCN → HNC	V _f ^{sc} 47.38		0.86	-0.41	0.33	0.00	48.16
	V _r ^{sc} 37.65		-3.82	-0.80	0.08	0.00	33.11

^a V_f^{sc} denotes forward BH, and V_r^{sc} denotes reverse BH. ^b This denotes the reaction between the reactant complex and product complex for the previous S_N2 reaction.

but all experience in the literature is consistent with the fact that the complete basis set limit of CCSD(T) should be accurate to better than 1 kcal/mol for the BHs of most reactions. Thus W1 theory should be good enough for testing any methods whose errors exceed this. Recently Coote⁶¹ used the W1 model to obtain reference data for some hydrogen abstraction reactions. Boese and Martin⁵⁵ also used W1 and W2 theory to calculate best estimates for some reactions. The strength and limitations of W1 theory have been described elsewhere.^{62–66} It is hard to imagine any other way to get results of benchmark accuracy for most of the reactions studied here; extracting the BH from experiment is usually not sufficient for the required accuracy because of uncertainties in the experimental results and because of the difficulty of inverting the experimental data to obtain a classical BH, which cannot be directly observed.

2.2. Benchmark Database of BHs for Non-HT Reactions.

The new database consists of forward and reverse BHs for 19 reactions, which consist of 6 heavy-atom transfer reactions, 4 bimolecular nucleophilic substitution (S_N2) reactions, 4 unimolecular nucleophilic substitution reactions for reactions of the reactant complex and product complex for the 4 S_N2 reactions, and 5 association or non-nucleophilic-substitution unimolecular reactions. The best estimates of the BHs of three of the four S_N2 reactions are taken from Parthiban et al.,⁶³ two of these are based on W2⁶² calculations, and we obtain 3.10 kcal/mol for the forward and reverse BHs for the reaction Cl⁻ + CH₃Cl → ClCH₃ + Cl⁻ by a semiempirical adjustment to experiment.⁶⁷ The fourth reaction, OH⁻ + CH₃F, is based on W1 calculations performed in the present study. The best estimates for the forward and reverse BHs of one of the heavy-atom transfer reactions, namely, H + ClH → HCl + H, are taken from the BH42/04 database.^{50,53,58} The forward BH of the reaction H + C₂H₄ is taken from a dynamics study,⁶⁸ and the reverse reaction BH is calculated by using the energy of reaction obtained by W1 and the forward BH. The best estimates for the rest of the reactions are obtained by W1 calculations. The results of the W1 calculations are summarized in Table 1, and the new database is described in Table 2.

2.3. HTBH38/04 Database. The HTBH38/04 database is taken from a previous paper.⁵⁹ It consists of 38 transition-state

TABLE 2: Benchmark Database of BHs for Non-HT Reactions^a

reactions	barrier ^a	best estimate (kcal/mol)	ref
Heavy-Atom Transfer Reactions			
H + N ₂ O → OH + N ₂	V _f ^{sc} 18.14	18.14	this work
	V _r ^{sc} 83.22	83.22	this work
H + FH → HF + H	V _f ^{sc} 42.18	42.18	this work
	V _r ^{sc} 42.18	42.18	this work
H + ClH → HCl + H	V _f ^{sc} 18.00	18.00	30,34
	V _r ^{sc} 18.00	18.00	30,34
H + FCH ₃ → HF + CH ₃	V _f ^{sc} 30.38	30.38	this work
	V _r ^{sc} 57.02	57.02	this work
H + F ₂ → HF + F	V _f ^{sc} 2.27	2.27	this work
	V _r ^{sc} 106.18	106.18	this work
CH ₃ + FCl → CH ₃ F + Cl	V _f ^{sc} 7.43	7.43	this work
	V _r ^{sc} 60.17	60.17	this work
Nucleophilic Substitution Reactions			
F ⁻ + CH ₃ F → FCH ₃ + F ⁻	V _f ^{sc} -0.34	-0.34	63
	V _r ^{sc} -0.34	-0.34	63
F ⁻ ...CH ₃ F → FCH ₃ ...F ⁻	V _f ^{sc} 13.38	13.38	63
	V _r ^{sc} 13.38	13.38	63
Cl ⁻ + CH ₃ Cl → ClCH ₃ + Cl ⁻	V _f ^{sc} 3.10	3.10	67
	V _r ^{sc} 3.10	3.10	67
Cl ⁻ ...CH ₃ Cl → ClCH ₃ ...Cl ⁻	V _f ^{sc} 13.61	13.61	63
	V _r ^{sc} 13.61	13.61	63
F ⁻ + CH ₃ Cl → FCH ₃ + Cl ⁻	V _f ^{sc} -12.54	-12.54	63
	V _r ^{sc} 20.11	20.11	63
F ⁻ ...CH ₃ Cl → FCH ₃ ...Cl ⁻	V _f ^{sc} 2.89	2.89	63
	V _r ^{sc} 29.62	29.62	63
OH ⁻ + CH ₃ F → HOCH ₃ + F ⁻	V _f ^{sc} -2.78	-2.78	this work
	V _r ^{sc} 17.33	17.33	this work
OH ⁻ ...CH ₃ F → HOCH ₃ ...F ⁻	V _f ^{sc} 10.96	10.96	this work
	V _r ^{sc} 47.20	47.20	this work
Unimolecular and Association Reactions			
H + N ₂ → HN ₂	V _f ^{sc} 14.69	14.69	this work
	V _r ^{sc} 10.72	10.72	this work
H + CO → HCO	V _f ^{sc} 3.17	3.17	this work
	V _r ^{sc} 22.68	22.68	this work
H + C ₂ H ₄ → CH ₃ CH ₂	V _f ^{sc} 1.72	1.72	68
	V _r ^{sc} 41.75	41.75	68, this work
CH ₃ + C ₂ H ₄ → CH ₃ CH ₂ CH ₂	V _f ^{sc} 6.85	6.85	this work
	V _r ^{sc} 32.97	32.97	this work
HCN → HNC	V _f ^{sc} 48.16	48.16	this work
	V _r ^{sc} 33.11	33.11	this work

^a V_f^{sc} denotes forward BH, and V_r^{sc} denotes reverse BH.

2014 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, No. 9, 2005

Zhao et al.

TABLE 3: Summary of the DFT Methods Tested

method	X ^a	year	type	exchange ^b /correlation ^c functional	refs
LSDA	0	1981	pure	Slater's local	9, 70
BP86	0	1988	pure	Perdew–Wang local Becke88	4, 5
BLYP	0	1988	pure	Perdew's 1986 GGA Becke88	5, 6
BHandHLYP	50	1993	HDFT	Lee–Yang–Parr Becke88	5, 6, 10
B3LYP	20	1994	HDFT	Lee–Yang–Parr Becke88	5, 6, 12
BB95	0	1996	MDFT	Lee–Yang–Parr Becke88	5, 13
B1B95	25	1996	HMDFT	Becke88 Becke95	5, 13
PBE	0	1996	pure	PBE	14
PBE1PBE	25	1996	HDFT	PBE PBE	14
mPWPW91	0	1998	pure	modified Perdew–Wang Perdew–Wang91	8, 19
mPW1PW91	25	1998	HDFT	modified Perdew–Wang Perdew–Wang91	8, 19
mPWLYP	0	1998	pure	modified Perdew–Wang Lee–Yang–Parr	6, 19
VSXC	0	1998	MDFT	VSXC VSXC	21
B97-1	21	1998	HDFT	B97-1 B97-1	22
B98	21.98	1998	HDFT	B98 B98	20
MPW1K	42.8	2000	HDFT	modified Perdew–Wang Perdew–Wang91	19, 24
B97-2	21	2001	HDFT	B97-2 B97-2	22
O3LYP	11.61	2001	HDFT	OPTX Lee–Yang–Parr	32, 33
TPSS	0	2003	MDFT	TPSS	46, 48
TPSSh	10	2003	HMDFT	TPSS	46, 48
TPSSKCIS	0	2004	MDFT	TPSS KCIS	24, 25, 40, 46, 48
mPWKCIS	0	2004	MDFT	modified Perdew–Wang KCIS	13, 24, 25, 40
X3LYP	21.8	2004	HDFT	Becke88 + PW91 Lee–Yang–Parr	5, 6, 8, 49
BB1K	42	2004	HMDFT	Becke88 Becke95	5, 13, 50
MPW1B95	31	2004	HMDFT	modified Perdew–Wang Becke95	13, 19, 53
MPWB1K	44	2004	HMDFT	modified Perdew–Wang Becke95	13, 19, 53
TPSS1KCIS	13	2004	HMDFT	TPSS exchange KCIS	24, 25, 40, 46, 48, 59
MPW1KCIS	15	2004	HMDFT	modified Perdew–Wang KCIS	13, 24, 25, 40, this work
MPWKCIS1K	41	2004	HMDFT	modified Perdew–Wang KCIS	13, 24, 25, 40, this work

^a X denotes the percentage of HF exchange in the functional. ^b Upper entry. ^c Lower entry.

BHs of HT reactions, and it is a subset of the previous BH42/04 database. The HTB38/04 database is listed in the Supporting Information.

2.4. AE6 and Kinetics9 Benchmark Databases. We parametrized two new hybrid meta DFT methods, namely, MPW1KCIS and MPWKCIS1K (see Table 3), against the AE6 and Kinetics9 benchmark databases. AE6⁶⁹ is a database of atomization energies for six molecules. Kinetics9 is a database of three forward BHs, three reverse BHs, and three energies of reaction for the three reactions in the BH6 database.⁶⁹ We have previously used this training set to optimize the BB1K method.⁵⁰ The AE6 and Kinetics9 databases are listed in the Supporting Information.

The MPW1KCIS and MPWKCIS1K methods differ only in the value of X, which is the fraction of Hartree–Fock exchange. In MPW1KCIS, X is optimized to minimize the root-mean-square error (RMSE) for the AE6 database. In the MPWKCIS1K model, X was adjusted to minimize the RMSE for the Kinetics9 database. The optimized X parameters for the MPW1KCIS and MPWKCIS1K methods are given in Table 3.

2.5. Theoretical Methods Tested. We tested a number of DFT-type methods against the new database. In particular, we assessed 11 pure DFT or meta DFT methods: LSDA,^{9,70} BP86,^{4,5} BLYP,^{5,6} BB95,¹³ mPWLYP,^{6,19} mPWKCIS,^{19,24,25,40,46,48} mPWPW91,¹⁹ TPSS,^{46,48} TPSSKCIS,^{24,25,40,46,48} and VSXC.²¹ We tested 10 hybrid DFT methods: B3LYP,^{6,11,12} B97-1,²²

Benchmark Database of Barrier Heights

B97-2,³⁵ B98,²⁰ BHandHLYP,¹⁰ mPW1PW91,¹⁹ MPW1K,³⁰ O3LYP,^{32,33} PBE1PBE,¹⁴ and X3LYP,⁴⁹ and we also assessed 8 hybrid meta DFT methods: B1B95,¹³ BB1K,⁵⁰ MPW1B95,⁵³ MPWB1K,⁵³ MPW1KCIS, MPWKCIS1K, TPSS1-KCIS,^{24,25,40,46,48,59} and TPSSh.^{46,48} All these DFT methods are summarized in Table 3.

Note that MPW1KCIS, MPWKCIS1K, TPSS1KCIS, and TPSSh are not the standard keywords of *Gaussian03*; the keywords required in *Gaussian03* to carry out the MPW1KCIS calculation are:

#MPWKCIS IOp(3/76 = 0850001500)

The keywords required in *Gaussian03* to carry out the MPWKCIS1K calculation are:

#MPWKCIS IOp(3/76 = 0590004100)

The keywords required in *Gaussian03* to carry out the TPSS1KCIS calculation are:

#TPSSKCIS IOp(3/76 = 0870001300)

The keywords required in *Gaussian03* to carry out the TPSSh calculation are:

#TPSSTPSS IOp(3/76 = 0900001000)

We also tested six ab initio WFT methods. They are the HF, MP2,⁷¹ MP3,⁷² MP4SDQ,⁷² QCISD,⁶⁰ and QCISD(T)⁶⁰ methods.

2.6. Geometries, Basis Sets, and Spin–Orbit Energy.

All W1 and DFT calculations were carried out using the *Gaussian03*⁷³ and MOLPRO⁷⁴ programs. Geometries for all molecules in this paper are optimized at the QCISD/MG3 level, where QCISD is quadratic configuration interaction with single and double excitations,⁶⁰ and MG3 is the modified^{75,76} G3Large⁷⁷ basis set. It is also called the G3LargeMP2⁷⁶ basis set, which is the same as 6-311++G(3d2f,2df,2p)⁷⁸ for H–Si, but improved⁷⁷ for P–Ar. The 6-311++G(3d2f,2df,2p) basis set uses a single- ζ core and triple- ζ valence representation with additional diffuse functions on all atoms. The notation “(3d2f,2df,2p)” indicates three sets of d functions and two sets of f functions for second-row atoms, two sets of d functions and one set of f functions for first-row atoms, and two sets of p functions for hydrogen. The QCISD/MG3 geometries for molecules and saddle points in this paper can be obtained from the Truhlar group database website.⁷⁹ We tested all DFT methods in Table 3 with a recommended augmented polarized triple- ζ set, MG3S. The MG3S basis⁴² is the same as MG3 except it omits diffuse functions on hydrogens.

In all of the calculations presented in this paper, the spin–orbit stabilization energy was added to all atoms and to selected open-shell molecules, as described previously.⁷⁵

TABLE 4: Mean Errors (kcal/mol) for the NHTBH38/04 Database^{a,b}

methods	heavy atom-transfer (12)		NS ^c (16)		unimolecular and association (10)		total (38)	
	MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
			Pure DFT or Meta DFT					
V5XC	-7.44	7.44	-5.30	5.30	-0.91	2.40	-4.26	4.67
BB95	-13.88	13.88	-6.36	6.36	-3.22	3.40	-7.42	7.47
mPWKCIS	-13.65	13.65	-6.66	6.66	-2.67	3.07	-7.39	7.50
TPSSKCIS	-13.37	13.37	-7.64	7.64	-2.56	2.98	-7.70	7.82
mPWPW91	-14.10	14.10	-7.45	7.45	-2.67	3.10	-7.90	8.02
PBE	-14.93	14.93	-6.97	6.97	-2.94	3.35	-8.00	8.11
BP86	-15.51	15.51	-6.91	6.91	-3.41	3.87	-8.32	8.45
TPSS	-14.65	14.65	-7.75	7.75	-3.84	4.04	-8.56	8.62
BLYP	-14.66	14.66	-8.40	8.40	-3.38	3.51	-8.65	8.69
mPWLYP	-15.76	15.76	-8.14	8.14	-3.64	3.79	-8.90	8.95
LSDA	-23.48	23.48	-8.50	8.50	-5.17	5.90	-11.84	12.05
			Hybrid DFT					
MPW1K	-0.83	1.89	1.12	1.28	0.96	2.42	0.48	1.78
B97-2	-3.13	3.52	-1.43	1.47	0.62	1.91	-1.13	1.98
BHandHLYP	0.07	3.04	0.95	1.39	0.76	1.98	0.61	2.04
mPW1PW91	-5.99	5.99	-1.81	1.94	-0.38	2.00	-2.57	3.08
B98	-5.18	5.18	-2.96	2.96	-0.31	1.97	-2.66	3.12
B97-1	-5.18	5.18	-3.21	3.21	-0.23	1.83	-2.70	3.15
PBE1PBE	-6.62	6.62	-1.87	2.05	-0.58	2.16	-2.84	3.36
X3LYP	-8.48	8.48	-2.89	2.90	-1.43	2.06	-4.01	4.19
B3LYP	-8.49	8.49	-3.25	3.25	-1.42	2.02	-4.17	4.34
O3LYP	-8.27	8.27	2.61	4.42	-1.02	2.27	-1.46	4.94
			Hybrid Meta DFT					
BB1K	-0.69	1.58	1.23	1.30	0.53	1.44	0.50	1.40
MPWB1K	-0.77	1.69	1.08	1.19	0.52	1.61	0.41	1.43
MPWKCIS1K	-0.77	1.97	0.92	1.17	0.91	2.05	0.43	1.66
B1B95	-4.73	4.73	-0.95	1.08	-0.58	1.21	-1.86	2.09
MPW1B95	-4.62	4.62	-0.81	1.21	-0.52	1.31	-1.75	2.14
MPW1KCIS	-8.64	8.64	-3.55	3.55	-1.21	1.96	-4.26	4.46
TPSS1KCIS	-9.26	9.26	-4.88	4.88	-1.39	2.12	-5.06	5.26
TPSSh	-11.51	11.51	-5.78	5.78	-2.94	3.23	-6.60	6.68
			Ab initio WFT					
QCISD(T)	1.04	1.21	-0.62	1.08	0.30	0.53	0.13	0.96
QCISD	3.43	3.43	1.26	1.32	1.04	1.08	1.78	1.82
MP4SDQ	8.60	8.60	1.42	1.44	3.08	3.12	3.81	3.82
MP2	11.76	11.76	0.74	0.74	4.71	5.44	4.80	5.00
MP3	10.59	10.59	3.62	3.62	4.14	4.14	5.63	5.63
HF	14.86	16.87	6.67	6.67	2.70	3.82	7.91	8.90

^a MUE denotes mean unsigned error. ^b MSE denotes mean signed error. ^c NS denotes nucleophilic substitution.

2016 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, No. 9, 2005

Zhao et al.

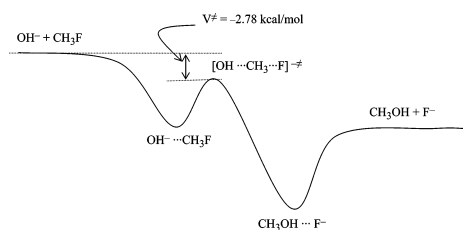


Figure 1. Energy profile along the reaction coordinate for the $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction. Note that the energy profile includes two wells corresponding to ion-molecule complexes, and the overall forward BH is negative.

3. Results and Discussion

3.1.W1 Results. Table 1 summarizes the W1 results for the 11 reactions. From this table, it can be seen that the HF calculations overestimate most of the BHs. The CCSD and (T) contributions tend to lower the BHs. The magnitudes of CCSD correlation contributions to the BHs are in a range from 1 to 32 kcal/mol. The magnitudes of (T) correlation contributions to the BHs are in a range from 0.5 to 8 kcal/mol. The

contributions from core correlation and relativistic effects are much smaller than the CCSD and (T) contribution.

3.2. Benchmark Database of BHs for Non-HT Reactions.

The new database is presented in Table 2. We will call this database NHTBH38/04. The magnitudes of the BHs are in the range -13 to $+106$ kcal/mol. Four of the BHs of $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions are negative, which often results from the well-known^{80,81} double-minimum shape of the energy profile (see Figure 1) for many $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions. These overall negative BHs are well documented in the theoretical^{63,67,82-85} and experimental^{80,81,86-89} studies. There are 12 BHs for heavy-atom transfer reactions, 16 BHs for nucleophilic substitution (NS) reactions, and 10 BHs for non-NS unimolecular and association reaction.

3.3. Test of Theoretical Methods. The mean errors for the new database by the tested methods are listed in Table 4.

Table 4 shows that all 11 pure DFT and meta DFT methods systematically underestimate the BHs. Among these four methods, VSXC gives (by far) the best performance for calculating the BHs for non-HT reactions. This result is consistent with our analysis in a previous paper,⁹⁰ in which we concluded on the basis of a less diverse database that VSXC is the best pure or meta DFT method for thermochemistry and thermochemical kinetics.

TABLE 5: Mean Errors (kcal/mol) for the NHTBH38/04 and HTBH38/04 Databases

methods	non-HT (38)		HT (38)		total ^a (76)		weighted average	
	MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
Pure DFT or Meta DFT								
VSXC	-4.26	4.67	-4.86	4.87	-4.56	4.77	-4.63	5.00
mPWKCIS	-7.39	7.50	-7.47	7.47	-7.43	7.49	-7.61	7.71
TPSSKCIS	-7.70	7.82	-7.01	7.01	-7.36	7.42	-7.65	7.75
BB95	-7.42	7.47	-8.14	8.14	-7.78	7.80	-7.90	7.94
mPWPW91	-7.90	8.02	-8.43	8.43	-8.17	8.23	-8.16	8.27
BLYP	-8.65	8.69	-7.52	7.52	-8.09	8.11	-8.49	8.52
TPSS	-8.56	8.62	-7.71	7.71	-8.14	8.17	-8.49	8.54
PBE	-8.00	8.11	-9.32	9.32	-8.66	8.71	-8.54	8.64
BP86	-8.32	8.45	-9.16	9.16	-8.74	8.81	-8.75	8.86
mPWLYP	-8.90	8.95	-8.56	8.56	-8.73	8.75	-9.03	9.06
LSDA	-11.84	12.05	-17.72	17.72	-14.78	14.88	-13.72	13.90
Hybrid DFT								
MPW1K	0.48	1.78	-0.60	1.32	-0.06	1.55	0.16	1.73
BHandHLYP	0.61	2.04	0.95	2.73	0.78	2.38	0.68	2.28
B97-2	-1.13	1.98	-3.09	3.24	-2.11	2.61	-1.76	2.54
mPW1PW91	-2.57	3.08	-3.54	3.55	-3.06	3.32	-2.93	3.37
B98	-2.66	3.12	-4.16	4.16	-3.41	3.64	-3.15	3.57
B97-1	-2.70	3.15	-4.40	4.40	-3.55	3.77	-3.25	3.65
PBE1PBE	-2.84	3.36	-4.22	4.22	-3.53	3.79	-3.33	3.76
X3LYP	-4.01	4.19	-3.98	4.09	-3.99	4.14	-4.19	4.38
B3LYP	-4.17	4.34	-4.13	4.23	-4.15	4.28	-4.32	4.50
O3LYP	-1.46	4.94	-3.97	4.06	-2.72	4.50	-2.66	4.76
Hybrid Meta DFT								
BB1K	0.50	1.40	-0.57	1.16	-0.03	1.28	0.13	1.37
MPWB1K	0.41	1.43	-0.85	1.29	-0.22	1.36	0.00	1.45
MPWKICIS1K	0.43	1.66	0.14	1.71	0.29	1.69	0.30	1.73
B1B95	-1.86	2.09	-2.80	2.80	-2.33	2.45	-2.27	2.45
MPW1B95	-1.75	2.14	-3.02	3.02	-2.38	2.58	-2.24	2.54
MPW1KCIS	-4.26	4.46	-4.39	4.41	-4.32	4.44	-4.45	4.64
TPSS1KCIS	-5.06	5.26	-4.69	4.69	-4.87	4.97	-5.06	5.24
TPSSh	-6.60	6.68	-5.97	5.97	-6.28	6.32	-6.55	6.62
Ab initio WFT								
QCISD(T)	0.13	0.96	1.15	1.24	0.64	1.10	0.47	1.02
QCISD	1.78	1.82	2.73	2.81	2.25	2.31	2.11	2.16
MP4SDQ	3.81	3.82	3.89	3.89	3.85	3.86	4.25	4.26
MP2	4.80	5.00	3.69	4.14	4.24	4.57	5.23	5.52
MP3	5.63	5.63	4.44	4.44	5.04	5.04	5.70	5.70
HF	7.91	8.90	13.29	13.66	10.60	11.28	9.38	10.25

^a This is calculated by using $1/4$ times MSE (or MUE) for heavy-atom transfer reaction BHs plus $1/4$ times MSE (or MUE) for $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction BHs plus $1/4$ times MSE (or MUE) for unimolecular and association reaction BHs plus $1/4$ times MSE (or MUE) for HT reaction BHs.

Among the tested hybrid DFT methods, MPW1K gives the best performance for calculating the heavy-atom transfer reaction BHs and the S_N2 reaction BHs. B97-1 gives the lowest mean unsigned error (MUE) for the unimolecular and association reaction BHs. MPW1K is the best hybrid DFT method overall, and it gives the lowest MUE for all 38 BHs in the new database, with B97-2 only slightly behind.

Among the tested hybrid meta DFT methods, BB1K give the best performance for calculating the heavy-atom transfer reaction BHs. B1B95 gives the lowest MUE for the nucleophilic substitution reaction BHs and the unimolecular and association reaction BHs. BB1K and MPWB1K are the two best hybrid meta DFT methods in that they give lowest MUE for all 38 BHs in the new database.

Among the tested ab initio WFT methods, QCISD(T) gives the best performance for calculating the non-HT reaction BHs. HF, MP2, MP3, and MP4SDQ systematically overestimate the BHs as shown by their high mean signed error (MSE). Note that QCISD is outperformed by the BB1K, MPWB1K, MPWKIS1K, and MPW1K methods even though it is *much* more computationally expensive.

We also calculated the BHs for the HTBH38/04 database for HT reaction BHs for all DFT methods included in this paper. The results for the HTBH38/04 database and for the new database are compared in Table 5. The quality of a DFT-type method for calculating HT reaction BHs is found to correlate well with its quality for calculating non-HT reaction BHs.

Table 5 also gives the overall mean errors for the combined 76 BHs. To check whether our conclusions are a strong function of the number of each kind of reaction, we also computed weighted mean errors in which each of the four kinds of reaction is weighted by $1/4$. Table 5 shows that the conclusions from the weighted mean errors are exactly the same as from the overall mean errors. These conclusions are given in Section 4.

3.4. Analytical Remarks. Although the purpose of this paper is to provide tests, and possibly validations, of density functionals against carefully prepared benchmark data on reactions and not to analyze the functionals theoretically, it is useful to add a few comments on theoretical analysis. The theoretical grounds for admixing Hartree–Fock exchange with GGAs were provided by Becke.¹¹ In brief, the GGAs work better for short-range electron correlation holes, and Hartree–Fock exchange works better for long-range ones. The reason the optimum fraction of Hartree–Fock exchange is less than one-half has been discussed by Perdew et al.¹⁵ In addition, the density functional exchange builds in effects that are commonly called static correlation in WFT.^{7,18} As a result of these considerations, the optimum amount of Hartree–Fock exchange depends on the molecule or reaction, depends on the property of interest for that molecule or reaction, and, since different GGAs are designed for different purposes, or at least in different ways, also depends on the choice of GGA. For example, some density functionals, such as B1B95, PBE1PBE, TPSS, and TPSSH, build in the exact uniform density limit,^{13,14,48} whereas others do not, and meta density functionals can eliminate the incorrect attribution of electron correlation effects to one-electron regions. The former property is probably more important in metals than in the BHs considered here, whereas the latter is clearly more important in organic chemistry, with its plethora of hydrogen atoms, than in metals. Tables 3 and 5 show that more than about 40% of HF exchange is needed for hybrid meta DFT or hybrid DFT methods to obtain accurate BHs, as exemplified by the good performance of the BB1K, MPWB1K, MPWKIS1K, and MPW1K methods. Note that two DFT methods based on

nonempirical functionals, namely, TPSS1K CIS and TPSSH, do poorly for BH calculations because the percentage of HF exchange in the canonical versions of both methods is small (13 and 10%, respectively).

4. Concluding Remarks

In this paper, we developed a benchmark database of forward and reverse BHs for 19 non-HT reactions. We tested 29 DFT methods and 6 WFT methods against the new database and also against a combined database of 38 HT and 38 non-HT BHs. Among the tested pure DFT and meta DFT methods, VSXC²¹ give the best performance for the calculations of BHs, with a MUE of 4.9 kcal/mol. Among the tested hybrid DFT methods, MPW1K³⁰ is the most accurate model for calculations of BHs, with a mean unsigned error of 1.6 kcal/mol. The very popular B3LYP^{5,6,12} method has a MUE of 4.4 kcal/mol for the same database and systematically underestimates BHs.³⁰ Among the tested hybrid meta DFT methods, BB1K⁵⁰ and MPWB1K⁵³ are the two most accurate models for the calculations of BHs, with MUEs of 1.3 and 1.4 kcal/mol, respectively. Some other methods with MUEs below 3.5 kcal/mol are MPWKIS1K (1.7 kcal/mol), B1B95¹³ (2.5 kcal/mol), MPWB95⁵³ (2.5 kcal/mol), B97-2³⁵ (2.5 kcal/mol), and mPW1PW91¹⁹ (3.4 kcal/mol). When using the results of this paper, the reader must ultimately consider more than just the performance of the methods for BHs. For example, we pointed out previously³⁰ that, although BHandHLYP has a reasonably low MUE for BHs, it is far less accurate than methods such as MPW1K and mPW1PW91 for energies of reaction, and for that reason (and others), it cannot be recommended for most applications.

Overall, BB1K and MPWB1K are the two best DFT methods for calculating BHs, whereas QCISD(T) is the best ab initio WFT method for BH calculations, and QCISD is second best, but QCISD is outperformed by the BB1K, MPWB1K, MPWKIS1K, and MPW1K methods.

Our databases are now much broader than previous kinetics databases for testing electronic structure theory, and this improves our confidence in the conclusions of the present validation study.

Acknowledgment. We are grateful to Jan M. L. Martin for sending us the perl script for W1 calculations. We are grateful to Axel Becke and John Perdew for sharing helpful thoughts on DFT, both in person and by email. This work was supported in part by the U. S. Department of Energy, Office of Basic Energy Science.

Supporting Information Available: The HTBH38/04 database and the calculated BHs are given in the Supporting Information. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Note Added after ASAP Publication. This article was published ASAP on 2/09/2005. A text change has been made in Table 3. The correct version was posted on 2/21/2005.

References and Notes

- (1) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- (2) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- (3) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- (4) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (5) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (6) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (7) Tschinke, V.; Ziegler, T. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8051.
- (8) Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P., Eschig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, 1991; p 11.

2018 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, No. 9, 2005

Zhao et al.

- (9) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
(10) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
(11) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
(12) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
(13) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
(14) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett* **1996**, *77*, 3865.
(15) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
(16) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
(17) Filatov, M.; Thiel, W. *Mol. Phys.* **1997**, *847*.
(18) Gritsenko, O. V.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5007.
(19) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
(20) Schimider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
(21) Voorhis, T. V.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400.
(22) Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
(23) Krieger, J. B.; Chen, J.; IafRATE, G. *J. Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 255.
(24) Rey, J.; Savin, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 581.
(25) Krieger, J. B.; Chen, J.; IafRATE, G. J.; Savin, A. In *Electron Correlations and Materials Properties*; Gonis, A., Kioussis, N., Eds.; Plenum: New York, 1999.
(26) Engel, E.; Dreizler, R. M. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 31.
(27) Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
(28) Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett* **1999**, *82*, 2544.
(29) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4020.
(30) Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
(31) Proynov, E.; Chermette, H.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10013.
(32) Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
(33) Hoe, W.-M.; Cohen, A. J.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319.
(34) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2936.
(35) Wilson, P. J.; Bradley, T. J.; Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9233.
(36) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5933.
(37) Menconi, G.; Tozer, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 38.
(38) Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
(39) Baker, J.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1441.
(40) Toulouse, J.; Savin, A.; Adamo, C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10465.
(41) Coote, M. L.; Wood, G. P. F.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12124.
(42) Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
(43) Karasiev, V. V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8576.
(44) Boese, A. D.; Martin, J. M. L.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3005.
(45) Guner, V.; Khuong, K. S.; Leach, A. G.; Lee, P. S.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1445.
(46) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
(47) Hsu, J. Y. *Phys. Rev. Lett* **2003**, *91*, 133001.
(48) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
(49) Xu, X.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 2673.
(50) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
(51) Gomez-Balderas, R.; Coote, M. L.; Henry, D. J.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2874.
(52) Li, Q. S.; Xu, X. D.; Zhang, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *20*.
(53) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
(54) Andersson, S.; Gruning, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7621.
(55) Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
(56) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
(57) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3898.
(58) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4786.
(59) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
(60) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
(61) Coote, M. L. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 3865.
(62) Martin, J. M. L.; Oliveira, G. d. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843.
(63) Parthiban, S.; de Oliveira, G.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 895.
(64) Martin, J. M. L.; Parthiban, S. In *Quantum Mechanical Prediction of Thermochemical Data*; Cioslowski, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 2001.
(65) Parthiban, S.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014.
(66) Boese, A. D.; Oren, M.; Atasoylu, O.; Martin, J. M. L.; Kállay, M.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4129.
(67) Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3338.
(68) Villa, J.; Corchado, J. C.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5061.
(69) Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8996.
(70) Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974.
(71) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
(72) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
(73) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
(74) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Korona, T.; Lindh, R.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Manby, F. R.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schütz, M.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. *MOLPRO*, 2002.6; University of Birmingham: Birmingham, 2002.
(75) Fast, P. L.; Sanchez, M. L.; Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 407.
(76) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
(77) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
(78) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
(79) Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. <http://comp.chem.umn.edu/database>.
(80) Farneth, W. E.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7891.
(81) Olmstead, W. N.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219.
(82) Pellerite, M. J.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5993.
(83) Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.
(84) Gonzales, J. M.; Cox, R. S.; Brown, S. T.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11327.
(85) Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Csaszar, A. G.; Tarczay, G. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 2173.
(86) Chabincyn, M. L.; Craig, S. L.; Regan, C. K.; Brauman, J. I. *Science* **1998**, *279*, 1882.
(87) Davico, G. E.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1740.
(88) Viggiano, A. A.; Midey, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6786.
(89) Angel, L. A.; Garcia, S. P.; Ervin, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *105*, 4042.
(90) Zhao, Y.; Pu, J.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 673.