

POVZETEK

Z obširnimi molekularnimi modeliranjem na osnovi gostotnih funkcionalov in ab initio metod sem preučila mehanizem interakcij radikalov $\text{HOSO}\cdot$ in $\text{CH}_3\text{SO}\cdot$ z molekulami vode, mravljične kisline in žveplove VI kisline. Izračunala sem strukturne podatke, vezavne energije ter termodinamske in spektroskopske lastnosti kompleksov, ki se tvorijo pri interakcijah. Monomeri se v komplekse povezujejo pretežno preko vodikovih vezi. Kompleksi $\text{HOSO}\cdot$ radikala so praviloma bolj stabilni kot ustrežni kompleksi $\text{CH}_3\text{SO}\cdot$ radikala, stabilnost narašča z večanjem vodikovih vezi. Pri kompleksaciji se zelo spremenijo frekvence in IR intenzitete OH nateznih nihanj za O-H vezi, ki sodelujejo v tvorbi vodikovih vezi. Pokazala sem, da obstaja direktna korelacija med spektralnim premikom in podaljšanjem OH vezi. Izračunane energije prehoda elektronov iz osnovnega v vzbujeno stanje za obravnavane komplekse $\text{HOSO}\cdot$ in $\text{CH}_3\text{SO}\cdot$ radikalov se bistveno ne razlikujejo od elektronskih prehodov v ustreznem izoliranem radikalu, kar privede do sklepa, da jih je s pomočjo UV/Vis absorpcijske spektroskopije praktično težko ločiti. Pomemben je rezultat, da se intenzivni absorpcijski vrhovi večine identificiranih kompleksov pojavijo pri valovnih dolžinah pod 300 nm; torej pod pragom fotolize pod vplivom sončne svetlobe, kar vodi do zaključka, da predstavljeni kompleksi v troposferi ne fotolizirajo in so fotokemijsko stabilni.

Študij vpliva molekule vode na reaktivnost $\text{HOSO}\cdot$ radikala je pokazal, da v procesu direktne abstrakcije H atoma iz $\text{HOSO}\cdot$ radikala z $\cdot\text{NO}_2$ najprej pride do tvorbe kompleksa radikal-voda, ki ob približevanju $\cdot\text{NO}_2$ asociira v pred-reakcijski kompleks. Energijska bariera migracije atoma H iz kisikovega atoma $\text{HOSO}\cdot$ na kisikov atom $\cdot\text{NO}_2$ postane praktično zanemarljiva, prisotnost naslednje molekule vode v reakciji ne vpliva več na njeno velikost, niti na sam mehanizem procesa. Rezultati tako dokazujejo, da ima odločilno vlogo na potek reakcije ena sama molekula vode, tako v troposferskih pogojih kot v pogojih izgorevanja fosilnih foriv ali ob vulkanskih izbruhih.

Nadalje sem z raziskavami termodinamskih parametrov deaktivacije $\text{HOSO}\cdot$ radikala ter njegovih kompleksov z vodo in mravljično kislino v reakcijah z atomi vodika in s hidroksi radikali ugotovila, da je proces pretvorbe kompleksov v končne produkte manj eksotermen v primerjavi z deaktivacijo prostega radikala. Proste entalpije reakcij pa se na račun naraščajočega entropijskega prispevka praktično ne spremenijo.

Ključne besede: vodikova vez v kompleksih, atmosferske koncentracije, vpliv vode na radikalske reakcije, kvantno-kemijski izračuni