

Teoría Variacional del Estado de transición



Donald G. Truhlar

POLYRATE
MORATE
GAUSSRATE



Bruce C. Garrett



Thanh N. Truong

TheRate
www.cseo.net

5. Extensiones de la Teoría del Estado de transición

Teoría del Estado de Transición Variacional (VTST):

Interpretación dinámica de la TST

El TS representa una superficie que separa la región del espacio de fase correspondiente a los reaccionantes de la correspondiente a productos, y se considera el flujo que atraviesa dicha superficie

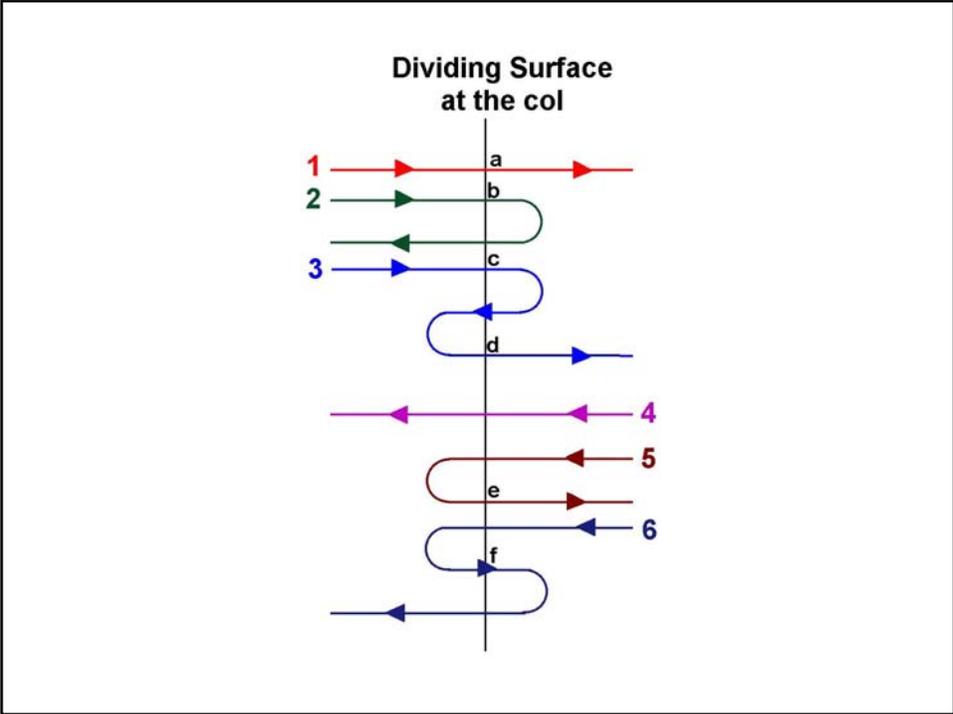
Flujo que cruza el TS en dirección $R \rightarrow P$

No es necesariamente igual al Flujo neto reactivo

asociado a la conversión efectiva de Reacc en Prod.

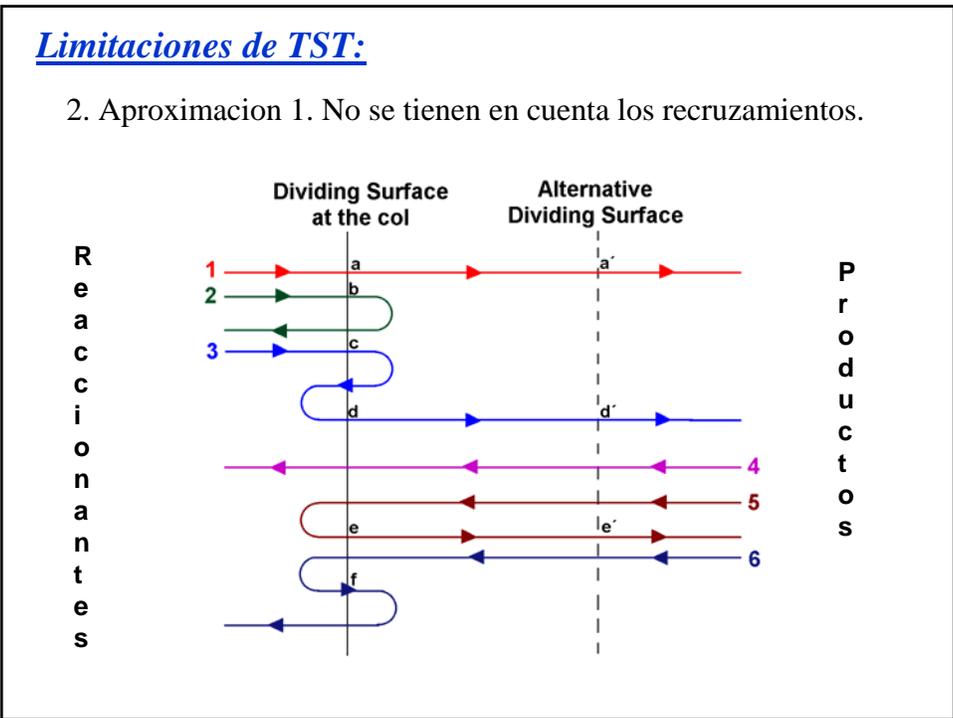
Cuando sí lo es todos los sistemas originalmente en la región de reaccionantes atraviesan la superficie divisoria una sola vez y TST describe adecuadamente la evolución del sistema

Cuando algunas de las trayectorias (que inician en reaccionantes y terminan en productos) cruzan la superficie divisoria en la dirección \rightarrow más de 1 vez, La TST convencional sobreestima la constante de velocidad



Limitaciones de TST:

2. Aproximacion 1. No se tienen en cuenta los recruzamientos.



Teoría del Estado de Transición Variacional (VTST):

TS = hiperplano de dimensiones (3N-1) en el espacio de coordenadas, que es perpendicular a la MEP y está caracterizado por un valor único de s .

s caracteriza el movimiento del sistema a lo largo de la MEP

$s = 0$ (TS), $s < 0$ (región de reacc.), $s > 0$ (región de productos)

De modo que la constante de velocidad TST es función de s :

$$k^{GT}(T, s) = \sigma \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\ddagger}^{GT}(T, s)}{q_A(T) \cdot q_B(T) \cdots} e^{-\frac{V_{MEP}(s)}{RT}}$$

TST convencional : TS en $s = 0$

TST variacional: optimiza la posición de s , de modo que:

$$k^{GT}(T) = \min_s k^{GT}(T, s)$$

TST variacional: maximiza $V_{MEP}(s)$, ubicando la superficie divisoria en el máximo de energía libre, en lugar de en el máximo de E potencial electrónica
Incluye contribuciones entrópicas

5. Extensiones de la Teoría del Estado de transición

Teoría del Estado de Transición Variacional (VTST):

Considera diferentes superficies divisorias alternativas a lo largo del camino de reacción y calcula las velocidades de reacción correspondientes. La menor de estas constantes será la más cercana a la real.

Ubica el TS en el máximo de la superficie de energía libre de Gibbs, en lugar de en el máximo de E potencial.

Recordatorio:

En mecánica estadística y en la teoría de velocidad el término **microcanónico** se refiere a entidades moleculares con una energía fija E .

El término **canónico** se refiere a un sistema en el cual las entidades presentes, como por ejemplo las moléculas reaccionantes, se encuentran en equilibrio térmico a una temperatura dada.

Se puede definir una constante de velocidad *microcanónica* $k(E)$, que está relacionada con un sistema reaccionante con energía total E . Integrando sobre todas las energías (teniendo en cuenta la distribución de Boltzman) se obtiene la constante de velocidad *canónica* $k(T)$, que no es más que la constante de velocidad a una temperatura determinada.

La relación entre ambas constantes viene dada por :

$$k(T) = \frac{\int_0^{\infty} \phi_{reac}(E) e^{-E/kT} k(E) dE}{q_{reac}(T)}$$

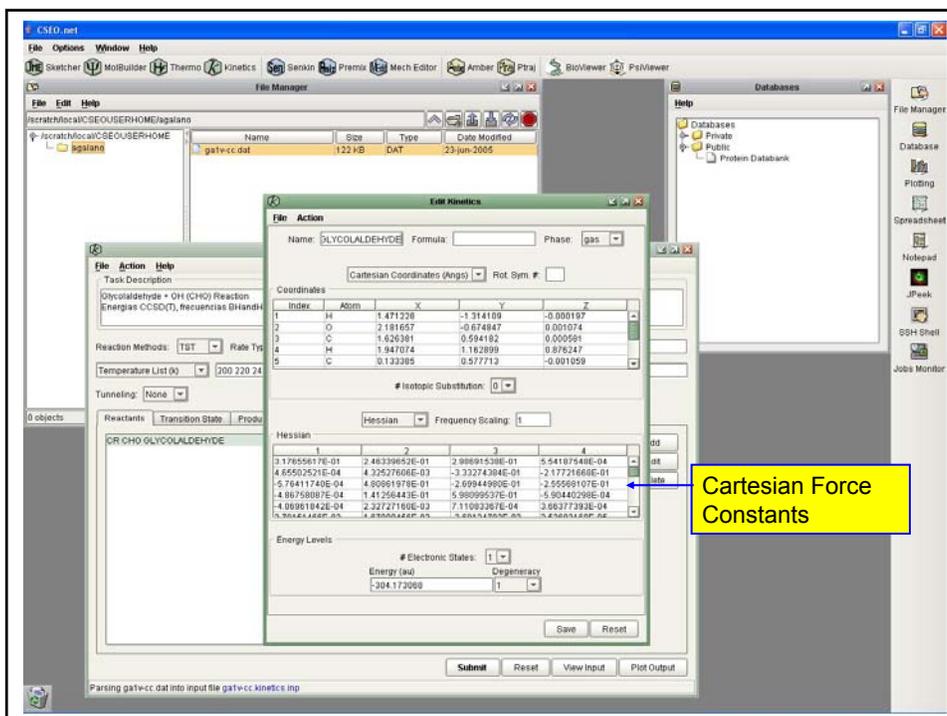
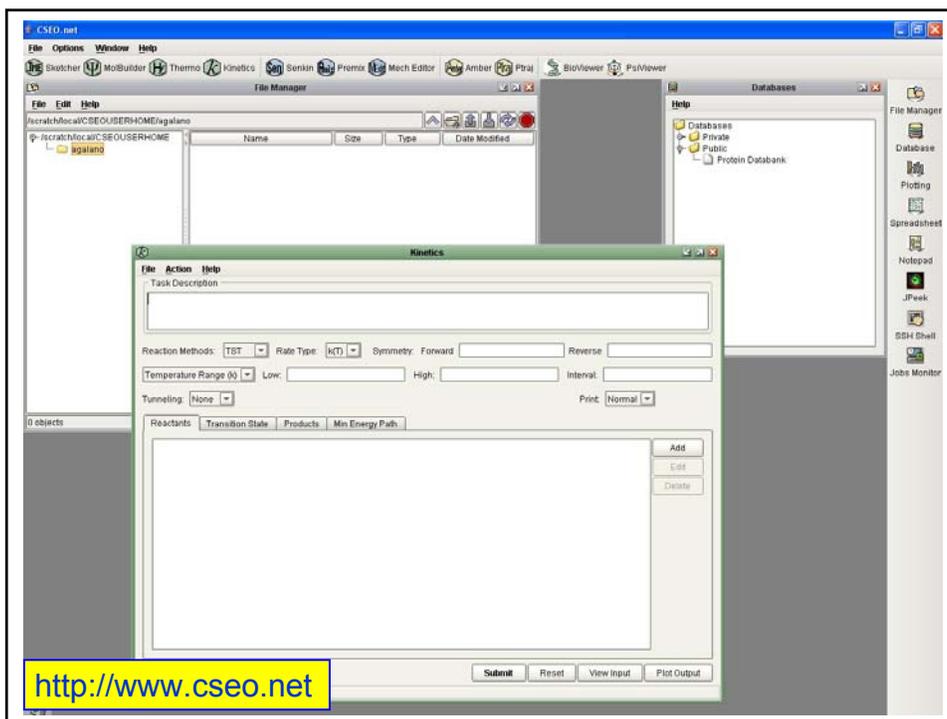
$\phi_{reac}(E)$: densidad de energía de los estados (*density of energy states*) para los reaccionantes por unidad de energía y volumen.

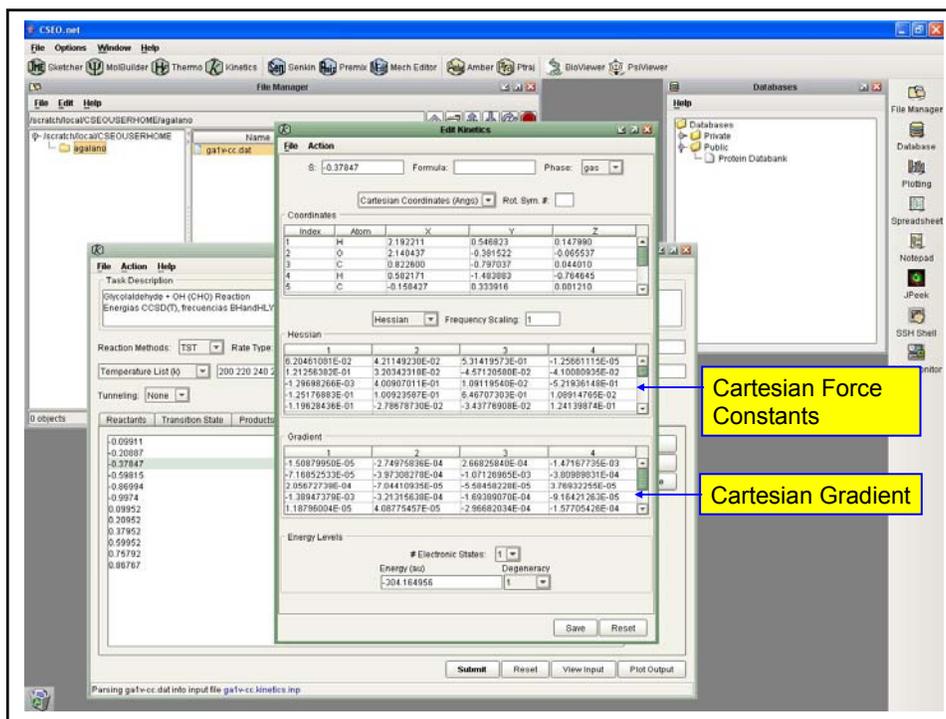
$q_{reac}(E)$: función de partición por unidad de volumen para los reaccionantes

1. ***Teoría Variacional Microcanónica del Estado de Transición (mVTST)***
2. ***Teoría Variacional Canónica del Estado de Transición (CVTST)***
3. ***Teoría Variacional Canónica Mejorada del Estado de Transición (IVTST)***

Procedimiento General :

1. Se usa un programa como el Gaussian para optimizar las estructuras de los puntos estacionarios.
2. Se calcula el Hessiano (cálculo de frecuencias)
3. Se calcula una MEP (cálculo IRC), luego se identifican los puntos relevantes y se hace un cálculo de frecuencias para cada uno de ellos.
4. Se elabora un fichero de entrada para un programa de cálculo de constantes.





Fichero .dat

```

<Title>
Glycolaldehyde + OH (CHO) Reaction
Energias y frecuencias BHandHLYP\6-311++G(d,p)
</Title>

<RATE>
CVT
Symmetry=(1, 1)
Temperature( 200 220 240 260 270 280 290 298.15 300 310 320 330
             340 350 360 370 380 390 400 420 440 460 480 500)
tunneling(sct)

</RATE>

:           :           :           :           :

```

Fichero .dat

<REACTANT>

NAME CR CHO glycolaldehyde trans

EnergyLevel=(-304.7245989, 1)

Coordinates

H	3.342832	-0.360340	-0.000062
O	2.438205	-0.649535	-0.000064
C	1.574547	0.452218	0.000025
H	1.697209	1.081196	0.881568
C	0.167179	-0.070940	0.000087
H	1.697116	1.081281	-0.881464
H	0.073359	-1.164142	0.000261
O	-0.788634	0.647362	-0.000034
O	-3.480916	-0.370597	-0.000020
H	-2.610117	0.056506	-0.000025

Hessian

5.38187064E-01	1.46517195E-01	9.86565423E-02	-1.31293191E-06	3.94684221E-06
1.76568078E-03	-5.17810606E-01	-1.92563281E-01	-3.77378980E-06	7.27201281E-01
-1.36860598E-01	-1.02149342E-01	-4.71221299E-06	2.76499319E-02	3.61252733E-01
2.02129885E-06	-3.36064943E-06	-1.15925876E-03	-1.17965831E-05	2.07590276E-05

:
:
:
:
:

</reactant>

Fichero .dat

<MEPPT>

S -0.98097

Coordinate

H	1.344444	0.997162	-0.018485
O	0.595748	1.521329	-0.298081
C	-0.568393	1.008055	0.270356
H	-0.583315	1.115896	1.357697
C	-0.743035	-0.466022	-0.025093
H	-1.414667	1.550087	-0.133631
H	0.233705	-1.006085	-0.131614
O	-1.765319	-1.053361	-0.113134
O	1.934210	-1.018207	0.170949
H	2.171280	-1.507348	-0.623418

EnergyLevel=(-304.71617405, 1)

Hessian

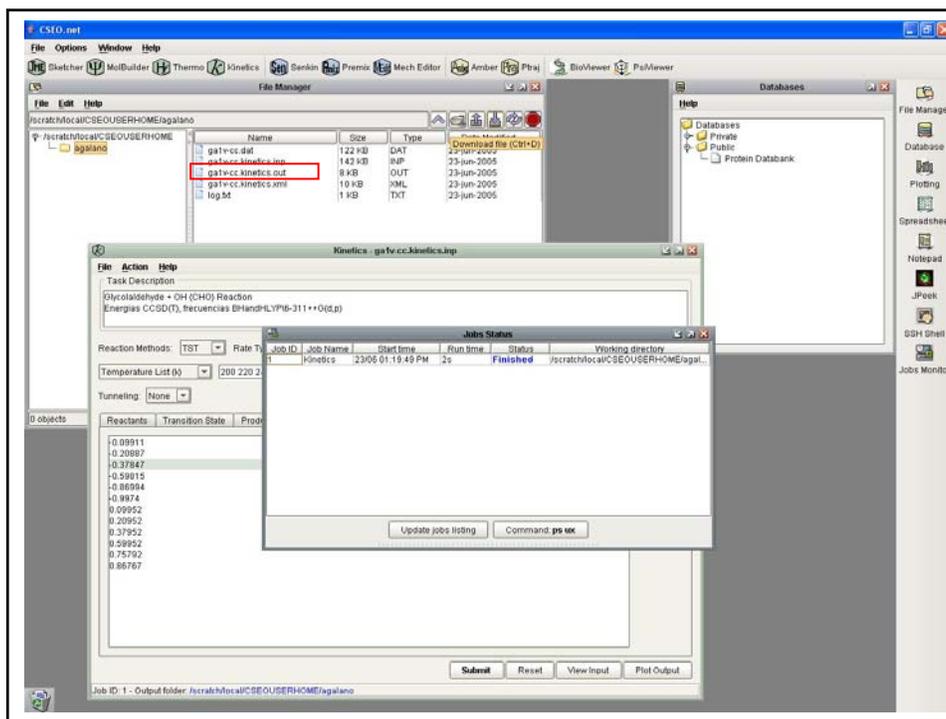
3.75125184E-01	-2.10819799E-01	1.80610076E-01	1.06508768E-01	-1.00699275E-01
7.09137323E-02	-3.37330107E-01	2.36118148E-01	-1.29134474E-01	6.27693842E-01
1.95178809E-01	-1.90228122E-01	1.11173450E-01	-1.37033556E-01	3.11026517E-01
-9.75950688E-02	1.05634357E-01	-7.23817840E-02	1.18989917E-02	-1.72057216E-01

:
:
:
:
:

Gradient

2.14898795E-04	-1.82930849E-04	-1.95316210E-05	1.03478037E-04	6.80986115E-04
-1.01457269E-04	2.93969821E-04	4.73376449E-04	-7.36448027E-06	6.32057545E-06
8.43903484E-05	-4.10592597E-06	1.11077786E-03	1.85080125E-04	1.16968539E-03
1.52629729E-05	-1.76995222E-05	-4.49134585E-05	3.41426475E-04	-2.33287163E-05
3.50612750E-04	2.81763563E-03	-1.26690621E-03	-6.93315568E-04	-4.44680919E-03
7.89671288E-05	-7.02462367E-04	-4.56960987E-04	-1.19348714E-05	5.28525450E-05

</MEPPT>



Fichero .out

```

----- Potential energies (kcal/mol) and effective mass (au) along MEP -----
      s      Vc      Vag      kapa      Tave      mu-eff
-0.98      5.287      51.025      62.389      0.178      1822.888
-0.91      5.357      50.974      91.881      0.179      0.000
-0.65      5.614      51.307      48.662      0.177      0.000
-0.42      5.829      51.216      108.918      0.180      0.000
-0.29      5.942      51.445      91.970      0.177      0.000
-0.19      6.010      51.486      67.576      0.176      0.000
-0.09      6.060      51.248      197.373      0.178      0.000
 0.10      6.036      50.474      75.356      0.178      0.000
 0.20      5.782      50.157      3.002      0.210      1522.324
 0.30      5.028      49.452      1.044      0.385      1822.888
 0.44      2.353      46.953      0.426      0.340      1822.888
 0.67      -5.277      39.428      0.260      0.319      1566.907
 0.93     -14.498      29.979      2.059      0.316      486.457
 1.00     -15.785      29.292      8.862      0.245      1822.888

```

```

----- Reaction Energetics (kcal/mol) -----
Classical Forward Barrier      6.083
Zero-point Energy Corrected Forward Barrier      4.529
Classical Reverse Barrier      23.247
Zero-point Energy Corrected Reverse Barrier      22.877
Delta E of Reaction      -17.164
Delta E of Reaction with Zero-point Energy Correction      -18.347

```

Fichero .out

----- Standard Free Energies, Entropies and Equilibrium constants -----

T(K)	Kc(cgs unit)	Kp(atm unit)	Delta G (kcal/mol)	Delta S(cal/mol-K)
200	7.080E+44	1.930E+25	-23.137	26.570
220	1.092E+43	3.274E+23	-23.669	26.606
240	3.355E+41	1.097E+22	-24.201	26.616
260	1.750E+40	6.198E+20	-24.734	26.606
270	4.697E+39	1.728E+20	-25.000	26.595
280	1.383E+39	5.276E+19	-25.266	26.580
290	4.423E+38	1.748E+19	-25.531	26.561
298	1.846E+38	7.501E+18	-25.748	26.544
300	1.524E+38	6.230E+18	-25.797	26.539
310	5.617E+37	2.373E+18	-26.062	26.515
320	2.200E+37	9.594E+17	-26.327	26.488
330	9.111E+36	4.097E+17	-26.592	26.459
340	3.968E+36	1.838E+17	-26.856	26.428
350	1.810E+36	8.632E+16	-27.120	26.395
360	8.612E+35	4.225E+16	-27.384	26.361
370	4.261E+35	2.148E+16	-27.648	26.325
380	2.185E+35	1.131E+16	-27.911	26.287
390	1.158E+35	6.154E+15	-28.173	26.249
400	6.329E+34	3.449E+15	-28.436	26.209
420	2.054E+34	1.175E+15	-28.959	26.127
440	7.354E+33	4.409E+14	-29.481	26.041
460	2.868E+33	1.798E+14	-30.001	25.953
480	1.205E+33	7.883E+13	-30.519	25.864
500	5.410E+32	3.686E+13	-31.035	25.772

Fichero .out

----- Forward Rate Constants [Second**(-1)] -----

T(K)	CVT(T)	CVT/ZCT	CVT/SCT
200	1.225E+06	2.811E+06	5.059E+06
220	3.405E+06	7.203E+06	1.190E+07
240	7.914E+06	1.567E+07	2.417E+07
260	1.605E+07	3.005E+07	4.388E+07
270	2.192E+07	4.006E+07	5.713E+07
280	2.924E+07	5.224E+07	7.292E+07
290	3.818E+07	6.680E+07	9.146E+07
298	4.679E+07	8.057E+07	1.087E+08
300	4.892E+07	8.395E+07	1.129E+08
310	6.162E+07	1.038E+08	1.374E+08
320	7.642E+07	1.266E+08	1.651E+08
330	9.346E+07	1.524E+08	1.960E+08
340	1.128E+08	1.813E+08	2.302E+08
350	1.347E+08	2.133E+08	2.677E+08
360	1.590E+08	2.486E+08	3.086E+08
370	1.859E+08	2.870E+08	3.528E+08
380	2.155E+08	3.287E+08	4.003E+08
390	2.476E+08	3.736E+08	4.511E+08
400	2.824E+08	4.217E+08	5.050E+08
420	3.600E+08	5.269E+08	6.219E+08
440	4.477E+08	6.439E+08	7.503E+08
460	5.454E+08	7.718E+08	8.891E+08
480	6.523E+08	9.095E+08	1.037E+09
500	7.678E+08	1.056E+09	1.194E+09

Position of the variational TS

T(K)	s
200	-0.653
220	-0.653
240	-0.653
260	-0.653
270	-0.653
280	-0.653
290	-0.653
298	-0.653
300	-0.653
310	-0.653
320	-0.653
330	-0.653
340	-0.653
350	-0.653
360	-0.653
370	-0.653
380	-0.653
390	-0.653
400	-0.653
420	-0.653
440	-0.653
460	-0.653
480	-0.653
500	-0.653

----- Arrhenius parameters { k(T)=A*(T**n)*EXP[-Ea/RT] } -

	A	n	Ea/R
CVT	3.82683E+10	0.06498	2.11951E+03
CVT/ZCT	2.16134E+10	0.14586	1.92469E+03
CVT/SCT	6.66261E+09	0.29016	1.72805E+03