

Teoría Variacional del Estado de transición



Donald G. Truhlar



Bruce C. Garrett



Thanh N. Truong

POLYRATE
MC-TINKERATE
GAUSSRATE

TheRate
www.cseo.net

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

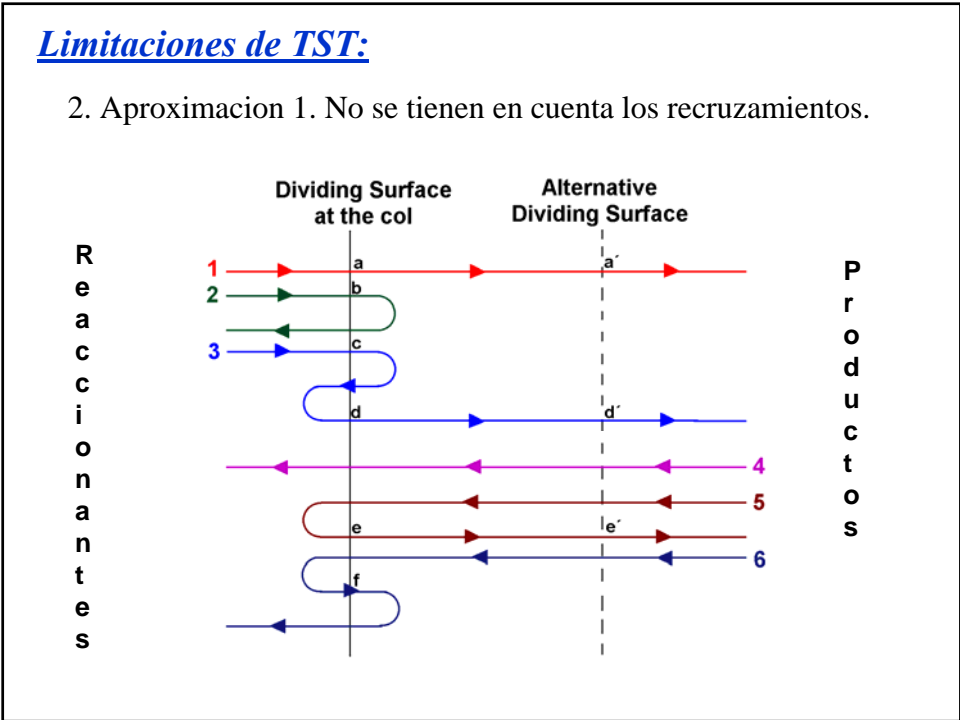
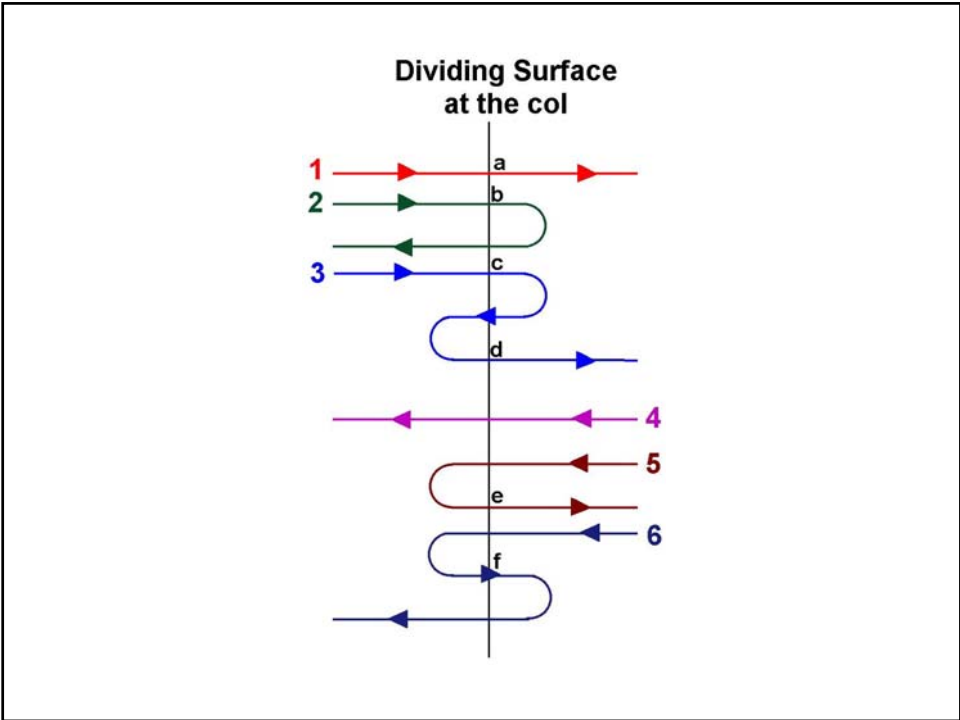
Flujo que cruza el TS en dirección R→P

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 → más de 1 vez, La TST convencional sobreestima la constante de velocidad



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 mas 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.

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) para cada punto estacionario
3. Se calcula una MEP (ej. 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.

POLYRATE 9.7

Programa libre de costo, puede descargarse en:

<http://comp.chem.umn.edu/polyrate/>

INSTALACIÓN:

•Siempre instalar POLYRATE antes que los otros programas que actúan como interfases como GAUSSRATE, MC-TINKERATE, etc.

```
[~]% gunzip polyrate9.7.tar.gz
```

```
[~]% tar -xvf polyrate9.7.tar
```

•Ir al directorio de POLYRATE y correr el script "configure"

```
[~]% cd polyrate9.7
```

```
[-~/polyrate9.7]% ./configure
```

```
Welcome to POLYRATE 9.7!
```

```
Do you want POLYRATE 9.7 to be your  
new default version of POLYRATE? [yes]:
```

```
...[displays information about the OS and compiler]
```

```
Do the options chosen above look OK?[yes]:
```

```
...installing // ...creating Makefile// ...done with
```

```
Makefile
```

```
----POLYRATE INSTALLATION COMPLETE ----
```

POLYRATE 9.1

Programa libre de costo, puede descargarse en:

<http://comp.chem.umn.edu/polyrate/>

INSTALACIÓN:

-Descompactar el fichero. tar

```
[~]% tar -xvf polyrate9.1.tar
```

```
polyrate9.1
├── doc
├── exe
├── obj
├── poten
├── script
├── src
├── testo
├── testrun
└── util
```

-Ejecutar el fichero **set_machine.jc** (en la carpeta polyrate9.1)

-Ir a la carpeta src y editar los ficheros **param.inc**, cambiar NATOM a mayores valores

-Compilar los códigos fuente de superficies de E potencial

comp_pot.jc (carpeta script)

-Compilar el código fuente con el conjunto de parámetros deseado:

Ej: **comp_src.jc 4**

-Realizar las corridas de prueba

MC-TINKERATE

Los programas libres de costo, pueden descargarse en:

<http://comp.chem.umn.edu/mc-tinker>

<http://comp.chem.umn.edu/mc-tinkerate/>

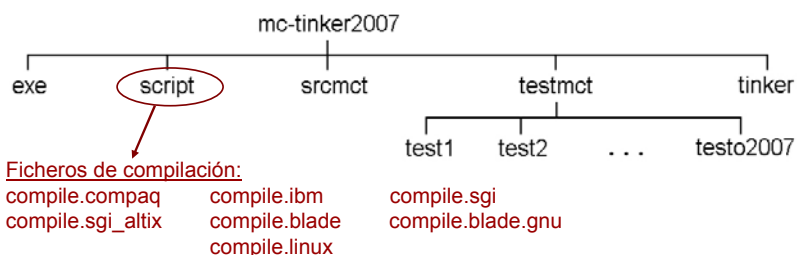
Aun cuando la versión más reciente de POLYRATE es la 9.7, MC-TINKERATE sólo corre adecuadamente con la version 9.1

INSTALACIÓN MC-TINKER:

•Instalar MC-TINKER a la misma altura que se instaló POLYRATE

```
[~]% gunzip mc-tinker2007.tar.gz
```

```
[~]% tar -xvf mc-tinker2007.tar
```

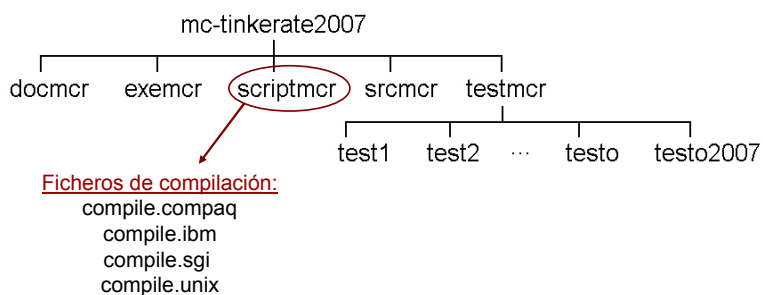


INSTALACIÓN MC-TINKERATE:

•A la misma altura de POLYRATE y MC-TINKER instalar MC-TINKERATE

```
[~]% gunzip mc-tinkerate2007.tar.gz
```

```
[~]% tar -xvf mc-tinkerate2007.tar
```



Hay que proveer la ubicación de ambos programas en la compilación

Ej: compile.ibm /usr/mc-tinker2007 /usr/mc-tinkerate2007

Recomendaciones Generales:

- Destinar una carpeta a cada reacción a estudiar
- Mantener la misma numeración para todos los átomos involucrados para cada camino de reacción (el átomo 1 en el reaccionante seguirá siendo el átomo 1 en el TS, en los productos, en CR, CP y en cualquier punto intermedio de la MEP)
- Para reacciones bimoleculares los números de los átomos en cada fragmento deben ser consecutivos.

Cálculo de $k(TST)$ con POLYRATE:

Ficheros de entrada mínimos necesarios: **nombre.jc** y **nombre.dat**

nombre.jc
(script para la corrida)

-Pueden usarse como padrones los ejemplos que vienen con la instalación.

-Es importante no olvidar cambiar la línea del "set name" para cada corrida

```
#!/bin/csh -f
#
set wrkdir = `pwd`
set nproc = 1
set name = am1
set polydir = `cat ~/.poly_path`
set version = `cat ~/.poly_ver`
set exedir = $polydir/exe
#
if ($nproc == 1) then
  set exe = $exedir/polyrate$version.am1.serial.exe
else
  set exe = $exedir/polyrate$version.am1.mpi.exe
endif
set dsdir = $polydir/script
set potdir = $polydir/poten
set srkdir = $polydir/src
cd $srkdir
gmake AMIS
cd $wrkdir
#
date >> $name.time
#
# Delete the fu# files left previously if any
#
rm poly.fu* >& /dev/null
#
# Copy the data files to POLYRATE filenames.
#
cp $potdir/potch5j2.dat potch5.dat
cp $name.dat poly.fu5
#
# Write system message to .time file
#
if ($nproc == 1) then
  (time $exe) >>& $name.time
else
  (time mpirun -v -np $nproc $exe) >>& $name.time
endif
echo " " >> $name.time
#
# Copy the POLYRATE output files to appropriate filenames
#
rm poly.fu5
rm potch5.dat
mv poly.fu6 $name.fu6
mv poly.fu4 $name.fu4
mv poly.fu15 $name.fu15
rm esp.fu61
#
# End of script
```

Cálculo de $k(TST)$ con POLYRATE:

nombre.dat (poly.fu5)

Es un fichero que contiene los datos relevantes de la reacción a estudiar

-Formato libre

-Estilo palabras claves (keywords)

-Puede contener hasta 14 secciones con encabezamientos comenzando por *

-Es indiferente a mayúsculas y minúsculas

-Se usa el símbolo # para iniciar líneas de comentarios

<u>Section Name</u>	<u>Description</u>
*GENERAL	general data such as the title and defining the atoms involved
*ENERGETICS	options for computing potential energy and first derivatives
*SECOND	options for computing second derivatives
*OPTIMIZATION	methods for performing geometry optimizations
*REACT1	definition and properties of the first reactant
*REACT2	definition and properties of the second reactant
*PROD1	definition and properties of the first product
*PROD2	definition and properties of the second product
*WELLR	definition and properties of the reactant side well
*WELLP	definition and properties of the product side well
*START	definition and properties of the saddle pt. or starting geom.
*PATH	options for computing the MEP
*TUNNEL	options for computing the tunneling corrections
*RATE	options for computing the reaction rate

*GENERAL

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Esta sección se utiliza para:

- dar un título que permita identificar la corrida
- definir todos los átomos del sistema
- especificar las unidades de los ficheros de entrada (y salida)
- establecer criterios de reinicio (restart) si es necesario

Palabras claves más comúnmente utilizadas:

TITLE

Se pueden proporcionar hasta cinco líneas de 80 caracteres cada una.

Como para todas las variables de listado debe escribirse END al final de la subsección.

Tiene que ser la primera palabra clave de la sección GENERAL para cálculos con restart.

Example:

```
TITLE
  CH3 + H2 -> CH4 + H TEST RUN
  ESD/HARMONIC
END
```

*GENERAL

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

ATOMS (obligatoria)

Para cada átomo debe especificarse:

-*n*, un número secuencial único que se mantiene a lo largo de todo el camino de reacción. Este número se usará en otras secciones para referirnos a cada átomo en particular

- una etiqueta que puede ser el número atómico o el símbolo químico correspondiente.

-La masa de cada átomo puede especificarse también (*uma*) (a continuación de la etiqueta). Si no se incluye, entonces se usa la del isótopo más abundante.

Ejemplo:

```
ATOMS
  1 O
  2 H 1.0078
  3 H 2.0140
END
```

*GENERAL

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

CHECK

Le dice al programa que pare inmediatamente después de checar los ficheros de entrada. Es especialmente útil para corridas largas y complicadas ya que permite asegurar que la data se ha sido proporcionada correctamente.

La opción implícita es OFF

INPUNIT

Permite especificar las unidades en que se proporcionan las geometrías en el fichero .dat (fu5) pero no tiene efecto sobre los otros ficheros de entrada (fu29, fu30, fu31, fu40, o fu50).

La opción implícita es *ang*.

Opciones posibles:

ang angstroms

au atomic units

Example:

```
INPUNIT AU
```

OUTUNIT

Similar a INPUNIT pero para los ficheros de salida

*GENERAL

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

SUPERMOL (NOSUPERMOL)

La opción implícita es ON

Solo se usa si POTENTIAL=hooks en la sección ENERGETICS y no tiene efecto si solo hay un reactivo y un producto.

Para una reacción bimolecular con A y B como reaccionantes podemos ponerlos a distancias muy grandes y calcular el sistema como un todo (SUPERMOL) o calcular separadamente A y B (NOSUPERMOL).

Con esta última opción las geometrías en las secciones REACT1 y REACT2 contienen cada una solo una parte de los átomos totales.

Lo mismo aplica para PROD1 y PROD2

```
*General
TITLE
  CH3NH2 por el CH3 k2 (mnh2-ra2Rtunn.inp)
END

ATOMS
  1 N
  2 H
  3 H
  4 C
  5 H
  6 H
  7 H
  8 O
  9 H
END

NOSUPERMOL
```

*ENERGETICS

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Esta sección se usa para definir como se calcula la E potencial del systema y sus primeras derivadas.

No es necesaria si ya se realizaron los cálculos de frecuencias correspondientes y se proporciona la información pertinente en las secciones REACT1, REACT2, PROD1, PROD2, WELLR, WELLP y START.

EZERO

Especifica como se calcula el cero de energía (referencia). Si esta subsección no aparece el cero se establece como la suma de las energías de ambos reaccionantes si la reacción es bimolecular o como la energía del único reaccionante si es unimolecular.

Opciones

-calculate La EZERO se establece como el valor calculado por el programa para los reaccionantes

-read # El valor de la energía de los reaccionantes es = al número proporcionado (EZERO = #) en las unidades especificadas con EZUNIT

Ejemplo:

```
EZERO read 0.1354
```

*ENERGETICS

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

EZUNIT

Especifica las unidades en que se da la energía

La opción implícita es **au**

La otra opción válida es **kcal** (1 a.u. = 627.5095 kcal/mol)

Esta palabra clave debe proporcionarse antes de *read #* (EZERO)

Example:

EZUNIT *kcal*

EZERO *read 100.1354*

POTENTIAL

Especifica donde se proporciona la información de la E potencial

Opciones: *hooks*, *unit29*, *unit30*, *unit31*, or *unit40*.

La opción implícita es *hooks*.

*SECOND

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Esta sección se usa para definir como se calcula el Hessiano cuando
POTENTIAL = *hooks*

HESSCAL

Especifica como calcular el Hessiano.

La opción implícita es *ghook* (POLYRATE calcula los Hessianos por diferencias finitas a partir de los gradientes según se especifique en NUMTYP)

La otra opción es *hhook* (POLYRATE calcula los Hessianos con su propia subrutina)

Ejemplo:

HESSCAL *ghook*

NUMSTEP

Establece el tamaño de paso en angstrom (default) o en bohr (INPUNIT AU) para el cálculo de las segundas derivadas de la E potencial con respecto a las coordenadas atómicas.

El valor implícito es 1.0×10^{-4} bohr.

Ejemplo:

NUMSTEP 0.00005

*SECOND

Cálculo de $k(\text{TST})$
con POLYRATE:

NUMTYP

Se usa para especificar el método con el que se calcularán las segundas derivadas si HESSCAL = *ghook*.

Opciones:

- central** usa las diferencias centrales de las primeras derivadas
- quadratic** usa un ajuste cuadrático del potencial para a quadratic fit of
- fourth** usa un ajuste a un polinomio de orden cuatro para las primeras derivadas

En todos los casos el tamaño del paso se especifica con NUMSTEP

Ejemplo:
NUMTYP *fourth*

*OPTIMIZATION

Cálculo de $k(\text{TST})$
con POLYRATE:

Esta sección se usa para definir como se realizan las optimizaciones de geometrías cuando POTENTIAL = *hooks*

Opciones básicas:

OPTMIN

Especifica como se optimizan las geometrías de los mínimos.

La opción implícita es *bfgs*.

Opciones

- ef** se usa el algoritmo EF (Eigenvector Following)
- nr** se usa el algoritmo de Newton-Raphson
- bfgs** se usa el método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno para actualizar el
- ohook** se optimizan las geometrías utilizando la subrutina OHOOK de POLYRATE

Ejemplo:
OPTMIN *ef*

OPTTS

Especifica como se optimizan las geometrías de los estados de transición.

La opción implícita es *nr*. Las opciones son las mismas que para OPTMIN

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

En todas estas secciones se utilizan las mismas palabras clave.
Se necesita una sección independiente para cada punto estacionario.
Las palabras claves más frecuentemente utilizadas en esta sección son:

STATUS

Es la primera palabra clave que debe aparecer en cada subsección e indica que data se va a leer y cuál se va a calcular en cada caso. Los valores asignados a esta variable pueden ser diferentes para las diferentes subsecciones.

option	*REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2, *WELLR, *WELLP	*START
0	calcular geometrías, energías, y frecuencias	calcular geometrías, energías, frecuencias y vectores
2	leer geometrías; calcular energías y frecuencias	leer geometrías; calcular energías, frecuencias y vectores
4	no disponible	leer geometrías, energías y Hessiano; calcular frecuencias y vectores
6	leer geometrías, energías y frecuencias	leer geometrías, energías, frecuencias, y vectores

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

GEOM

Obligatoria para todos los cálculos excepto aquellos con las opciones *readfu1* o *readfu1&2* en RESTART (sección GENERAL).

Se deben proporcionar las coordenadas cartesianas de cada átomo de la especie junto con el número *n* (único), consistente con la numeración definida en la sección GENERAL

Si STATUS=0, se proporciona una geometría de prueba

Si STATUS \geq 2, se proporciona la geometría correcta, previamente optimizada

Ejemplo:

```
GEOM
 1  0.000000  0.000000  0.000000
 2 -0.456364 -1.749560  0.000000
 3  1.808100  0.000000  0.000000
END
```

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Si la geometría se optimizó con Gaussian, el bloque de coordenadas se obtiene del fichero .log

```
Trust Radius=3.00D-01 FncErr=1.00D-07 GrdErr=1.00D-07
Number of steps in this run= 2 maximum allowed number of steps= 2
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
```

Input orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	1	0	0.001150	0.000000	-0.000160	
2	8	0	-0.001613	0.000000	0.950511	
3	1	0	0.913976	0.000000	1.206370	

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3
1 H	0.000000		
2 O	0.950675	0.000000	
3 H	1.512933	0.950666	0.000000

```
Stoichiometry H2O
Framework group CS[SG(H2O)]
Deg. of freedom 3
Full point group CS
Largest Abelian subgroup CS NOp 2
Largest concise Abelian subgroup C1 NOp 1
```

Hacer los ficheros de entrada a Gaussian en coordenadas cartesianas y con NOSYMM para evitar reorientación

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	1	0	0.756467	-0.460639	0.000000	
2	8	0	0.000000	0.115158	0.000000	
3	1	0	-0.756467	-0.460624	0.000000	

```
Rotational constants (GHz): 851.5693828 438.1497762 289.2993656
```

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

SPECIES

Se utiliza para especificar la linealidad y la fase de cada especie

La opción implícita es *nonlinrp*

Opciones

- atomic* la especie es un átomo
- linrp* la especie es un mínimo lineal
- nonlinrp* la especie es un mínimo no lineal
- ssrp* la especie un mínimo en estado sólido
- lints* la especie es un estado de transición lineal
- nonlints* la especie es un estado de transición no lineal
- ssts* la especie un estado de transición en estado sólido

Ejemplo:

SPECIES linrp

	Vibrations	Rotations	Translations
<i>atomic</i>	0	0	3
<i>linrp</i>	$3N - 5$	2	3
<i>nonlinrp</i>	$3N - 6$	3	3
<i>ssrp</i>	$3N$	0	0
<i>lints</i>	$3N - 6$	2	3
<i>nonlints</i>	$3N - 7$	3	3
<i>ssts</i>	$3N - 1$	0	0

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

CONSTANT

Se usa para especificar cuales coordenadas cartesianas se mantendrán fijas en la búsqueda de la geometría de equilibrio

La opción implícita es que todas las coordenadas sean optimizadas.

Se utiliza el número único n con x , y , o z para indicar las coordenadas fijas

En la mayoría de los casos se mantienen fijas al menos 6 coordenadas para especies no lineales y 5 para especies lineales

Ejemplo:

```
CONSTANT
 1 X Y Z
 2 Y Z
 3 Z
END
```

ELEC

Se usa para especificar la degeneración y la energía de cada estado electrónico.

Un máximo de tres estados es permitido y el estado fundamental debe especificarse primero.

Ejemplo: radical OH

```
ELEC
 2 0.0000
END
```

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

ENERGY

Obligatoria si $STATUS \geq 4$.

Se usa para proporcionar la energía de la especie en Hartrees

Ejemplo:

```
ENERGY -75.6148449
```

FREQ (NOFREQ)

Para especificar si se lleva a cabo el análisis de modos normales.

La opción implícita es FREQ.

FREQUNIT

Permite especificar en que unidades se leerán las frecuencias en la subsección VIB si $STATUS = 6$

La opción implícita es *au*.

Opciones

-waven las frecuencias se proporcionan en cm^{-1} .

-au las frecuencias se proporcionan en AU

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

VIB

Si STATUS = 6 las frecuencias del punto estacionario serán leídas y deben proporcionarse en esta subsección.

El número total de frecuencias (F) para mínimos debe ser igual a $3N-6$ para especies no lineales, $3N-5$ para especies lineales y $3N$ para especies sólidas. Todos los valores deben ser reales y deben proporcionarse en orden decreciente de magnitud.

Para los estados de transición el número total de frecuencias reales será $F-1$ y también deben proporcionarse en orden decreciente de magnitud seguidas por la frecuencia imaginaria, dada como valor negativo (último valor)

Ejemplo (au):

VIB

```
1.72881D-02  1.72881D-02  1.62501D-02  8.24925D-03
8.07930D-03  8.07884D-03  7.06232D-03  7.06187D-03
6.58527D-03  3.28102D-03  3.28102D-03  -1.24729D-02
```

END

Ejemplo (cm-1):

VIB

```
4089.2696  3987.9177  1688.9614
```

END

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Si las frecuencias se calcularon con Gaussian, el bloque de frecuencias (VIB) en cm-1 se obtiene del fichero .log

Low frequencies --- 303.1094 866.3804 1006.8433
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole),
Raman scattering activities (A**4/AMU), Raman depolarization ratios,
reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

```

1          2          3
2A        2A        2A
Frequencies -- 303.1064      866.3804      1006.8432
Red. masses -- 1.0291      1.1932      1.0482
Frc consts  -- 0.0557      0.5277      0.6261
IR Inten    -- 34.9334      161.7449      0.0576
Raman Activ -- 0.0000      0.0000      0.0000
Depolar     -- 0.0000      0.0000      0.0000
Atom AN     X      Y      Z      X      Y      Z      X      Y      Z
1  7      0.00  0.04  0.00  -0.07  0.00  0.09  0.00  -0.01  0.00
2  1      0.04  -0.25  0.50  0.34  0.11  -0.55  -0.44  0.13  0.15
3  1     -0.04  -0.25  -0.50  0.34  -0.11  -0.55  0.44  0.13  -0.15
4  6      0.00  0.00  0.00  0.03  0.00  0.01  0.00  -0.06  0.00
5  1     -0.08  -0.20  -0.30  0.13  -0.02  -0.12  0.46  0.15  -0.01
6  1      0.08  -0.20  0.30  0.13  0.02  -0.12  -0.46  0.15  0.01
7  1      0.00  0.31  0.00  -0.26  0.00  -0.08  0.00  0.27  0.00
```

```

4          5          6
2A        2A        2A
Frequencies -- 1101.7431      1215.0927      1397.6137
Red. masses -- 3.8661      1.3715      1.3526
Frc consts  -- 2.7650      1.1931      1.5567
IR Inten    -- 16.0560      7.9376      0.0121
Raman Activ -- 0.0000      0.0000      0.0000
Depolar     -- 0.0000      0.0000      0.0000
Atom AN     X      Y      Z      X      Y      Z      X      Y      Z
1  7      0.32  0.00  -0.03  0.03  0.00  0.10  0.00  0.10  0.00
2  1      0.39  0.00  -0.07  0.11  0.08  -0.17  0.52  -0.11  -0.10
3  1      0.39  0.00  -0.07  0.11  -0.08  -0.17  -0.53  -0.11  0.11
4  6     -0.36  0.00  0.07  -0.04  0.00  -0.14  0.00  -0.14  0.00
```

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(\text{TST})$
con POLYRATE:

HESSIAN

Si STATUS es 4 en la sección START, el Hessiano del estado de transición debe ser proporcionado en Hartrees por bohr²

Tiene que ser coherente con la geometría proporcionada en GEOM

El formato de esta subsección es libre y puede contener cualquier número de entradas por línea separando cada valor por uno o más espacios, siempre que el número de caracteres por línea sea ≤ 80 .

Ejemplo:

```
HESSIAN
  F11 F21 F22 F31 F32 F33
  F41 F42 F43 F44 F51 F52
  F53 F54 F55 F61 F62 F63
  F64 F65 F66
END
```

***REACT1, *REACT2, *PROD1, *PROD2,
*WELLR, *WELLP, *START**

Cálculo de $k(\text{TST})$
con POLYRATE:

Si el cálculo de frecuencias se realizó con Gaussian, el bloque de valores correspondientes al Hessiano se obtiene del fichero .fchk

```
-1.23751905E-09 9.46648983E-08 6.59160283E-08 7.78504031E-08 4.59791790E-09
2.72898438E-08 4.61757463E-09 -5.88130441E-05 1.14688590E-07 5.31071674E-08
-1.76021594E-04
Cartesian Gradient R N= 33
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Cartesian Force Constants R N= 561
5.01077821E-01 3.68920029E-02 6.41893624E-01 7.22918772E-05 1.56422641E-05
5.92587966E-01 -9.39717400E-02 -9.68846597E-02 -3.86301351E-05 1.19498880E-01
-1.11042502E-01 -2.94460531E-01 -9.04410443E-05 1.16897663E-01 3.08482325E-01
-4.77016207E-05 -9.61378359E-05 -5.48696921E-02 3.70971142E-05 9.85427260E-05
4.98699525E-02 -6.66674410E-02 2.64493622E-02 4.78869509E-02 5.66450041E-03
-5.54999249E-03 -1.20768047E-02 8.51041708E-02 3.00971953E-02 -1.23080607E-01
-1.08280284E-01 7.55507274E-03 -1.29439241E-02 -2.60577885E-02 -4.07274796E-02
1.25061906E-01 5.19248603E-02 -1.08977689E-01 -2.36745447E-01 -1.28242262E-03
9.78060700E-04 1.63126690E-03 -6.20127873E-02 1.21093749E-01 2.48949140E-01
-6.67654444E-02 2.66153681E-02 -4.80223160E-02 5.67782238E-03 -5.56578318E-03
1.20660605E-02 4.82482627E-03 -4.93386099E-03 5.74850238E-03 8.52255918E-02
3.02659782E-02 -1.23345845E-01 1.08389095E-01 7.57879243E-03 -1.29748625E-02
2.60337279E-02 -4.94152187E-03 1.01564580E-02 -1.48647486E-02 -4.09212511E-02
1.25354000E-01 -5.20549477E-02 1.09089617E-01 -2.36386263E-01 1.28743827E-03
-9.89818613E-04 1.64798876E-03 -5.78087478E-03 1.49079523E-02 -2.22862089E-02
6.21244288E-02 -1.21202414E-01 2.48534659E-01 -2.41881516E-01 5.18116126E-02
1.20851118E-04 -3.12533539E-02 3.66876707E-03 1.88475470E-05 -3.29977516E-02
8.26801850E-03 5.90999276E-03 -3.30325845E-02 8.27584955E-03 -5.85833529E-03
4.98510320E-01 2.04526600E-02 -9.62913831E-02 -3.86682204E-05 -3.69302784E-02
9.49575940E-03 2.18480207E-05 2.01432014E-02 8.22800951E-04 1.38821575E-03
```


*PATH

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

Esta sección no es necesaria si solamente se quiere calcular la constante de velocidad utilizando la teoría convencional del estado de transición (TST)

Contiene las palabras claves que controlan el cálculo de la MEP y las propiedades del camino de reacción.

Limitaciones de TST:

Aproximación 4. Se asume que el movimiento del sistema sobre la barrera puede tratarse como un movimiento clásico.

Solución: introducir coeficiente de transmisión

$$k_{cuántica} = \kappa k_{clásica} \quad \kappa = \kappa_{tunnel} \cdot \kappa_{refl}$$

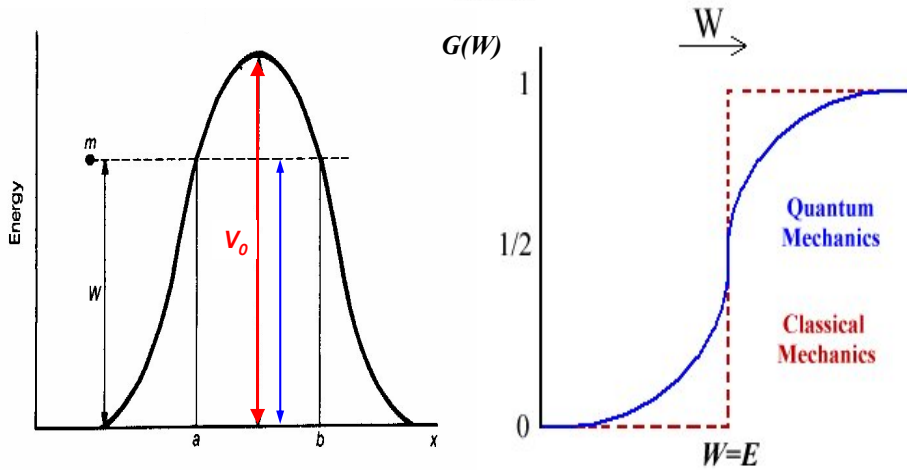
$$k_{cuántica} = \gamma k_{clásica} \quad \gamma(T) = \kappa(T) \Gamma(T)$$

κ_{tunnel} : tiene en cuenta aquellos sistemas con energía menor que V_0 , que pasan de reaccionantes a productos ($\kappa_{tunnel} > 0$)

κ_{refl} : () tiene en cuenta aquellos sistemas con energía mayor que V_0 , que NO pasan de reaccionantes a productos ($\kappa_{refl} < 0$)

En la mayoría de los casos, se asume $\Gamma=1$ y $\therefore \gamma = \kappa$

Correcciones de tunelaje



m - masa de la partícula
 W - energía de la partícula
 E - altura de la barrera de energía potencial que atraviesa la partícula

Correcciones de tunelaje:

$$\kappa = \frac{k_{\text{cuántica}}}{k_{\text{clásica}}} \longrightarrow k_{\text{cuántica}} = \kappa k_{\text{clásica}}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\ddagger}}{q_A \cdot q_B \cdots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$h : 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Ejemplo: $E_k = 20 \text{ KJ mol}^{-1}$

Partícula	e-	H	D	T	C	Br
m (uma)	0.00057	1	2	3	12	80
λ (pm)	2690	63	45	36	18	7

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m E_k}}$$

$\sim 100 \text{ pm}$

$$G \text{ (exp } \propto \text{) } m^{-1/2}$$

Temperatura Característica
De Tunelaje

$$T^* = \frac{hcv^{\ddagger}}{2\pi k_B}$$

Evidencias experimentales que sugieren la presencia de efecto túnel:

1. Gráficos de Arrhenius que se desvían de la linealidad.
2. Factores pre-exponenciales muy bajos, especialmente a bajas temperaturas.
3. Cocientes anormalmente altos entre las constantes de velocidad de sistemas deuterados y no deuterados (efecto isotópico).

Simplificaciones a la hora de calcular la corrección de tunelaje:

1. La barrera de energía potencial se considera unidimensional
2. La masa de la partícula (m) es constante durante el proceso.

***TUNNEL**

Cálculo de k(TST)
con POLYRATE:

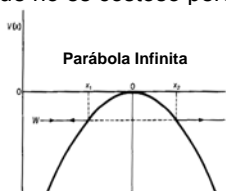
Esta sección incluye las palabras claves que controlan los cálculos de tunel y no es necesario si no se desean correcciones de tunelaje.

WIGNER

Se calculan los coeficientes de transmisión según em método de Wigner. La opción implícita es calcularlo porque no es costoso pero no es un método confiable.

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left[\frac{h \nu^\ddagger}{k_B T} \right]^2$$

frecuencia imaginaria del TS



- La energía potencial está definida por:
A - curvatura de la barrera:

$$V(x) = -\frac{1}{2} Ax^2$$

- Frecuencia imaginaria:

$$\nu^\ddagger = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{m}}$$

ZCT (NOZCT)

Cálculos de tunelaje con curvatura cero, la opción implícita es ZCT
Puede utilizarse con TST si se usa IVTST-0 (a explicar más adelante)

SCT (NOSCT)

Cálculos de tunelaje con pequeña curvatura, la opción implícita es SCT.
Para cálculos TST es necesario desactivar esta opción con NOSCT.

Corrección de Eckart:

(C. Eckart, *Phys. Rev.*, 35, 1303, 1930)

$$V(s) = \frac{ay}{(1+y)} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \quad \text{TST}$$

donde: $y = e^{\frac{s-s_0}{\beta}}$

$$a = V(s = +\infty) - V(s = -\infty)$$

$$b = (2V_0 - a) + 2\sqrt{V_0(V_0 - a)}$$

$$c = \sum E_{React}$$

$$s_0 = -\beta \ln\left(\frac{a+b}{b-a}\right)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2V_0(V_0 - a)}{\mu(v^\ddagger)^2 b}}$$

V_0 : altura de la barrera (ZPE)

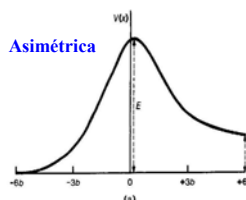
E_{React} : energía ZPE de cada reaccionante

v^\ddagger : frecuencia imaginaria del TS

μ : masa reducida

a, b y β : parámetros

s_0 : ubicación del máximo de $V(s)$ a lo largo del eje x (se suele ubicar en $x=0$)



Fue la primera barrera realista para la que el problema del tunelaje fue resuelto

La obtención de κ requiere integración numérica

***RATE**

Cálculo de $k(\text{TST})$
con POLYRATE:

En esta sección se incluyen las palabras que controlan las opciones para el cálculo de las constantes de velocidad

Opciones más comunes en el cálculo de $k(\text{TST})$:

TST (NOTST)

Cálculo de k mediante TST convencional.

La opción implícita es TST.

CVT (NOCVT)

Cálculo de k mediante TST variacional canónica.

La opción implícita es CVT, por lo que es necesario desactivar esta opción si solamente queremos cálculos TST convencionales.

Existen otras aproximaciones implementadas para cálculos variacionales de las constantes de velocidad, pero sus opciones implícitas son off, por lo que no es necesario desactivarlas para cálculos convencionales TST.

BOTHK (NOBOTHK)

Establece que se calcularán las constantes para las reacciones directa e inversa, así como la constante de equilibrio. Esta es la opción implícita.

Si se usa NOBOTHK no se calculará ninguna constante y se usa FORWARDK si queremos sólo la constante de la reacción directa.

***RATE**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

EACT

Permite especificar los rangos de temperaturas (en kelvin) para los que se quiere calcular la energía de activación de Arrhenius.
Se permite un máximo de 10 rangos, definidos como pares de temperaturas.
La opción implícita es NO calcular las Eact.

Ejemplo:

```
EACT
  298. 400.
  400. 600.
END
```

TEMP

Se usa para especificar las temperaturas a las que se quiere calcular k (en Kelvin).

La opción implícita es hacer el cálculo a siete temperaturas:

200, 300, 400, 600, 1000, 1500, y 2400

Ejemplo:

```
TEMP
  298.15
  400.0
  600.0
END
```

***RATE**

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

SIGMAF

Permite especificar el número de simetría (degeneración de caminos de reacción ó número de caminos de reacción equivalente) para la reacción directa (reaccionantes \rightarrow productos).

El valor implícito es 1

Ejemplo:

```
SIMGAF 3
```

SIGMAR

Permite especificar el número de simetría (degeneración de caminos de reacción ó número de caminos de reacción equivalente) para la reacción inversa (productos \rightarrow reaccionantes).

El valor implícito es 1

Ejemplo:

```
SIMGAR 2
```

Ejemplo de fichero .dat

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

```

*General
TITLE
  CH3NH2 por el CH3 k2 (anh2-ra2Rtunn.inp)
END
ATOMS
  1 N
  2 H
  3 H
  4 C
  5 H
  6 H
  7 H
  8 O
  9 H
END
NOSUPERMOL
*REACT1
STATUS 6
GEOM
  8 0.000000 0.000000 0.106819
  9 0.000000 0.000000 -0.854554
END
SPECIES linrp
  ELEC
  2 0.0
END
ENERGY -75.6148449
FREQUIT waven
VIB
  3091.1665
END
:
:
:

*REACT2
STATUS 6
GEOM
  1 0.743590 -0.000005 -0.118149
  2 1.147081 0.806352 0.320076
  3 1.147112 -0.806355 0.320064
  4 -0.702846 -0.000007 0.017356
  5 -1.108570 0.871455 -0.479837
  6 -1.108742 -0.870626 -0.481177
  7 -1.064936 -0.000749 1.043782
END
SPECIES nonlinrp
ENERGY -95.65847
FREQUIT waven
VIB
  303.1064 866.3804 1006.8432 1101.7431
  1215.0927 1397.6137 1518.4357 1557.8311
  1576.8969 1728.6410 3074.9059 3156.4424
  3189.1487 3639.7794 3713.6879
END
*PROD1
STATUS 6
GEOM
  7 0.000000 -0.757034 -0.458202
  8 0.000000 0.000000 0.114550
  9 0.000000 0.757034 -0.458202
END
SPECIES nonlinrp
  ELEC
  1 0.0
END
ENERGY -76.3080274
FREQUIT waven
VIB
  1688.9614 3987.9177 4089.2696
END
:
:
:

```

Ejemplo de fichero .dat

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

```

:
:
:

*PROD2
STATUS 6
GEOM
  1 -0.651156 -0.000040 -0.093553
  2 1.234063 -0.922278 -0.114288
  3 1.233934 0.922418 -0.113757
  4 0.722762 -0.000017 0.076445
  5 -1.123308 -0.825161 0.212450
  6 -1.123168 0.825405 0.211792
END
SPECIES nonlinrp
  ELEC
  2 0.0
END
ENERGY -95.0022416
FREQUIT waven
VIB
  447.8748 626.0397 703.5171 970.7417
  1255.4630 1375.4775 1536.6419 1718.6648
  3236.7637 3349.8316 3681.3935 3779.6513
END
:
:
:

*START
STATUS 4
GEOM
  1 -1.513653 -0.394665 0.000019
  2 -1.463930 -0.973259 -0.815326
  3 -1.463807 -0.973329 0.815306
  4 -0.549341 0.646851 -0.000005
  5 -0.637469 1.260743 -0.885497
  6 -0.637324 1.260648 0.885566
  7 0.536501 0.240045 -0.000126
  8 1.898175 -0.307286 -0.000022
  9 2.372245 0.524993 0.000157
END
ENERGY -171.272746
  ELEC
  2 0.0
END
FREQUIT waven
:
:
:

```

Ejemplo de fichero .dat

Cálculo de $k(TST)$
con POLYRATE:

```

:
:
HESSIAN
2.12141537E-01 1.43550687E-01 6.10086274E-01 4.88083898E-05 -1.71742818E-05
7.75384244E-01 -2.03473003E-02 1.45998910E-02 5.22250045E-02 2.83806957E-02
-1.15961199E-02 -1.96158698E-01 -1.97878747E-01 8.56286812E-03 1.98850133E-01
1.79377432E-02 -1.78393807E-01 -3.34403397E-01 -2.22409338E-02 1.99338170E-01
3.52819126E-01 -2.03578999E-02 1.46315900E-02 -5.22710032E-02 -2.69607593E-03
5.25831996E-04 3.90348184E-03 2.83871183E-02 -1.15645891E-02 -1.96190856E-01
1.97891899E-01 5.22789046E-04 1.54227073E-02 -2.27819588E-02 8.53093139E-03
1.98884703E-01 -1.79859645E-02 1.78403154E-01 -3.34359799E-01 -3.90672211E-03
2.27852989E-02 -2.53497664E-02 2.22903683E-02 -1.99352311E-01 3.52771534E-01
:
:
*RATE
SIGNAF 2
SIGNAR 1
TST
NOCVT
TEMP
280.
290.
292.
294.
296.
298. 15
300.
302.
304.
306.
308.
310.
320.
340.
360.
380.
400.
420
END
SPECIES NONLINTS
:
:

```