

*GENERAL

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

RESTART

Esta opción permite calcular a diferentes temperaturas sin recalculer la información (previamente guardada).

Con la opción *writefu1* el camino de reacción será escrito en el fichero fu1 y en corridas futuras para el mismo camino de reacción solamente es necesario especificar la opción *readfu1* para leer la información guardada en este fichero. La opción implícita es que no se escriba ningun fichero restart.

Opciones

- writefu1* escribir la información de la MEP en fu1
- readfu1* leer la información de la MEP en fu1
- readfu1&2* utilizar la MEP combinada: la MEP #1 en fu1 se mezcla con la MEP #2 en fu2, pero la MEP combinada no se guarda.
- writefu3* la MEP combinada obtenida con *readfu1&2* se guarda en fu3
- merge x* incremento en s para ser añadidos a los valores de s de la MEP #2 cuando se combina con la MEP #1. Es obligatoria cuando se usa *readfu1&2*.

Las unidades implícitas de la MEP son angstroms

Ejemplo:

```
RESTART
READFU1
END
```

*GENERAL

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

IVTST0

IVTST1

Activan las opciones de interpolaciones de orden cero y primer orden

El cálculo de la MEP, necesaria para la VTST, es computacionalmente costosa si se hace usando métodos ab-initio, por lo que es deseable construir la MEP a partir de interpolaciones basadas solamente en la data obtenida para reaccionantes, TS, productos y opcionalmente para unos pocos puntos de la MEP. La VTST basada en este procedimiento se conoce como VTST interpolada o IVTST.

Hay tres implementaciones de IVTSTS en POLYRATE:

- IVTST-0: se pueden hacer cálculos de constantes TST y tunel ZCT.
- IVTST-1: CVT y SCT
- IVTST-M: TST, CVT, ICVT, μVT , y ZCT, SCT

NOTA: Cuando se usan ficheros de entrada para las estructuras electrónicas, IVTST-M se activa si y sólo si se usa el fichero fu31, o si se hace LOPT(2) = -1 en fu30, o si MAXLPTS = -1 en fu40

*GENERAL

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

IVTST-0

Utiliza solamente la información de R, TS y P

Constante de velocidad: TST convencional y túnel ZCT.

Solamente disponible para reacciones bimoleculares con formación de 2 productos

El cálculo de túnel ZCT se lleva a cabo utilizando:

$$V_a^G(s) = V_{MEP} + ZPE(s)$$

Donde $V_{MEP}(s)$ se obtiene con la función de Eckart y $ZPE(s)$ se obtiene a partir de valores interpolados de frecuencias

IVTST-1

Requiere información adicional de un punto extra ($s=s_1$), cercano al TS ($s=0$)

$V_{MEP}(s)$ se obtiene también usando la función de Eckart pero con la restricción de que esta debe pasar por el punto extra proporcionado

Para obtener la ubicación del TS variacional, se obtiene el perfil de energía libre estándar utilizando los valores interpolados de la MEP, los momentos de inercia y las frecuencias

IVTST-0 and IVTST-1

["Interpolated Variational Transition State Theory: Practical Methods for Estimating Variational Transition State Properties and Tunneling Contributions to Chemical Reaction Rates from Electronic Structure Calculations", A. Gonzalez-Lafont, T. N. Truong, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8875.]

*GENERAL

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

IVTST-M

Necesita información para un número arbitrario (pequeño) de puntos de la MEP. Las únicas restricciones son que exista el TS y que se use al menos un punto no estacionario a cada lado del TS.

El nivel de IVTST-M se indica con dos números, el primero corresponde al número de puntos no estacionarios para los que se proporciona el Hessiano y el segundo al número de puntos no estacionarios para los que se proporciona el gradiente.

Ejemplo: IVTST-M-6/14

La interpolación se basa en 6 puntos para los que se da geometría, energía, gradiente y Hessianos y 8 (14-6) puntos para los que se da solamente geometría, energía y gradiente

El proceso de mapeo transforma $V_{MEP}(s)$, $|I(s)|$ y $\omega(s)$, de funciones en s a funciones en z , que es una nueva variable que siempre tiene valores finitos (s puede tener valores $+\infty$ o $-\infty$)

z se obtiene según:

$$z = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{s - s_0}{L}\right)$$

donde s_0 y L son dos parámetros que se obtienen a partir de las barreras de las reacciones directa e inversa.

["Interpolated Variational Transition-State Theory by Mapping" J. C. Corchado, E. L. Coitiño, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2424]

*GENERAL

Cálculo de k (VTST)
con POLYRATE:

DL

Indica si se harán correcciones obtenidas por interpolación para doble nivel (B//A)

La opción implícita es *none*.

Opciones:

ioc dual-level VTST-IOC, necesita fichero fu50

ispe dual-level VTST-ISPE necesita fichero fu51

none no se realizan cálculos dual-level

Ejemplo:

DL *ioc*

VTST-IOC

La MEP puede ser mejorada usando datos a un mayor nivel de cálculo para algunos puntos seleccionados. El nombre genérico que se le da a ese nivel dual para cálculos VTST es VTST-IOC

Actualmente se reconocen tres variantes de este procedimiento:

-IOC (interpolated optimized corrections)

-IOE (interpolated optimized energies)

-ISPE (interpolated single point energies).

Los métodos IOC e IOE son también llamados triple-slash (///) VTST, el ISPE es (//).

Cálculo de k (VTST)
con POLYRATE:

IOC:

Las frecuencias, las energías potenciales y los momentos de inercia a lo largo del camino de reacción son “corregidos” usando resultados obtenidos a un nivel de cálculo más altos, proporcionados por el usuario para puntos seleccionados.

La O significa que cualquier corrección a los puntos estacionarios está basada en geometrías optimizadas al nivel de cálculo más alto.

IOE:

es un caso particular de IOC en el cual sólo se corrigen las energías y los momentos de inercia, también usando las geometrías obtenidas al nivel más alto.

ISPE:

Se corrigen solamente las energías a lo largo de la MEP

Como proporcionar los datos necesarios para los diferentes cálculos (directos):

- VTST de nivel simple: ficheros fu29, fu30, fu31, fu40, o fu50
- VTST-IOC: ficheros fu30, fu31, o file fu40 para la información del nivel bajo y fichero fu50 para la información del nivel alto.
- VTST-ISPE: ficheros fu30, fu31, o file fu40 para la información del nivel bajo y fichero fu51 para la información del nivel alto.

NOTA: El algoritmo VTST-IOC está diseñado para usar solamente correcciones a los puntos estacionarios. VTST-ISPE usa mapeo (IVTST-M). Sin embargo aunque IVTST-M requiere de al menos un punto no estacionario a cada lado del TS, VTST-ISPE funciona también con un solo punto no estacionario (a cualquiera de los dos lados del TS)

VTST-IOC (versión original)

[“Variational Transition State Theory and Semiclassical Tunneling Calculations with Interpolated Corrections: A New Approach to Interfacing Electronic Structure Theory and Dynamics for Organic Reactions”, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, and D. G. Truhlar, *Faraday Trans. Chem. Soc.* **90** (1994) 1715]

VTST-IOC (versión modificada)

[“Improved Dual-Level Direct Dynamics Method for Reaction Rate Calculations with Inclusion of Multidimensional Tunneling Effects and Validation for the Reaction of H with *trans*-N₂H₂” Y.-Y. Chuang, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 3808; erratum: **101**, 8741 (1997)

*PATH

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.

Las palabras claves más frecuentemente utilizadas en esta sección son:

SRANGE

Establece los límites de la coordenada de reacción (s) para los que se calcula la MEP (en bohr).

SLM representa el límite hacia reaccionantes y SLP el límite hacia productos, de modo que para cualquier punto de la MEP calculada se cumple que

$$SLM \leq s \leq SLP$$

Las opciones implícitas son SLM = -1.0 y SLP = +1.0.

Ejemplo:

```
SRANGE
  SLP  1.50
  SLM -1.75
END
```

*PATH

FREQSCALE

Especifica el valor según el cual escalar las frecuencias para el cálculo de las funciones de partición. Si se utiliza esta palabra clave afectará a todos los puntos estacionarios a lo largo de la MEP y la superficie adiabática V_a^G se obtendrá utilizando la ZPE escalada. Las correcciones de tunelaje se basarán en la nueva superficie V_a^G .

La opción implícita es no escalar las frecuencias

Ejemplo:

FREQSCALE 0.91

INI

Se usa para especificar el intervalo a utilizar en las interpolaciones de gradiente si está realizando un cálculo IVTST-M. Tiene que ser un número entero \leq INH.

La opción implícita es 1.

Ejemplo:

INI 2

INH

Especifica la proporción gradientes/hessianos a calcular a lo largo de la MEP, es un número entero y su valor implícito es 9.

Example:

INH 4

*PATH

COORD

Especifica el tipo de sistema de coordenadas a utilizar en los cálculos de frecuencias y de los vectores correspondientes a los modos normales de vibración a lo largo de la MEP.

La opción implícita es *cart*

Opciones:

curv1 usa coordenadas internas curvilíneas

[“Reaction-Path Potential and Vibrational Frequencies in Terms of Curvilinear Internal Coordinates”, C. F. Jackels, Zhen Gu, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 3188.]

curv2 usa coordenadas internas curvilíneas

[“Reaction-Path Dynamics in Curvilinear Internal Coordinates Including Torsions,” K. A. Nguyen, C. F. Jackels, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6491.]

curv3 usa coordenadas internas redundantes

[“Reaction Path Dynamics in Redundant Internal Coordinates,” Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 242.]

cart use coordenadas cartesianas

Nota: si se usan algunas de las opciones *curv1*, *curv2*, or *curv3* la subsección INTDEF es necesaria

*PATH

INTDEF

Esta subsección se usa para especificar las coordenadas internas a utilizar (con sentido físico) Incluye distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos dihedros, que se definen utilizando los números únicos (n) definidos para cada átomo en la sección GENERAL. El algoritmo utilizado con coordenadas curvilíneas evita indefiniciones para ángulos de enlace cercanos a 180° ($>175^\circ$)

Ejemplo:

```
INTDEF
  1-2 1-3 3-4 2-1-3 1-3-4 2-1-3-4
END
```

Nota: El simbolo gato (#) no puede usarse dentro de este segmento

CURV

Especifica que método usar para calcular la curvatura de la MEP
La opción implícita es *dgrad*.

Opciones

- dgrad** usa un ajuste cuadrático para obtener las derivadas del gradiente con respecto a la coordenada de reacción
- oneside** usa diferencias de un solo lado (no centrales)
- dhess** usa el Hessiano, los vectores propios correspondientes a los modos normales de vibración y el gradiente.

*PATH

PRPATH

Se usa para establecer las opciones con las que será guardada la información de la MEP en los ficheros fu25-fu28.

Esta opción es especialmente útil para poder analizar la data de la MEP

El programa escribe automáticamente la información energética (V_{MEP} and V_a^G) en el fichero .fu25

Opciones	Descripción	Implícito
<i>coord</i> a_i	hasta 4 átomos para los cuales se escriben distancias de enlace, ángulos de enlace y el ángulo dihedro correspondiente en fu28	No
<i>interval</i> n	escribe la información de la MEP cada n Hessianos	1
<i>freq</i> m_i	escribe hasta 10 modos vibracionales en fu26	No
<i>xmol</i>	escribe un fichero de entrada (XYZ) para XMOL en fu27	No

Ejemplo:

```
PRPATH
  COORD 1 2 3 6
  INTERVAL 5
  FREQ 1 2 3
  XMOL
END
```

*PATH

SADDLE (NOSADDLE)

Se usa para indicar si la reacción tiene o no un punto de silla (TS)
El valor implícito es SADDLE.

- La opción NOSADDLE puede usarse solamente para reacciones de asociación con una MEP que desciende de R a P.
- Requiere que el usuario suministre un punto de prueba de la MEP (s) tal que el TS variacional esté ubicado entre este punto y los productos.
- Si s_p representa el valor de la coordenada de reacción en P, y la MEP se calcula sólo hasta s_2 con $s_2 < s_p$ (que es la practica usual) esto significa que la MEP se calcula sólo hasta un punto anterior a la formación del producto.
- Adicionalmente toma algunos pasos para que el camino de reacción obtenido según el algoritmo de máximo descenso del gradiente (steepest descent) esté suficientemente cerca de la MEP.
- Digamos que esto ocurre para s_1 , con $0 \leq s_1 \leq s_2$, entonces será responsabilidad del usuario garantizar que el TS variacional corresponda a un valor de s entre s_1 y s_2 .

Multidimensional Tunneling (MT):

- Incluyen cuantización de la E de todos los modos vibracionales a lo largo del camino de tunelaje (las frecuencias vibracionales correspondientes son funciones de la coordenada de reacción)

Esto cambia la forma del potencial efectivo para el tunel.

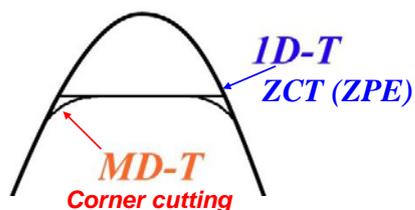
- Incluyen *cortes de esquina* (corner cutting)

Esto hace al camino de tunelaje más corto que si siguiera estrictamente la MEP

El camino de tunelaje óptimo involucra un compromiso entre el largo del camino y el potencial efectivo a lo largo de este.

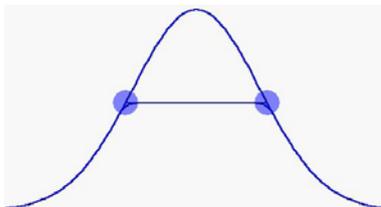
Como consecuencia el camino de tunelaje óptimo queda en la parte cóncava de la MEP (corta las esquinas)

Small Curvature Tunneling (SCT)
Large Curvature Tunneling (LCT)



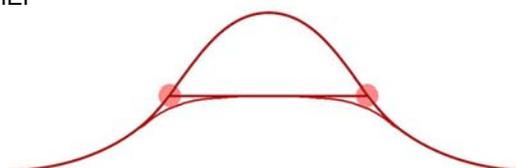
Small Curvature Tunneling (SCT):

Los caminos de tunelaje están suficientemente cerca de la MEP como para que el camino de tunelaje óptimo pueda representarse por expansiones armónicas centradas en la MEP



Large Curvature Tunneling (LCT):

Involucra tunelaje en una región ancha del espacio de coordenadas (llamado *the reaction swath*) y requiere de información de E potencial en regiones lejanas a la MEP



Small Curvature Tunneling (SCT):

- Tiene en cuenta la relajación vibracional desde y hacia la coordenada de reacción (la coordenada de reacción no es separable durante el proceso de túnel: *túnel multidimensional*)
- Tiene en cuenta el efecto de la curvatura del camino de reacción en la probabilidad de que ocurra el túnel (*corner cutting effect*).

La amplitud del túnel SCT corresponde aproximadamente a un camino de tunelaje que sigue la línea de los puntos de retorno vibratoriales hacia el lado cóncavo a una distancia $\bar{r}(s)$ de la MEP en la dirección del vector de curvatura del camino de reacción.

Este efecto se introduce definiendo una masa reducida efectiva:

$$\mu_{eff} = \mu \left\{ \left[1 - c(s) \bar{r}(s) \right]^2 + \left[\frac{d\bar{r}(s)}{ds} \right]^2 \right\} \quad c(s) \text{ Curvatura del camino de tunelaje}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{Es la misma, independientemente de la dirección del movimiento (} \underline{\text{isoinercial}} \text{)}$$

(*Coordenadas Isoinerciales*)

Mass-weighted

$$\chi_{\alpha\beta} = m_{\alpha}^{1/2} R_{\alpha\beta}$$

m_{α} = masa de átomo α

$R_{\alpha\beta}$ = coordenada cartesiana β
($\beta = x, y$ ó z) del átomo α

Unidades: masa^{1/2} longitud
ej. [amu^{1/2} Å]

La μ_{AB} asociada a cualquier dirección de movimiento es unitaria y sin unidades

Mass-scaled

$$\chi_{\alpha\beta} = \left(\frac{m_{\alpha}}{\mu} \right)^{1/2} R_{\alpha\beta}$$

μ = cte. arbitraria con unidades de masa la misma en cualquier dirección

Unidades: longitud
ej. [Å]

Si $\mu = 1$, mass-scaled = mass-weighted

Si $\mu = m$ del átomo que domina el movimiento de interés, $\chi_{\alpha\beta}$ es numéricamente de igual magnitud que la distancia que se mueve el átomo

Otras Correcciones:

Small Curvature Tunneling:

- información de la PES más allá de los puntos estacionarios (VTST)
- en general es necesario realizar cálculos IRC
- reconocer los puntos relevantes (relacionados con los cambios de curvatura)
- realizar cálculos de frecuencia para esos puntos
- es necesario utilizar programas para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan

*TUNNEL

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

SCT (NOSCT)

Para realizar cálculos de tunelaje usando el modelo de pequeña curvatura (SCT) La opción implícita es SCT y la corrección de tunelaje adecuada para la mayoría de los cálculos de constante VTST.

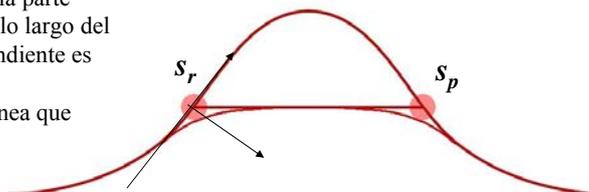
Large Curvature Tunneling (SCT):

Para cada E, se define un camino de tunelaje como una línea en coordenada isoenergética entre los 2 puntos de retorno de la coordenada de reacción (sobre la MEP), uno del lado de reaccionantes y uno del lado de productos.

El coeficiente de transmisión (VTST) se obtiene por combinación de las probabilidades para el camino de tunelaje iniciado por un movimiento paralelo a la coordenada de reacción y un modo vibracional normal a la coordenada de reacción. Estos caminos (líneas rectas) se usan para calcular las amplitudes de los caminos de tunelaje.

Para cada E y par de puntos de retorno, la amplitud del tunelaje correspondiente a ese camino particular viene dada por $e^{-\theta}$

θ Representa la magnitud de la parte imaginaria de la \int de acción a lo largo del camino, cuya variable independiente es la coordenada que describe el movimiento a lo largo de la línea que une los puntos de retorno



Large Curvature Tunneling:

- información más allá de la PES, especialmente de la parte cóncava
- en general es necesario realizar cálculos IRC y puntos extra in the reaction swath
- realizar cálculos de frecuencia para esos puntos
- es necesario utilizar programas para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan
- es el computacionalmente más costoso

*TUNNEL

Cálculo de k (VTST)
con POLYRATE:

LCT3 o LCT4

Para realizar cálculos de tunelaje usando el modelo de larga curvatura (LCT)
La opción implícita es no realizar cálculos LCT

LCTDETAIL

Especifica qué detalles del cálculo LCT queremos que se escriban en fu41-fu47
Las opciones válidas para cada subsección son:

- state n** n es el número del estado vibracional correspondiente para el que queremos que se escriba la información (0 si es para el estado basal)
- interval m** m es el número de intervalos de energía a imprimir para ese estado
- lbi ubi** son los índices que limitan la energía

Ejemplo:

```
LCTDETAIL
STATE 0
INTERVAL 2
  20 22
  30 32
STATE 1
INTERVAL 1
  30 31
END
```

***TUNNEL**

ALLEXCIT (NOALLEXCIT)

Esta opción se usa en conjunción con LCT y especifica que los cálculos de tunnel se realizarán teniendo en cuenta todos los estados excitados accesibles del sistema.

La opción implícita es ON

La opción alternativa NOALLEXCIT especifica que los cálculos de tunnel se harán teniendo en cuenta solamente el estado basal.

NOTA: El número máximo de estados excitados permitidos para cada cálculo se establece con el parámetro MAXPS de los ficheros param.inc

EXCITED

El tunnel LCT se calculará teniendo en cuenta todos los estados vibracionales desde el basal hasta el establecido con esta palabra clave.

La opción implícita es 0

Ejemplo:

EXCITED 1

(LCT se calculará teniendo en cuenta el estado basal y el primer estado excitado).

NOTA: esta palabra clave no debe usarse conjuntamente con ALLEXCIT o NOEXCIT

***RATE**

CVT (NOCVT)

ANALYSIS

Especifica a cuales temperaturas (en Kelvin) queremos un análisis detallado de los cocientes TST/CVT. La opción implícita es NO.

Ejemplo:

ANALYSIS

298.

400.

800.

END

NOTA: Las temperaturas contenidas en esta sección tienen que estar explícitamente en la sección TEMP

ICVT (NOICVT)

Define si se realizarán cálculos utilizando la "improved CVT"

La opción implícita es NOICVT.

fu40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

Si POTENTIAL *unit40* en la sección *ENERGETICS (.dat, fu5)
Es un fichero de formato libre con palabras claves.

*GEN40

TITLE

Solamente una línea (hasta 80 caracteres)

Ejemplo:

```
title
    CH3NH2 por el CH3 k2 (mnh2-ra2Rtunn.inp)
end
```

FREQSOURCE

Indica como se van a obtener las frecuencias

Opciones

-read Se leen directamente (implícito).

-hessian Se obtienen a partir del Hessiano

Ejemplo:

```
FREQSOURCE hessian
```

fu40

*GEN40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

FREQUNIT

Especifica las unidades en que se leen las frecuencias

Opciones:

-waven cm-1 (implícito)

-au unidades atómicas

Ejemplo:

```
FREQUNIT au
```

NOTA: todas las frecuencias deben proporcionarse en las mismas unidades, incluyendo la frecuencia imaginaria del TS

GEOMUNIT

Especifica el tipo de unidades que se usará para las coordenadas.

Opciones:

-bohr bohrs (implícito)

-msbohr mass-scaled bohrs

-ang angstroms

-msang mass-scaled angstroms

-si metros

Si se selecciona una de las opciones masa-escaladas entonces la masa con la que se escala (μ) debe suministrarse en fu5 (SCALEMASS, sección PATH)

Si $\mu = 1$ esto no es necesario ya que es la opción implícita.

Ejemplo:

```
GEOMUNIT ang
```

fu40 *GEN40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

GRADUNIT

Especifica las unidades para los gradientes. Las unidades para coordenadas deben ser coherentes con las definidas en GEOMUNIT.

Opciones

- bohr** hartrees por bohr (implícito) GAUSSIAN .fchk
- msbohr** hartrees por mass-scaled bohr
- ang** hartrees por Å
- msang** hartrees por mass-scaled Å
- si** joules por metro

Ejemplo:

GRADUNIT msbohr

HESSUNIT

Especifica las unidades para el Hessiano. Las unidades para coordenadas deben ser coherentes con las definidas en GEOMUNIT.

Opciones

- bohr** hartrees por bohr² (implícito) GAUSSIAN .fchk
- msbohr** hartrees por mass-scaled bohr²
- ang** hartrees por Å²
- msang** hartrees por mass-scaled Å²
- si** joules por metro²

fu40 *GEN40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

HESSFORM

Especifica la forma de la matriz del Hessiano

Opciones:

- full** matriz completa (implícito)
- packed** matriz compacta o triangular GAUSSIAN .fchk

Ejemplo:

HESSFORM packed

MAXLPTS

Es un número entero que especifica el número máximo de puntos que se usarán en las interpolaciones.

El valor implícito es 3.

Si se toma MAXLPTS igual a -1, el programa realizará cálculos IVTST-M, utilizando la información en fu40 y no se pueden cambiar las opciones implícitas para IVTST-M y el número de gradientes y hessianos será el mismo (e igual a NPTS). Si se requiere cambiar alguna de las opciones implícitas de IVTST-M entonces es necesario usar fu31 que está diseñado específicamente para este tipo de cálculos.

fu40 *GEN40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

NPTS

Es un número entero que especifica el número de puntos a lo largo de la MEP (excluyendo R, P, TS y puntos usados para extrapolaciones) cuya data va a ser leída.

Debe proporcionarse al menos un punto a cada lado del TS para cálculos VTST. La opción implícita es 2.

Serán necesarias tantas secciones POINT40 como número de puntos se haya especificado en esta sección.

A menos que se use la opción NEXTPT (*PATH, fu5) los puntos deberán organizarse en orden creciente de la coordenada de reacción.

CURVATURE

Indica como se va a obtener la información acerca de la curvatura de la MEP

Opciones:

-**setzero** no tener en cuenta la curvatura (implícito)

-**read** leer la información directamente

-**compute** se obtiene a partir del hessiano

Para esta última opción es necesario hacer FREQSOURCE = HESSIAN y los hessianos deben proporcionarse en las secciones *SADDLE40 y *POINT40.

fu40 *R140, *R240, *P140, *P240, *WR40, *WP40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

VVALUE (obligatoria)

Se da el valor de la energía potencial en el punto estacionario en hartrees (energía relativa)

NOTA: Si queremos tomar los reaccionantes como puntos de referencia y la reacción es bimolecular para ambos reaccionantes la energía debe igualarse a cero y si se forman dos productos la suma de ambas energías debe corresponder a la energía de la reacción.

FREQ

Esta opción es necesaria si y sólo si FREQSOURCE = *read* (*GEN40)

Tiene que incluirse la información correspondiente para cada punto estacionario.

Los valores deben estar expresados en las unidades establecidas en FREQUNIT (*GEN40).

HESSIAN

Esta opción es necesaria si y sólo si FREQSOURCE = *hessian* (*GEN40)

Los valores deben estar en las unidades y el formato especificados en las secciones HESSUNIT y HESSFORM (*GEN40), respectivamente.

fu40 *SADDLE40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

VVALUE FREQ y HESSIAN

Los mismos criterios que para reaccionantes y productos

WSTAR

Se usa para especificar el valor de la frecuencia imaginaria si y sólo si

FREQSOURCE = *read* (*GEN40)

Las unidades implícitas son cm^{-1} .

fu40 *POINT40

Cálculo de $k(VTST)$
con POLYRATE:

VMEP

Se da el valor de la energía potencial del punto no estacionario en hartrees (energía relativa)

SMEP

Se usa para especificar el valor de la coordenada de reacción (*s*) en el punto no estacionario de la MEP (en bohr).

GEOM

Permite especificar las coordenadas cartesianas de de cada punto no estacionario de la MEP en las unidades predeterminadas en GEOMUNIT (*GEN40)

FREQ

Esta opción es necesaria si y sólo si FREQSOURCE = *read* (*GEN40)

Los valores deben estar expresados en las unidades establecidas en FREQUNIT (*GEN40).

HESSIAN

Esta opción es necesaria si y sólo si FREQSOURCE = *hessian* (*GEN40)

Los valores deben estar en las unidades y el formato especificados en las secciones HESSUNIT y HESSFORM (*GEN40), respectivamente.

