

3.2 El camí de reacció.

Per fer el càlcul de la constant de velocitat dins de la Teoria Variacional i de coeficients de transmissió multidimensionals, a més a més dels punts estacionaris es necessita el camí de reacció. Aquest, pot ser qualsevol trajectòria que porti de reactius a productes. Però aquesta definició engloba molts camins possibles i normalment interessa una definició menys ambigua. En el nostre cas també ens interessa que passi pel punt sella (si n'hi ha), ja que l'estat de transició probablement serà proper a aquest. En aquesta tesi s'han fet servir dos tipus diferents de camins de reacció que s'expliquen en aquest apartat.

3.2.1 El camí de mínima energia.

El camí de mínima energia (MEP)⁴²⁻⁴⁴ o la coordenada intrínseca de reacció (IRC) és el camí de màxim pendent en coordenades isoinercials que va del punt sella als reactius i als productes. Dit d'una altra manera, situats en el punt sella és el camí de baixada (de l'energia potencial) cap a reactius i cap a productes, que va seguint el gradient en cada punt. Fukui va demostrar que en coordenades ponderades (o *mass-weighted*) l'IRC correspon al camí que el sistema seguiria des del punt sella fins a reactius i productes si es mogué a una velocitat infinitament lenta.

En aquesta tesi s'ha treballat sempre en coordenades escalades (o *mass-scaled*), q , que s'obtenen en dividir les coordenades ponderades, α , per una massa de valor arbitrari, μ (en aquesta tesi $\mu=1$ uma).

$$q_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{\mu^{1/2}} = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{1/2} R_{ij} \quad (\text{Eq.33}) \quad \text{on } i \text{ indica l'àtom, } j=x,y \text{ o } z, \text{ i } R \text{ les coordenades cartesianes.}$$

Un avantatge d'utilitzar les coordenades escalades és que es mantenen les unitats de longitud.

Per calcular el camí de mínima energia es parteix del punt sella i es resol l'equació:

$$\frac{d\mathbf{q}}{ds} = -\frac{\nabla V(\mathbf{q})}{|\nabla V(\mathbf{q})|} \quad (\text{Eq.34})$$

on ∇ és l'operador gradient en coordenades escalades, i s és la longitud del MEP o coordenada de reacció que es defineix negativa al costat de reactius, zero en el punt sella i positiva a la regió de productes, i que ve donada per:

$$ds = \left(\sum_{i,j} dq_{ij}^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.35})$$

El primer problema que sorgeix en el càlcul de MEP és que el gradient en el punt sella és zero i, per tant, no indica cap direcció. El que es fa és començar amb un desplaçament en la direcció del vector de transició (cap a reactius i cap a productes) i a partir d'aquí ja es segueix el gradient.

Un altre problema relacionat amb el càlcul del MEP és el pas que s'ha de fer (ds). Si aquest és molt gran poden sorgir problemes de convergència i si és molt petit, el cost computacional per anar a una distància suficientment llunyana del punt sella serà molt elevat. En el punt 3.2.4 s'explicarà un algorisme que permet, si més no en part, solucionar aquest problema.

La informació que es necessita del MEP per fer el càlcul de la constant de velocitat i del coeficient de transmissió multidimensional és: les **geometries** (de fet els moments d'inèrcia), les **energies** (HL si s'està fent un càlcul a doble nivell), els **gradients** i els **Hessians**. El càlcul estarà fet a un nombre determinat de punts, separats entre ells per ds , i per tenir tota la informació de manera contínua caldrà interpolarla. En el punt 3.2.5 s'explicaran algunes de les tècniques d'interpolació disponibles.

A part d'obtenir la informació pel càlcul de les funcions de partició, el càlcul del MEP també permetrà saber si els punts estacionaris que s'han localitzat estan realment connectats. És a dir, es comprovarà si el punt sella realment connecta amb els reactius i els productes i, si s'han localitzat complexos, si aquests es troben en el camí de reacció.

3.2.2 El camí de la coordenada distingida.

L'altre tipus de camí de reacció que s'ha utilitzat en aquesta tesi és una coordenada distingida (DCP). El seu càlcul consisteix en escollir un grau de llibertat intern del sistema (per exemple una distància entre les dues molècules reaccionants), fixar-lo a diferents valors i , per a cadascun d'ells, optimitzar el sistema en funció de la resta de graus de llibertat.

Les DCPs sovint es fan servir com a primera aproximació per localitzar el punt sella. En aquesta tesi només les hem aplicat en aquelles reaccions que no presentaven un punt sella.

Que una reacció no tingui un màxim d'energia potencial no vol dir que no presenti un estat de transició. La DCP permet obtenir la informació necessària per calcular les funcions de partició al llarg d'aquest camí de reacció (la mateixa que en el cas del MEP), localitzar l'estat de transició variacional i calcular la constant de velocitat variacional. Igual que en el cas del MEP, aquesta informació s'haurà obtingut en punts discrets de la DCP i s'haurà d'interpol·lar.

3.2.3 Localització de l'estat de transició variacional.

Un cop es té el camí de reacció calculat, s'haurà d'interpol·lar la informació i ja es podran construir els estats de transició generalitzats. Aquests, són hipersuperfícies de divisió en coordenades escalades, que es parametritzen en funció del valor de s al qual la hipersuperfície interseca el camí de reacció, i que són perpendiculars a aquest (en el punt d'intersecció i en zones properes)⁴. L'estat de transició variacional a cada temperatura, serà aquella hipersuperfície que representi una energia lliure de Gibbs màxima. L'energia lliure de Gibbs al llarg del camí es calcularà a partir de les funcions de partició que s'han vist en l'apartat anterior (Eq.11-26). Ara ja no seran avaluades en el punt sella (\ddagger) sinó que seran funció de cada estructura del camí, és a dir, de s .

Per al càlcul de la funció de partició vibracional es necessitaran les freqüències dels modes normals ortogonals al camí de reacció. Però en un punt no estacionari (com és el cas d'un punt del camí), els modes normals no es poden obtenir directament de diagonalitzar el Hessià com es faria en un punt estacionari. Primer caldrà projectar-lo.

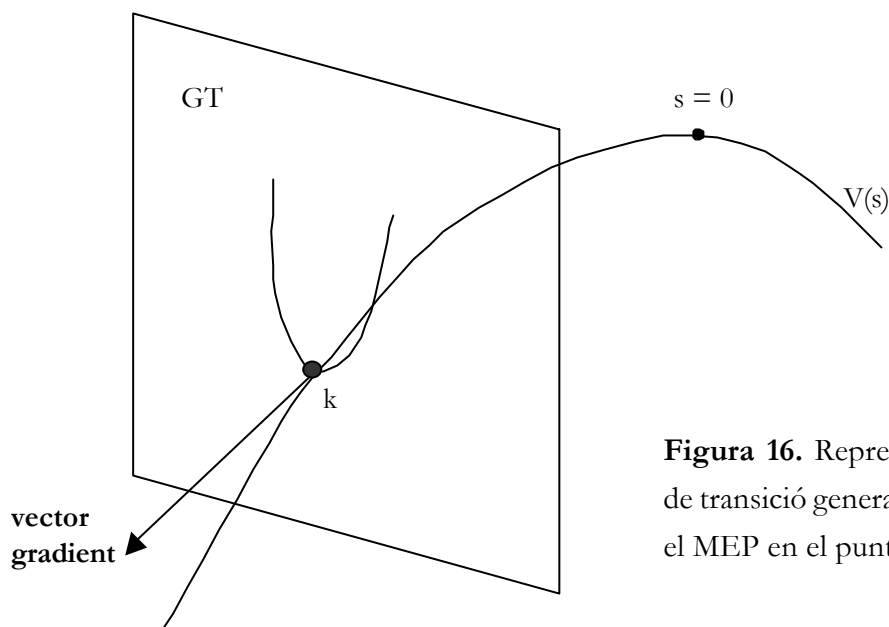


Figura 16. Representació d'un estat de transició generalitzat que interseca el MEP en el punt k.

Per obtenir l'energia potencial al voltant d'un **punt estacionari**, com el punt sella (\mathbf{q}^\ddagger o $s=0$), es pot fer un desenvolupament en sèrie de Taylor:

$$V(\mathbf{q}) \cong V(\mathbf{q}^\ddagger) + \nabla V(\mathbf{q}^\ddagger) \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}^\ddagger) + \frac{1}{2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}^\ddagger)^T \mathbf{H}(\mathbf{q}^\ddagger) (\mathbf{q} - \mathbf{q}^\ddagger) \quad (\text{Eq.36})$$

on el superíndex T indica la transposada, $\mathbf{H}(\mathbf{q}^\ddagger)$ és la matriu Hessiana $3N \times 3N$ avaluada en el punt sella, i el segon terme del sumatori és zero (el gradient és zero perquè és un punt estacionari). La sèrie es trunca a segon ordre, i això porta a que el potencial al voltant del punt sella sigui quadràtic.

En aquest cas, per obtenir els modes normals ortogonals al MEP, només cal diagonalitzar la matriu $\mathbf{H}(\mathbf{q}^\ddagger)$:

$$\mathbf{L}(\mathbf{q}^\ddagger)^T \mathbf{H}(\mathbf{q}^\ddagger) \mathbf{L}(\mathbf{q}^\ddagger) = \Lambda(\mathbf{q}^\ddagger) \quad (\text{Eq.37})$$

on $\mathbf{L}(\mathbf{q}^\ddagger)$ és la matriu unitària, les columnes de la qual són les combinacions lineals dels components ($\mathbf{q} - \mathbf{q}^\ddagger$) que corresponen a les direccions dels modes normals en el punt sella, i

$\mathbf{\Lambda}(\mathbf{q}^\ddagger)$ és la matriu diagonal que té per valors propis les constants de força dels modes normals, a partir de les quals es calculen les seves freqüències (ν_i). Amb això ja es pot avaluar la funció de partició vibracional del punt sella (Eq.13 i 15).

En el cas d'un **punt no estacionari**, com un punt del MEP, per obtenir els modes normals ortogonals al camí primer cal eliminar de la matriu de derivades segones les contribucions del moviment al llarg del camí de reacció (del gradient). A més a més, com que aquest moviment sovint està acoblat a les translacions i rotacions globals, els modes normals que es busquen hauran de ser ortogonals a les sis (o cinc en el cas d'un sistema lineal) direccions corresponents a translacions i rotacions. El procediment consisteix en projectar la matriu Hessiana ($\mathbf{H}(s)$), i obtenir els modes normals de la diagonalització d'aquesta matriu Hessiana projectada ($\mathbf{H}^P(s)$) de manera anàloga a l'Eq.37.

$$\mathbf{H}^P(s) = [\mathbf{1} - \mathbf{P}]\mathbf{H}(s)[\mathbf{1} - \mathbf{P}] \quad (\text{Eq.38}) \quad \text{on } \mathbf{P} \text{ és el projector.}$$

A les freqüències associades a aquests modes normals se les anomena freqüències generalitzades o projectades, per diferenciar-les de les obtingudes en un punt estacionari. Un cop es tenen les freqüències generalitzades ja es pot interpolar la informació al llarg del camí, avaluar les funcions de partició en funció de s , buscar l'estat de transició variacional i calcular $k^{\text{CVT}}(T)$.

3.2.4 Reorientació de la superfície de divisió (RODS).

L'algorisme RODS⁴⁵ va ser dissenyat amb l'objectiu de poder calcular la constant de velocitat variacional sense necessitat de tenir un MEP ben convergit o, ni tan sols, d'haver de calcular el MEP. D'aquesta manera, es pot fer servir una DCP, que computacionalment és menys costosa, o també es pot fer servir un pas (ds) gran per obtenir el MEP, i així es redueix el nombre de punts a calcular.

Un camp on el RODS resulta molt interessant i pràctic és el càlcul d'efectes cinètics isotòpics (KIEs)⁴⁶. El MEP depèn de la massa dels àtoms que formen el sistema, doncs està calculat en

coordenades escalades (Eq.33 i 34). Això significa que s'hauria de calcular un MEP per a les reaccions sense i amb substitució isotòpica. L'aplicació del RODS permet fer el càlcul de les constants de velocitat per a aquestes reaccions, i per tant del KIE, amb un únic MEP de partida.

Un altre aspecte en què el RODS representa una millora és en la interpolació de les freqüències projectades. Ja s'ha comentat que la informació que s'obté en punts discrets del MEP s'ha d'interpol·lar per obtenir-ne la variació contínua en funció de s . En la interpolació de les freqüències generalitzades sovint és difícil obtenir corbes suaus al llarg del camí. Això és conseqüència de no disposar d'un MEP prou convergit i afecta principalment la zona propera al punt sella. Aplicar el RODS millora substancialment aquest problema.

La idea del RODS és la mateixa que la pròpia base de la Teoria Variacional: maximitzar l'energia lliure de Gibbs. Però en aquest cas, en comptes de maximitzar en funció de s , es fa en funció de l'orientació de la hipersuperfície de divisió que es construeix a cada punt, k , al llarg del camí. La seva aplicació a cada punt k que s'ha calculat del camí té lloc en dos passos:

1. Calcular $\Delta G^{O,GT}(T, k, \mathbf{n})$ en el punt k , on \mathbf{n} és el vector unitari ortogonal a la hipersuperfície de divisió que es vol construir, que si no s'apliqués el RODS seria el gradient en el punt k .
2. Maximitzar $\Delta G^{O,GT}(T, k, \mathbf{n})$ en funció de \mathbf{n} i, per tant, de l'orientació de la hipersuperfície de divisió.

Per fer el **primer pas**, es busca el mínim (M) d'energia potencial sobre la hipersuperfície i s'avaluen les seves freqüències. El procediment és semblant al vist en el punt 3.2.3.

L'Eq.36 donava l'expansió de l'energia potencial al voltant d'un punt. Si aquest punt és el mínim que es busca en la hipersuperfície reorientada, la seva energia potencial serà:

$$V^M = V^k + \mathbf{g}^P(\mathbf{r}^M) + \frac{1}{2}(\mathbf{r}^M)^T \mathbf{H}^P(\mathbf{r}^M) \quad (\text{Eq.39})$$

on els superíndexs M i k indiquen el mínim i el punt k , respectivament, i T indica la transposada. En general \mathbf{r} és $(\mathbf{q}^M - \mathbf{q}^k)$, i en el mínim pren el valor:

$$\mathbf{r}^M = -(\mathbf{H}^P)^{-1} \mathbf{g}^P \quad (\text{Eq.40})$$

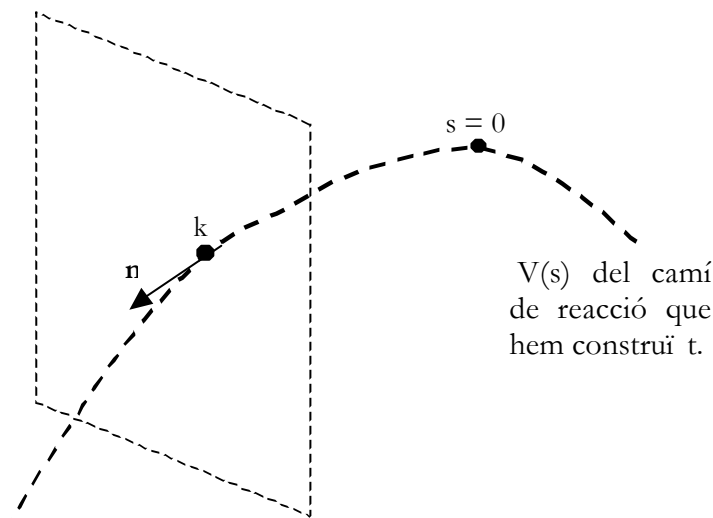
Igual que en l'Eq.39, \mathbf{H}^P i \mathbf{g}^P són el Hessia i el gradient del punt k projectats:

$$\mathbf{g}^P = (1 - \mathbf{m}^T)(1 - \mathbf{P})\mathbf{g}^k \quad (\text{Eq.41})$$

$$\mathbf{H}^P = (1 - \mathbf{m}^T)(1 - \mathbf{P})\mathbf{H}^k(1 - \mathbf{P})(1 - \mathbf{m}^T) \quad (\text{Eq.42})$$

\mathbf{P} projecta les rotacions i les translacions globals del sistema, i \mathbf{H}^k i \mathbf{g}^k són el Hessia i el gradient en el punt k , respectivament. L'Eq.42 és una generalització de l'Eq.38, ja que si la direcció del vector unitari és la del gradient en el punt k s'arriba a l'Eq.38.

Figura 17. Esquema d'una hipersuperfície ortogonal al camí de reacció que hem construït. El vector unitari \mathbf{n} té la direcció del gradient en el punt k i és tangent al camí.



A partir d'aquí, les freqüències s'obtenen tal i com s'ha explicat anteriorment: amb la diagonalització del Hessia projectat de manera anàloga a l'Eq.37.

Un cop ja es pot calcular $\Delta G^{0,GT}(T, k, \mathbf{n})$ per a una orientació donada, el **segon pas** consisteix en anar variant l'orientació, per tant \mathbf{n} , i trobar quina orientació de la hipersuperfície representa un valor més gran de l'energia lliure de Gibbs. La hipersuperfície resultant serà l'estat de transició generalitzat a k . Aquesta maximització es fa per un procés iteratiu.

En la Figura 18 es mostra un esquema del canvi d'orientació. En gris hi ha dibuixat l'esquema de la Figura 17. La hipersuperfície negra és la que representa un màxim en l'energia lliure. Conté el punt k i és perpendicular al vector unitari \mathbf{n}_{opt} . El punt M és el mínim d'energia potencial en aquesta nova hipersuperfície.

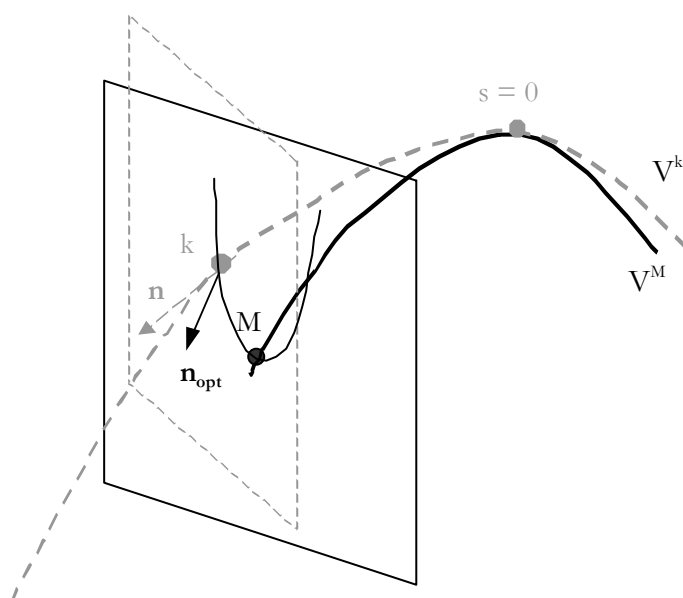


Figura 18. Esquema del resultat d'aplicar l'algorisme RODS.

Cal comentar que en realitat la implementació d'aquest algorisme està feta per buscar el màxim d'energia lliure a 0 K, per tant, de l'energia adiabàtica (V_a^G).

En aquesta tesi l'algorisme RODS s'ha utilitzat en tots els càlculs: per a reaccions amb substitució isotòpica i per a DCPs, doncs en aquests casos no s'ha calculat el MEP, però també en les reaccions on sí s'ha calculat, per tal de millorar les freqüències generalitzades i evitar problemes d'interpolació derivats de la falta de convergència del MEP.