

3.2.5 Interpolació al llarg del camí.

En aquest apartat s'ha comentat varies vegades que la informació discreta que es té al llarg del camí de reacció s'ha d'interpolat⁴⁷ per tal d'obtenir la variació contínua de les magnituds que es necessiten. Aquestes magnituds són les que es fan servir per calcular les funcions de partició i, amb elles, $\Delta G^{GT}(T,s)$: els moments d'inèrcia, l'energia potencial clàssica i les freqüències vibracionals. Hi ha diferents mètodes i estratègies d'interpolació disponibles, alguns dels quals no requereixen el càlcul complet d'un camí de reacció. A continuació se n'exposen alguns.

- **Interpolació de Lagrange.**

Aquest seria el mètode de base, en el qual s'han calculat punts al llarg de tot el camí de reacció (o fins a una distància suficientment llunyana del punt sella), amb les seves energies (LL o HL), els seus gradients i els seus Hessians. En aquests casos es pot fer una interpolació basada en la construcció d'un polinomi de Lagrange⁴⁸. Si es tenen $(n+1)$ valors de la coordenada de reacció (s_0, s_1, \dots, s_n) , i f és la funció que es vol interpolat i de la qual tenim el seu valor en els $(n+1)$ punts, aleshores existeix un únic polinomi P de grau n , al qual s'ajusta la funció, i que compleix:

$$P(s) = f(s_0)L_{n,0}(s) + \dots + f(s_n)L_{n,n}(s) = \sum_{i=0}^n f(s_i)L_{n,i}(s) \quad (\text{Eq.43})$$

on,

$$L_{n,i}(s) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{(s - s_j)}{(s_i - s_j)} \quad \text{per cada } i=0, 1, \dots, n \quad (\text{Eq.44})$$

Aquest tipus d'interpolació està implementada per fer-la servir tant per a reaccions amb punt sella com sense.

- **Teoria Variacional de l'Estat de Transició Interpolada (IVTST).**

Per tal d'estalviar el càlcul d'un camí de reacció complet, en el grup del Professor Truhlar⁴⁹ es va desenvolupar aquesta família de mètodes. La seva filosofia és calcular

el nombre mínim de punts del camí (a part dels reactius, del punt sella i dels productes) i interpolar l'energia potencial i l'adiabàtica mitjançant l'ajust d'una funció de tipus Eckart.

El cas més simple és la **IVTST-0**, en la qual el 0 en el nom indica que no es fa servir cap punt extra als punts estacionaris. En aquest cas doncs, la informació necessària és la mateixa que per a un càlcul dins de la Teoria Convencional. La funció Eckart s'ajusta a partir dels valors de la funció en els reactius, productes i punt sella, i del valor de la freqüència imaginària en el punt sella.

Les altres possibilitats són la **IVTST-1** i la **IVTST-2**, on es disposa d'un o dos punts del camí. A diferència del cas anterior, això permet fer una estimació de l'efecte variacional, és a dir, del desplaçament de l'estat de transició a cada temperatura respecte al punt sella.

En l'article 2 d'aquesta tesi s'ha utilitzat la IVTST-2 i allà es donen les equacions corresponents.

- **IVTST per mapping (IVTST-M)⁵⁰**.

Aquest mètode va sorgir com a millora de la IVTST, per solucionar els problemes d'interpolació que hi havia. En aquest cas no existeix un límit en el nombre de punts no estacionaris. El cas extrem és tenir tots els punts del MEP, i aleshores es pot aplicar en comptes d'una interpolació de Lagrange amb l'avantatge que, a més a més de donar perfils més suaus, no és necessari tenir el Hessià a cada punt. En aquest mètode, la interpolació es basa en "splines under tension" i, a diferència dels primers mètodes IVTST, s'interpolen les freqüències i no l'energia adiabàtica. El mètode complet està explicat en la referència 50.

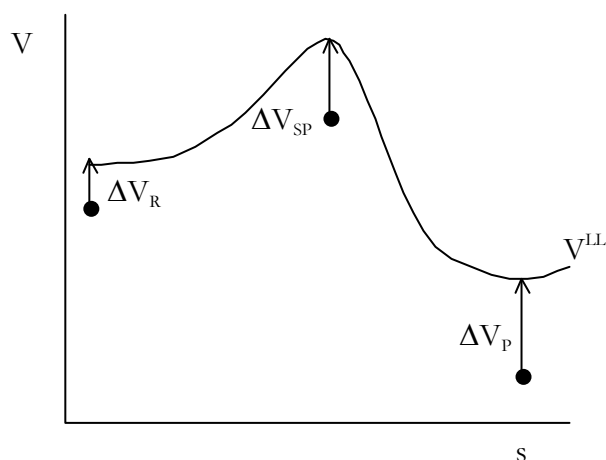
Tant en les IVTST com en la IVTST-M, la reacció ha de presentar un punt sella.

Aquests tres mètodes que s'han explicat fins ara permeten utilitzar un doble nivell d'energia tal i com ha estat definit al final del punt 3.1.1. Només cal substituir les energies LL per les HL en el fitxer d'entrada.

- **Interpolació de correccions amb optimització (IOC)**

Aquest va ser el primer mètode dissenyat expressament per utilitzar un doble nivell, i va obrir el grup de mètodes d'interpolació que rep el nom de "Dual Level"⁴⁷. Els càlculs IVTST permetien fer servir un mètode electrònic costós, ja que el nombre de punts a calcular era petit. La qüestió que es plantejava, però, era saber si els punts escollits eren suficients per fer una interpolació acurada. L'any 1994 Truhlar^{51,52} va presentar una nova estratègia d'interpolació, que en els seus orígens es va anomenar IC i que actualment es designa amb les sigles IOC. El procediment és un càlcul a doble nivell, però no només de l'energia. Es calcula el MEP a un nivell baix (LL), i també s'hi calculen les primeres i segones derivades. I al nivell alt (HL) es tornen a optimitzar els punts estacionaris, i se'n calculen les freqüències. Aleshores s'avaluen les diferències d'energia, del moment d'inèrcia i de les freqüències dels punts estacionaris entre els dos nivells, i aquestes diferències són les que s'interpolen. Per acabar, a cada punt del camí LL se li suma el valor de la correcció que li correspon pel valor de s on es troba (els dos punts sella es fan coincidir a $s=0$). El que el mètode pretén és acostar-se al MEP en el HL.

Figura 19. Esquema de l'IOC pel que fa a energia potencial (V). El perfil d'energia correspon al càlcul del MEP amb el LL, els punts indiquen les energies dels punts estacionaris optimitzats amb el HL, i els valors de ΔV_i són les correccions que s'interpolen per obtenir una funció $\Delta V(s)$ que es suma a l'energia LL.



La interpolació de les correccions es fa mitjançant diferents tipus de funcions (per exemple Eckart o gaussianes truncades) depenent del tipus de MEP. En l'article 2 d'aquesta tesi es donen les equacions corresponents a gaussianes truncades per a la interpolació de la correcció de l'energia potencial.

- **Interpolació de correccions amb càlculs puntuals d'energia (ISPE)⁵³.**

Aquest és una altre mètode “Dual Level”, en aquest cas només a nivell d'energies, i va ser presentat a finals de l'any 1999. El procediment és el següent: es calcula el MEP i les primeres derivades a un nivell baix (LL). Com que la informació d'aquest nivell baix s'interpolà per “mapping”, els Hessians es poden calcular només per a alguns punts del camí. Amb el nivell alt es fan càlculs puntuals d'energia sobre aquest MEP LL en uns quants punts (els punts estacionaris i, per anar bé, com a mínim a quatre punts més). Es calculen les diferències d'energia entre els dos nivells per a les estructures on s'ha fet el càlcul puntual, i s'interpolen aquestes diferències per “mapping”. Finalment, a l'energia del MEP LL se li suma la correcció.

En realitat, aquest mètode equival a fer una IVTST-M de tot el camí amb un doble nivell d'energia, amb la diferència que amb l'ISPE es redueix el nombre de càlculs puntuals d'energia HL a fer (que poden arribar a ser molt costosos). Des que va sortir, aquest esquema d'interpolació ha estat el més utilitzat en aquesta tesi.

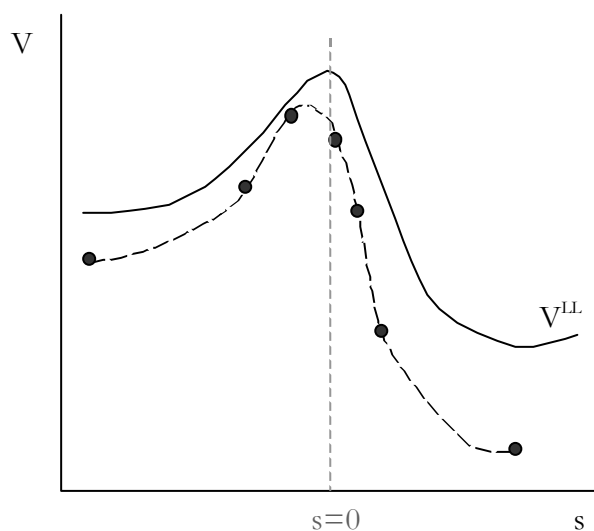


Figura 20. Esquema de l'ISPE.

El perfil continuu correspon a l'energia del MEP LL, els punts indiquen els càlculs puntuals d'energia amb el HL, i el perfil discontinuu representa el perfil que s'hagués obtingut si s'hagués calculat l'energia HL a tots els punts del camí. Com es pot veure, el màxim d'energia potencial del HL no té perquè coincidir amb el punt sella LL.

3.3 Efectes quàntics a la coordenada de reacció.

Fins aquí s'han quantitzat els graus de llibertat lligats en les funcions de partició, i això ha permès calcular $k^{CVT}(T)$ (Eq.5). Aquesta constant de velocitat rep el nom d'híbrida, ja que té tots els graus de llibertat quàntics excepte el corresponent a la coordenada de reacció, que encara es tracta clàssicament. Com s'ha comentat en la introducció, la incorporació d'efectes quàntics al llarg de la coordenada de reacció es fa en un segon pas mitjançant el coeficient de transmissió (Eq.6).

En aquest apartat ens centrarem en els tipus de correccions que s'han utilitzat en aquesta tesi. Abans, però, veurem com s'acostuma a fer aquesta correcció en el marc de la Teoria Convencional.

3.3.1 En la Teoria Convencional de l'Estat de Transició.

Com s'ha comentat, la poca informació de la que es parteix en la Teoria Convencional limita els tipus de coeficients de transmissió que es poden calcular. El més simple i utilitzat és el de Wigner⁷, $\kappa^{\ddagger/W}(T)$:

$$\kappa^{\ddagger/W}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{h\nu^{\ddagger}}{k_B T} \right|^2 \quad (\text{Eq.45})$$

On ν^{\ddagger} és la freqüència imaginària en el punt sella.

Aquest coeficient, com es veurà en el punt següent, no contempla varis aspectes que són fonamentals per introduir de manera acurada els efectes quàntics a la coordenada de reacció. En realitat, el seu ús només seria justificat a temperatures molt altes, on prendria un valor proper a la unitat. I això suposant que la Teoria Convencional fos l'adequada. Un altre exemple de coeficient de transmissió que es podria utilitzar en aquests casos és el d'Eckart⁶.

3.3.2 En la Teoria Variacional de l'Estat de Transició.

Principalment hi ha tres aproximacions diferents per calcular el coeficient de transmissió dins el marc de la Teoria Variacional^{7,8}: la de curvatura zero (ZCT o MEPSAG), la de curvatura petita (SCT) i la de curvatura gran (LCT). N'existeix una quarta, anomenada “microcanonical optimized multidimensional tunneling” (μ OMT), que avalua la probabilitat de transmissió SCT i l'LCT i, a cada energia, es queda amb la que és major.

El coeficient de transmissió ha de corregir la constant de velocitat $k^{\text{CVT}}(T)$ per tenir en compte el túnel, la reflexió quàntica, i la dependència d'aquests efectes amb els altres graus de llibertat (acoblament entre el moviment al llarg de la coordenada i els modes vibracionals).

En general, el coeficient de transmissió es calcula com el quocient entre la probabilitat de transmissió calculada amb un dels mètodes multidimensionals semiclàssics que acabem d'esmentar ($P^{\text{MT}}(E)$), i la probabilitat de transmissió clàssica ($P_C^{\text{CVT}}(E)$), ambdues avaluades en un promig tèrmic:

$$\kappa^{\text{CVT/MT}}(T) = \frac{\int_0^{\infty} P^{\text{MT}}(E) \exp(-E / k_B T) dE}{\int_0^{\infty} P_C^{\text{CVT}}(E) \exp(-E / k_B T) dE} \quad (\text{Eq.46})$$

on E és l'energia del sistema.

A temperatures baixes la barrera efectiva pel moviment al llarg de la coordenada ve donada per l'energia adiabàtica ($V_a^G(s)$) que s'ha definit a l'Eq.29. Com que l'efecte túnel serà especialment important a temperatures baixes, les correccions ZCT i SCT agafen la $V_a^G(s)$ com el potencial efectiu de túnel a totes les temperatures (a temperatures més altes la correcció de túnel serà menor i es considera que l'estat fonamental serà l'estat més afectat)⁴.

Segons això, la probabilitat de transmissió clàssica serà:

$$P_C^{CVT}(E) = \theta[E - V^{AG}] \quad (\text{Eq.47})$$

on V^{AG} és el màxim de l'energia adiabàtica respecte el zero d'energia, i $\theta(x)$ és la funció:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.48})$$

O sigui que la probabilitat de transmissió clàssica és 1 per a energies del sistema que superin el màxim de l'energia adiabàtica, i zero si estan per sota.

El problema en l'equació 46 és com avaluar $P^{MT}(E)$. Els mètodes que s'han esmentat són semiclàssics, i l'expressió per a la probabilitat de transmissió és:

$$P^{MT}(E) = \frac{1}{1 + \exp(2\theta(E))} \quad E_0 < E < V^{AG} \quad (\text{Eq.49})$$

$$= 0 \quad 0 < E < E_0$$

on E_0 és l'energia de punt zero dels reactius i θ és una integral d'acció imaginària que, en l'aproximació més simple (la ZCT), ve donada per:

$$\theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{s_<}^{s_>} \sqrt{2\mu(V_a^G(s) - E)} ds \quad (\text{Eq.50})$$

on μ és la massa reduïda del sistema, i $s_<$ i $s_>$ indiquen els punts de retorn (*turning points*) clàssics pel camí de túnel amb energia E . En la Figura 21 queden definits alguns dels termes que surten en aquests càlculs.

Dins de l'aproximació **ZCT** es considera que no hi ha curvatura del camí o que és menyspreable. Quan es parla de curvatura del camí de reacció, es fa referència a l'angle entre

les direccions del canal d'entrada i de sortida. Com més antiparal·lels siguin aquests dos canals, més corbat serà el camí. Si no hi ha curvatura, el camí de túnel serà el propi camí de reacció.

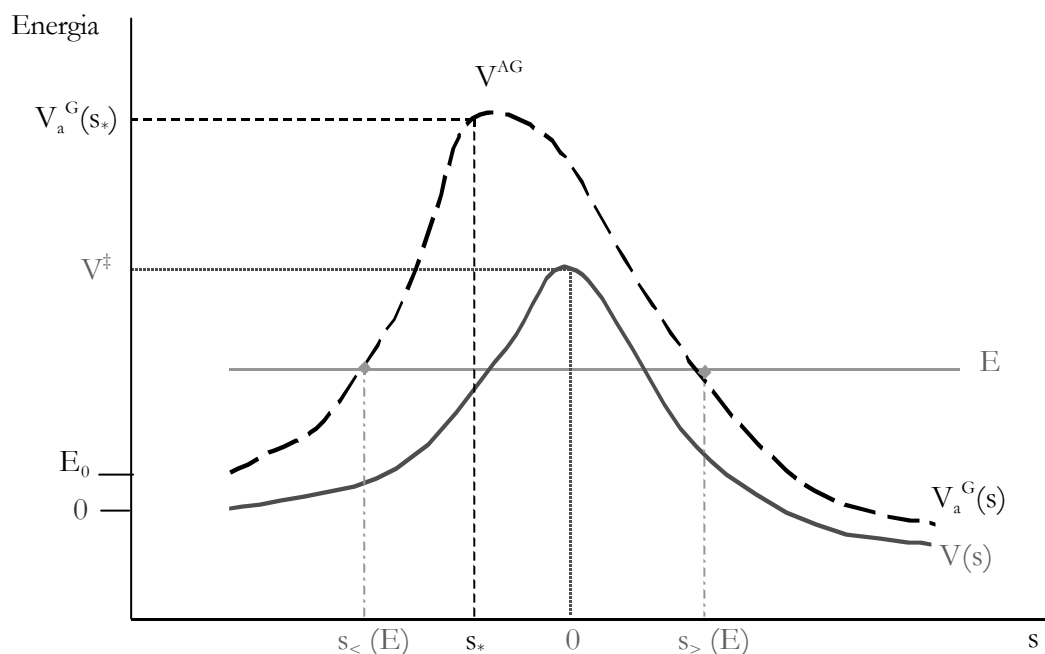


Figura 21. Efectes quàntics a la coordenada de reacció. Definició de termes. Cal diferenciar entre V^{AG} , que és el màxim de la corba d'energia adiabàtica i $V_a^G(s_*)$, que és el valor de l'energia adiabàtica en l'estat de transició variacional, totes dues avaluades respecte el zero d'energia.

Tenint en compte els diferents valors que pot prendre E , la probabilitat de transmissió ZCT en les diferents regions queda definida per: (Eq.51)

$$\begin{aligned}
 P^{ZCT}(E) &= \frac{1}{1 + \exp(2\theta(E))} & E_0 < E < V^{AG} \\
 &= 1 - P^{ZCT}(2V^{AG} - E) & V^{AG} < E < (2V^{AG} - E_0) \\
 &= 1 & E > (2V^{AG} - E_0) \\
 &= 0 & 0 < E < E_0
 \end{aligned}$$

L'aproximació ZCT poques vegades és suficient ja que molts camins de reacció presenten cert grau de curvatura. En un camí en coordenades escalades, la curvatura genera un efecte centrífug que té una gran influència en l'efecte túnel⁴. El camí de túnel deixa de ser el MEP i passa a ser com una dreuera. És el que en anglès s'anomena *corner cutting*. En aquesta tesi la correcció utilitzada ha estat la **SCT**⁵⁴, que és per a casos on el camí presenta una curvatura petita.

La curvatura del camí provoca l'acoblament entre la coordenada de reacció i els altres graus de llibertat, i serà a partir d'aquest acoblament que es calcularà la correcció SCT. Les equacions resultants són formalment molt semblants a les vistes per a la ZCT (Eq.50-51), però amb algunes diferències.

Marcus i Coltrin⁵⁵ van relacionar la curvatura del camí de reacció amb un escurçament del camí de túnel, que portaria a substituir s a l'Eq.50 per una nova distància ξ , que mesuraria la distància al llarg d'un camí de túnel més curt que el MEP. Una altra manera d'introduir aquest efecte és mitjançant l'ús d'una massa reduïda efectiva ($\mu_{\text{eff}}(s)$) en comptes de μ (Eq.50). Aquest és el mètode que s'ha utilitzat en aquesta tesi. Per tal d'avaluar la correcció SCT es necessitarà, a més a més de $V_a^G(s)$, la massa reduïda efectiva al llarg del camí. Per tant, μ_{eff} també s'haurà d'interpol·lar.

Amb aquest darrer pas ja es pot calcular la constant de velocitat completa, $k^{\text{CVT/SCT}}(T)$, per a una reacció amb un únic estat de transició.