

**“TEORIA VARIACIONAL DE L’ESTAT DE
TRANSICIÓ: NOUS DESENVOLUPAMENTS
METODOLÒGICS I LA SEVA APLICACIÓ A
SISTEMES D’INTERÈS QUÍMIC”**

Jordi Villà i Freixa

Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

**“TEORIA VARIACIONAL DE L’ESTAT DE
TRANSICIÓ: NOUS DESENVOLUPAMENTS
METODOLÒGICS I LA SEVA APLICACIÓ A
SISTEMES D’INTERÈS QUÍMIC”**

Jordi Villà i Freixa

Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

**“TEORIA VARIACIONAL DE L’ESTAT DE
TRANSICIÓ: NOUS DESENVOLUPAMENTS
METODOLÒGICS I LA SEVA APLICACIÓ A
SISTEMES D’INTERÈS QUÍMIC”**

Jordi Villà i Freixa

Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

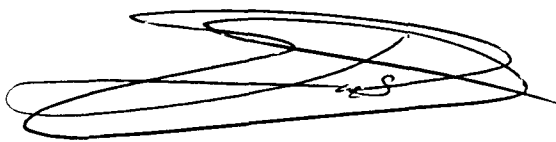
JOSÉ MARÍA LLUCH i LÓPEZ I ÀNGELS GONZÁLEZ i LAFONT
PROFESSORS CATEDRÀTIC I TITULAR DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA
DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

CERTIFIQUEN que JORGE VILLÀ i FREIXA, Llicenciat en Ciències Químiques per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la seva direcció, al Departament de Química, el treball d'investigació titulat:

“Teoria Variacional de l'Estat de Transició: Nous desenvolupaments metodològics i la seva aplicació a sistemes d'interès químic”

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I per que així consti als efectes legals oportuns, signen aquest certificat.



José María Lluch i López



Àngels González i Lafont

Bellaterra, 14 de Gener de 1998

ÍNDIX

1. PREFACI	1
2. INTRODUCCIÓ	3
A. Introducció a la teoria de l'estat de transició	7
B. Motivació metodològica del treball	13
C. Motivació química del treball	15
3. TEORIA VARIACIONAL DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ	18
A. Derivació dinàmica de la teoria de l'estat de transició clàssica	19
a) L'espai de les fases	20
b) Concepte de col·lectiu	21
i) Funcions de partició	22
c) Concepte de fluxe a través d'una superfície	23
d) Assumpció fonamental de la teoria de l'estat de transició	26
e) Consideracions termodinàmiques a la teoria variacional de l'estat de transició	31
B. Implementació de la teoria variacional de l'estat de transició	32
a) Superfícies d'energia potencial	33
i) Aproximació de Born-Oppenheimer	34
ii) Localització de punts estacionaris	36
I) Localització de mínims	36
II) Localització de punts sella	37
iii) Coordenada de reacció intrínseca (IRC) o camí de mínima energia (MEP)	39
I) Coordenades isoinercials	39
II) Construcció del camí de mínima energia	40
iv) Projectió de les freqüències	42
b) Efectes quàntics en els graus de llibertat lligats	44
i) Freqüències en coordenades curvilínies	48
c) Efectes quàntics en la coordenada de reacció	49
i) Coeficient de transmissió per túnel de Wigner	50
ii) Camins de reacció amb corbatura zero	50
iii) Camins de reacció amb corbatura petita	53
iv) Camins de reacció amb corbatura gran	54
d) Teoria de l'estat de transició microcanònica	54
e) Correccions clàssiques pel recreament	55
i) Coeficient de transmissió del model estadístic unificat	56
f) Mètodes d'interpolació	60
i) Dinàmica directa	60
ii) Mètode d'interpolació de Lagrange	60
iii) Teoria variacional de l'estat de transició interpolada (IVTST)	61
iv) Interpolació de Doble Nivell (Dual Level)	63
4. MILLORES METODOLÒGIQUES I APLICACIONS DE LA TEORIA VARIACIONAL DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ	66

A. Millores metodològiques a la teoria variacional de l'estat de transició	67
a) Diabaticitat o Adiabaticitat en la correlació de les freqüències . . .	67
i) Introducció	67
ii) Algorisme desenvolupat	68
iii) Resultats obtinguts	69
b) Teoria variacional de l'estat de transició sense el MEP	70
i) Introducció	70
ii) Algorisme desenvolupat	71
iii) Resultats obtinguts	72
B. Aplicacions de la teoria variacional de l'estat de transició	74
a) Efectes cinètics isotòpics i paper del dissolvent en una transferència protònica	74
i) Introducció	74
ii) Mètode de càlcul	75
iii) Resultats obtinguts	76
b) Reaccions d'associació amb barrera energètica ($C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$)	78
i) Introducció	78
ii) Algorisme desenvolupat	78
iii) Resultats dinàmics	79
c) Reaccions d'associació sense barrera energètica ($C_2H_4 + OH \rightarrow$ C_2H_4OH)	80
i) Introducció	80
ii) Mètode de càlcul	81
iii) Resultats obtinguts	82
 5. ARTICLES	 84
Article 1	85
Article 2	100
Article 3	108
Article 4	146
Article 5	156
Article 6	194
 6. CONCLUSIONS	 205
 Llista de figures	 210
 Bibliografia	 211

1. PREFACI

El text que teniu al davant és el resultat de quatre anys d'estudis a la Unitat de Química Física del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció dels professors Josep M. Lluch i López i Àngels González i Lafont. La motivació principal d'aquest treball ha estat el desenvolupament de noves metodologies per a la teoria variacional de l'estat de transició i l'aplicació d'aquesta teoria a sistemes d'interès químic, tasques que la codirectora d'aquesta tesi havia començat en la seva estada postdoctoral en el laboratori del professor Donald G. Truhlar, a la Universitat de Minnesota, als Estats Units d'Amèrica. L'autor d'aquesta tesi, gràcies a les beques ofertes pel Ministerio de Educación y Ciencia, ha efectuat dues estades també al laboratori del professor Truhlar durant els darrers anys.

La organització del manuscrit que teniu davant és la següent. En primer lloc, el capítol INTRODUCCIÓ, a més de fer un balanç de la tasca realitzada a la bibliografia sobre els temes tractats, revela la doble motivació, una metodològica i una altra més aplicada, que han portat al disseny i la realització d'aquest treball. El tercer capítol, anomenat TEORIA VARIACIONAL DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ, pretén donar una visió general però prou exhaustiva de la teoria. El següent capítol, MILLORES METODOLÒGIQUES I APLICACIONS DE LA TEORIA VARIACIONAL DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ, engloba els nous desenvolupaments metodològics que aporta el present treball a la teoria així com els resultats obtinguts en aplicacions concretes. L'esmentat capítol vol fer més entenedors els treballs reproduïts al capítol ARTICLES. Un apartat final de CONCLUSIONS repeteix i ordena les principals conclusions a les quals s'ha arribat durant aquests quatre anys de treball.

2. INTRODUCCIÓ

Per a una reacció química elemental com:



l'equació cinètica vindria donada per:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k[A]^a[B]^b \quad (2)$$

on $[X]$ representa la concentració de les diferents espècies i k és l'anomenada constant de velocitat. En principi els coeficients a , b , c i d poden prendre qualsevol valor, però en la realitat les reaccions elementals acostumen a ser uni- o bimoleculares. El càlcul de constants tèrmiques de velocitat $[k(T)]$ prou acurades per a reaccions químiques elementals en fase gas (química de la combustió i química atmosfèrica) i fase condensada (per exemple, reaccions en dissolució i reaccions en entorns enzimàtics) ha estat objecte de gran interès per al químic teòric des de l'aparició de la mecànica quàntica. En els següents paràgrafs esbossarem les dificultats que hi ha al darrera d'aquests càlculs.

L'estudi dinàmic teòric d'una reacció química inclou dues etapes sovint força diferenciades.¹ La metodologia més estandaritzada és inicialment determinar o aproximar tan acuradament com sigui possible la funció que descriu la superfície d'energia potencial de la reacció (amb les sigles angleses PES)¹ i utilitzar aquesta funció com a punt de partida per als càlculs dinàmics.

Han estat emprades moltes estratègies per tal de permetre la descripció de la funció d'energia potencial. La funció requerida ha d'englobar el major nombre possible de graus de llibertat per tal de donar una descripció acurada de la globalitat de la superfície de potencial. A grans trets, són tres les metodologies emprades en aquesta tasca.

D'acord amb l'aproximació de Born-Oppenheimer, l'energia potencial del moviment nuclear és la suma de l'energia electrònica (cinètica i potencial) més l'energia de repulsió coulòmbica internuclear. Aquesta suma en funció de les coordenades nuclears s'anomena superfície o funció d'energia potencial i es basa en la possibilitat de separació del *ràpid* moviment electrònic respecte el *lent* moviment nuclear. A la pàgina 34 hi torbareu un desenvolupament acurat.

Descripció quàntica: La recerca de **superfícies analítiques ajustades** a resultats experimentals i càlculs quàntics *ab initio* d'alt nivell que reproduïxin la forma de la superfície d'energia potencial ha estat l'objecte de molts esforços a la literatura en química teòrica.² Això proporciona funcions que diverses metodologies poden emprar per calcular les propietats dinàmiques del sistema. Tanmateix, la construcció d'aquestes funcions analítiques esdevé impracticable a mesura que la complexitat de la reacció creix. Una de les solucions a aquest problema consisteix en el càlcul quàntic (solució de l'equació d'Schrödinger electrònica, descrita a la pàgina 34) de la informació necessària per la dinàmica a mesura que es va necessitant, metodologia comunament anomenada **dinàmica directa**.

Descripció clàssica: En l'extrem oposat tant pel que fa al temps requerit com a la fiabilitat dels resultats obtinguts es situa la Mecànica Molecular, la qual permet una descripció clàssica aproximada de la funció d'energia potencial. D'aquesta manera es poden construir superfícies d'energia potencial que poden descriure el comportament del sistema prop dels seus mínims energètics amb un bon grau de precisió. Aquesta funció d'energia potencial presenta l'inconvenient irresoluble de ser calculada sense considerar la distribució electrònica de la molècula, la qual varia a mesura que avança la reacció química, i per aquesta raó no és apropiada per a estudis de reactivitat, donat que la descripció de la superfície no és prou global.

Descripció mixta: La creixent capacitat de realitzar càlculs quàntics *ab initio* d'alt nivell, unida a les enormes possibilitats que ofereix la seva combinació amb càlculs clàssics de mecànica molecular ha obert en els darrers anys una nova via de solució del problema del gran nombre de graus de llibertat, representada pels anomenats mètodes mixtes QM/MM^{3,4} (de l'anglès *quantum mechanics/molecular mechanics*), però l'aplicació d'aquestes metodologies al camp de la dinàmica és encara en un estat embrionari.^{5,6}

Un cop està descrita la funció d'energia potencial, el següent pas és realitzar l'estudi dinàmic del sistema. L'assumpció més dràstica seria suposar que els nuclis són tan pesants que el moviment nuclear es pot descriure adequadament fent ús de la mecànica clàssica.⁷ L'ús de les equacions clàssiques del moviment per descriure trajectòries dels àtoms durant una col·lisió ha demostrat ser extremadament útil en molts sistemes, però aquesta aproximació falla en la descripció de certs efectes quàntics. Un pas més enllà seria l'ús del mètode de les trajectòries

semiclàssiques, en el qual les trajectòries continúen essent clàssiques però parteixen de condicions inicials *quànticament diferents*.⁸ Tot i així, aquesta metodologia continúa essent fonamentalment clàssica, i per tant no pot descriure fenòmens quàntics com, per exemple, l'efecte túnel. Això només es pot assolir fent ús de la mecànica quàntica, i en aquest sentit s'ha desenvolupat la teoria de dispersió quàntica (de l'anglès *quantum scattering theory*).⁹ L'inconvenient d'aquest darrer mètode és que no permet el tractament de sistemes poliatòmics d'interès químic, donat el gran cost computacional que comporta la seva aplicació.

Per tant, podria semblar que ens trobem en un carreró sense sortida per la incompatibilitat entre el desig d'obtenir resultats quantitius de gran precisió i la limitació pràctica del cost computacional. En els darrers anys, en el món de la química teòrica s'està extenent el concepte del pragmatisme, segons el qual el que realment ha d'interessar l'investigador és el valor qualitatiu i la capacitat de predicció dels seus treballs. En aquest sentit, la solució més comunment emprada fins ara en els càlculs dinàmics per a sistemes poliatòmics ha estat la reducció del volum d'informació necessari per descriure el fenòmen fisico-químic que hi ha al darrera de la reacció química.¹ Avançant-se a l'arribada d'aquest corrent pragmàtic, la metodologia més emprada ha estat històricament la teoria de l'estat de transició, en la versió més simple de la qual només es necessita una mínima descripció de la reacció. En concret, es requereix informació sobre els reactius i l'"estat de transició de la reacció" (que situarem, en primera aproximació, en el punt sella de la reacció"), concepte al qual donarem contingut en el capítol dedicat a la teoria variacional de l'estat de transició.

Tot i que l'ús del mot "dinàmic" en el contexte d'una teoria estadística com la teoria de l'estat de transició no és rigorós (si no és que desenvolupem aquesta teoria justament emprant una visió dinàmica, com es fa en el capítol III d'aquest treball) en aquesta tesi seguirem la tendència de diferents autors en el camp de la reactivitat química tant per reaccions unimoleculares^{10,11,12,13,14,15} com bimoleculares^{16,17,18,19,20,21,22,23} d'emprar-lo en parlar de l'estudi del fenòmen reactiu emprant una teoria estadística.

¹Una primera definició de punt sella de la superfície de potencial que ampliarem en el proper capítol d'aquest treball: seria el punt de màxima energia interna sobre el camí de mínima energia que connecta reactius de productes.

A. Introducció a la teoria de l'estat de transició

En aquest apartat intentarem donar una visió molt general i qualitativa de com es va iniciar i en quins punts es basa el concepte de teoria de l'estat de transició, deixant pel tercer capítol d'aquest treball una discussió més profunda.

L'any 1935 suposà una data important en la història de l'estudi dinàmic de les reaccions químiques. Aquell any va aparèixer a la revista *Journal of Chemical Physics*, un article signat per Henry Eyring²⁴ en el qual es formulava la que actualment és coneguda com teoria de l'estat de transició. Eyring va proposar un formulisme relativament fàcil d'implementar i amb una gran capacitat predictiva. La importància d'aquell treball és fàcilment constatable en el fet que més de seixanta anys després encara s'usen en química no només aquelles equacions si no sobretot les idees subjacents a la teoria. De tota manera, no és pas bo mitificar i hem de tenir present que l'esmentat treball no hauria estat possible sense els treballs en diferents camps (termodinàmica, teoria cinètica dels gasos i mecànica estadística) duts a terme per un conjunt molt gran d'investigadors en els anys precedents (un bon article respecte la història de la teoria de l'estat de transició el trobem a la referència 25).

Com **Teoria de l'Estat de Transició**, en el seu sentit més general, entenem tota aquella teoria basada totalment o parcial en l'anomenat **postulat fonamental**.²⁶ Segons aquest:^{27,28,29,30}

- I. Existeix una hipersuperfície a l'espai de fasesⁱⁱⁱ que anomenarem estat de transició amb les següents característiques:
 - A. divideix l'espai de les fases en dues regions, una corresponent a reactius i l'altra a productes;
 - B. les trajectòries que creuen aquesta superfície de divisió a la direcció de productes són originàries de la regió de reactius i no traspassen altre cop la superfície sino que acaben esdevenint productes. En el cas d'estar

ⁱⁱⁱl'espai de les fases per a un sistema d' N àtoms es defineix com l'espai de $6N$ dimensions en el qual podem representar (en els seus $6N$ eixos ortogonals) les $3N$ coordenades (espai configuracional) i els $3N$ moments (espai dels moments) que, segons la mecànica clàssica, defineixen el sistema.

treballant en l'espai de les fases això és estrictament cert, però en el cas que, en la situació més comuna, haguem reduït la dimensionalitat del sistema a $3N$ (és a dir, treballem només en l'espai configuracional), això constitueix el **postulat del no-recreuament** o bé el **postulat del coll d'ampolla dinàmic**.

Respecte la coordenada de reacció:

- II. el moviment al llarg de la coordenada de reacció clàssic i independent de la resta de graus de llibertat;

A més d'aquests dos postulats, la teoria de l'estat de transició pressuposa l'acompliment de dos requisits:²⁷

- III. Els reactius estan en equilibri.^{iv}
- IV. La reacció és electrònicament adiabàtica (és a dir, s'acompleix l'aproximació de Born-Oppenheimer) a les proximitats del coll d'ampolla.

Cap d'aquests punts va ser introduït originalment per Eyring. La localització de la superfície divisòria en un cert punt de la superfície d'energia potencial, va ser explicitada en els treballs de Marcelin, Rice i Herzfeld en diferents moments. El concepte d'equilibri estava implícit en molts treballs termodinàmics anteriors i el tractament del moviment a través de l'estat de transició de forma independent i clàssica va ser proposat per Herzfeld i per Pelzer-Wigner. El geni de la teoria del 1935 va ser englobar totes aquestes idees i arribar a una senzilla però general equació per a la constant de velocitat.²⁵

Analitzem detingudament les idees que hi ha al darrera d'aquests requisits, així com també les conseqüències del postulat fonamental.

Com es desprèn del primer dels requisits, la teoria de l'estat de transició està dirigida al càlcul de les constants de velocitat en l'equilibri. La primera pregunta que ens podem fer és fins a quin punt podem considerar que els reactius presenten una distribució d'equilibri en els seus estats energètics.

^{iv} seguint una distribució de tipus Boltzmann⁸⁵ en un col·lectiu canònic (amb la temperatura fixada) o bé microcanònic (amb l'energia fixada). Tots aquests conceptes seran explicats en el capítol següent (veure pàgina 26).

En el cas de reaccions bimoleculares en fase gas, les desviacions respecte la distribució d'equilibri a reactius són relativament petites, donades les col.lisions constants entre les molècules reaccionants. Pel que fa a les reaccions unimoleculares en fase gas, fàcilment la reacció es trobarà en l'anomenada **regió de caiguda** (en anglès, *falloff region*), on és essencial considerar la competició entre la transferència energètica per repoblar els estats reactius i la disminució de la població d'aquests estats deguda a la pròpia reacció.²⁶ En el cas de reaccions unimoleculares en fase gas, doncs, només serà vàlida l'aplicació de la teoria de l'estat de transició en situacions de pressió infinita, en les quals el xoc de les molècules reactives entre elles i/o amb tercers cossos sigui prou ràpid i eficient com per produir la redistribució energètica necessària per a establir novament l'equilibri.³¹ Això no obstant, pot passar que tot i estar en condicions de pressió infinita la redistribució energètica entre els graus de llibertat de la molècula reaccionant no sigui prou efectiva, situació provocada per un pobre acoblament entre dos o més "subgrups" de graus de llibertat de la reacció, és a dir, que no s'acompleixi el que hom anomena condició d'**ergodicitat**.³¹

El mateix passa en les reaccions en dissolució (així com, per extensió, en reaccions en agregats moleculars de gran dimensionalitat), en les quals l'aplicació de la teoria de l'estat de transició només és vàlida si l'acoblament entre els graus de llibertat del solvent i els de les molècules de solut reaccionants és prou fort per mantenir una distribució d'equilibri de reactius. En aquest darrer cas, però, si el solut té prou dimensionalitat com per permetre, emprant només els seus graus de llibertat interns, una redistribució ràpida de l'energia (de manera, doncs, que aquesta distribució no es converteixi en el veritable coll d'ampolla de la reacció), també ens trobarem en la situació d'equilibri i serà correcta la aplicació de la teoria de l'estat de transició.²⁶ D'aquest paràgraf es desprèn que la validesa o no d'aplicar la teoria de l'estat de transició a reaccions en entorns enzimàtics (així com, òbviament, idees extrems de la mateixa) és un tema que requereix una profunda discussió i estudi; un tema, però, que queda lluny dels objectius d'aquest treball.

Com a conseqüència del teorema de Liouville,^{7,32} el fet d'imposar una distribució d'equilibri a reactius comporta que també l'estat de transició estarà en equilibri. En altres

^v Concepte estadístic que es refereix a l'equiprobabilitat en el poblament dels estats quàntics.

paraules, un sistema amb una distribució d'equilibri en una part de l'espai de les fases evoluciona cap a un altre sistema amb distribució d'equilibri en altres zones de l'espai de les fases.²⁶

El segon dels requisits imposa la condició d'adiabaticitat electrònica a la regió de l'estat de transició, i per aquesta raó la teoria de l'estat de transició, com a mínim en la seva formulació inicial i la que usarem al llarg d'aquest treball, no serà útil per a l'estudi dinàmic de reaccions químiques que presentin creuaments d'estats electrònics.

El postulat fonamental de la teoria de l'estat de transició introdueix el concepte d'hipersuperfície de divisió, però no especifica *on* cal col·locar-la (en principi qualsevol superfície que separés la zona de reactius de la zona de productes hauria de ser igualment vàlida) ni *quina forma* ha de tenir aquesta. En funció de la posició de la hipersuperfície de potencial distingirem entre les versions convencional i variacional de la teoria. **Teoria convencional de l'estat de transició**³³ és el nom que usualment es dóna a la teoria que assumeix que la superfície de divisió està col·locada en el punt sella de la reacció. Aquesta teoria suposa un límit superior a la constant de velocitat clàssica exacta. El treball de Eliason i Hirschfelder,³⁴ que va ser més endavant desenvolupat per altres autors,³⁵ va proposar localitzar l'estat de transició en el punt de màxima energia lliure d'activació, associant aquest màxim al mínim fluxe de trajectòries. De fet, Wigner, 22 anys abans,³⁶ ja havia anticipat la dificultat de trobar la superfície de divisió per a reaccions d'associació àtom-molècula en les quals no existia cap barrera d'energia potencial a superar. Així doncs, la **teoria variacional de l'estat de transició**^{29, 37,38,39,40} es distingeix per permetre la variació en la definició d'aquesta superfície per tal que el fluxe de trajectòries a través d'ella i, per aquest raó, la constant de velocitat, siguin mínims (d'aquí el nom de variacional). La figura 2 esquematitza l'efecte de la col·locació de la superfície de divisió en un lloc o un altre de la superfície d'energia potencial.

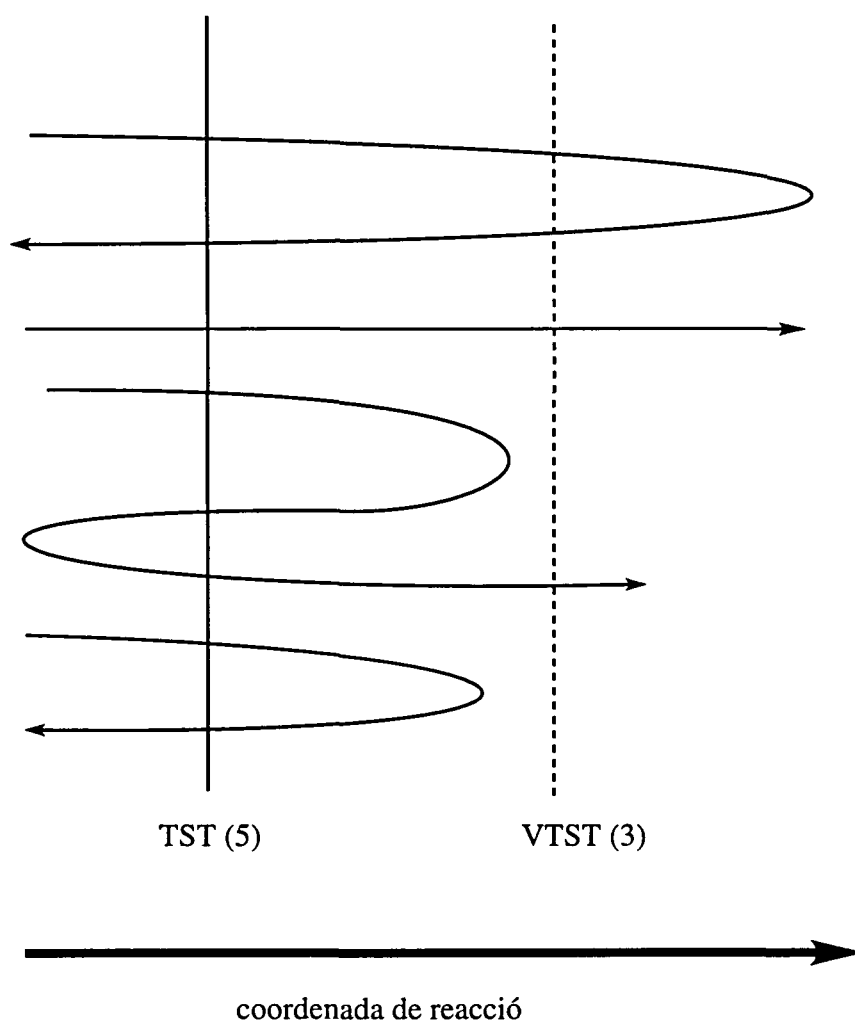


Figura 1. Esquema del recreuament en dues superfícies de divisió. La superfície TST estaria situada en el punt sella de la reacció i seria la superfície de divisió en un càlcul de teoria de l'estat de transició convencional. La superfície VTST, contràriament, seria l'emprada per un càlcul en el marc de la teoria variacional de l'estat de transició. Cal notar que el nombre de trajectòries reactives que es compten en l'exemple és 3 en el cas variacional i 5 en el convencional.

Tot i que la teoria variacional de l'estat de transició representa una substancial millora respecte la teoria convencional, la constant de velocitat encara resulta pel damunt de la constant clàssica exacta, i és per aquesta raó que cal afegir un factor multiplicatiu a l'expressió final (l'anomenat factor de transmissió clàssic) que incorpori el possible recreuament de la superfície divisòria variacional.

La problemàtica de la forma d'aquesta hipersuperfície de divisió serà un dels punts que abordarem en el desenvolupament general del capítol III i en la visió general dels resultats en el capítol IV.

Un altre efecte important que cal considerar en el tractament estadístic de la dinàmica d'una reacció química és l'existència de diferents màxims d'energia lliure al llarg de la reacció. El tractament d'una reacció d'aquesta mena requereix tenir en compte no només una superfície de divisió, sino l'efecte que sobre el fluxe total pugui tenir la presència d'altres superfícies de divisió que tallin a la superfície d'energia potencial en regions energèticament properes. Pel tractament d'aquests sistemes s'ha desenvolupat la **teoria estadística unificada** (US,⁴¹ anomenada CUS en la seva versió canònica⁴²) basada en l'anàlisi de bifurcació de Hirschfelder i Wigner,⁴³ que introdueix un factor de transmissió clàssic incorporant els efectes d'aquestes superfícies properes. Aquesta teoria representa, de fet, una versió més de la teoria variacional de l'estat de transició, a la qual continuem cercant (en la versió canònica) el màxim d'energia lliure d'activació al llarg del procés reactiu, introduint alhora un factor de transmissió per corregir la presència d'altres possibles màxims.^v Una variant d'aquesta teoria permet també el tractament de reaccions que poden passar per dos canals paral·lels, obtenint un valor de la constant de velocitat que té en consideració la possible competitivitat dels diferents camins.⁴⁴

Finalment, anomenarem **RRKM**³¹ (sigles referides als desenvolupadors de la teoria, Rice, Ramsperger, Kassel i Marcus) a la teoria de l'estat de transició aplicada a un col·lectiu microcanònic per a reaccions unimoleculares, la qual també és anomenada en estudis sobre reaccions de dissociació iònica **Teoria del Quasiequilibri** (amb les sigles angleses QET)⁴⁵.

Un punt important a destacar és que la teoria de l'estat de transició és una teoria clàssica. La incorporació d'efectes quàntics a la teoria es produeix en dues etapes.²⁹ Un cop separada la coordenada de reacció com estableix el postulat fonamental, hom assigna a la resta de graus de llibertat nivells energètics quantitzats. Així apareix el concepte d'energia de punt zero per a l'estat de transició. A més, els efectes quàntics a la coordenada de reacció són inclosos en el

^v Una explicació més rigurosa de la teoria estadística unificada és part del contingut del capítol III d'aquest treball (en concret, el lector és referit a la pàgina 57).

càlcul multiplicant la constant de velocitat per un factor de transmissió quàntic, que principalment inclou la possibilitat que la reacció tingui lloc via efecte túnel i no clàssicament (superant la barrera energètica).

B. Motivació metodològica del treball

El desenvolupament de la teoria variacional de l'estat de transició ha estat objecte d'estudi en els darrers anys per part, fonamentalment, del grup del professor Truhlar.^{29,40,46} En aquest sentit, part de la recerca duta a terme durant aquesta tesi ha estat dirigida a l'aprofundiment en determinats aspectes de la teoria, cercant eficiència en alguns algorismes i replantejant alguns dels conceptes teòrics establerts.

Abans d'esmentar quins eren els objectius específics en els quals hem intentat aportar nous coneixements a la teoria variacional de l'estat de transició, cal donar un petit pas en la comprensió del que suposa fer el càlcul de les constants de velocitat d'una reacció utilitzant aquesta metodologia, deixant pel proper capítol el desenvolupament matemàtic rigorós i l'aprofundiment teòric.

Com ja hem introduït en els apartats precedents, la teoria variacional de l'estat de transició presenta una millora respecte la teoria convencional pel fet de donar la possibilitat d'optimitzar la posició de la superfície que defineix l'estat de transició. Cadascuna de les superfícies *de prova* l'anomenarem **estat de transició generalitzat** (amb les sigles angleses GTS). El procés del càlcul s'inicia de forma genèrica trobant els punts estacionaris de la reacció (reactius, productes i punt sella, si és que aquest existeix). Caldrà aleshores definir un camí que comuniqui aquests punts estacionaris entre ells (el que tradicionalment s'ha usat és l'anomenat camí de mínima energia o MEP^{vii}, però com veurem en aquest treball no és l'únic possible i res en la teoria de l'estat de transició obliga a que ho sigui)⁴⁷. Al llarg d'aquest camí caldrà construir superfícies ortogonals al camí que continguin tots els graus de llibertat del sistema llevat d'un, el que defineix el propi

^{vii}El camí de mínima energia de la reacció, MEP, es defineix com el camí de màxim pendent, en coordenades isoenergètiques, sobre la superfície d'energia potencial. Aquest concepte serà ampliat en el següent capítol.

camí de reacció. En aquestes superfícies de dimensionalitat reduïda s'avaluen les diferents propietats que defineixen els estats de transició generalitzats i que són necessàries per al càlcul de la constants de velocitat. Un cop tenim el conjunt dels diferents estats de transició generalitzats, podem aplicar el principi variacional i escollir aquella superfície que millor valor de la constant de velocitat (aplicant el principi variacional) proporcioni. Donades les limitacions de cost computacional que imposen els càlculs quàntics, en el procés de cercar les propietats dels diferents estats de transició generalitzats (per tal de poder posteriorment aplicar el principi variacional i escollir aquella a través de la qual el fluxe de trajectòries reactives sigui mínim) cal intentar trobar el màxim d'informació amb el mínim cost. En aquest sentit, hi ha dos punts claus de la teoria (entre molts altres que no hem tractat en aquest treball) que mereixen un aprofundiment:

a) **Correlació de freqüències:** En la metodologia més comunment emprada dins el marc de la teoria variacional de l'estat de transició, les propietats de les diferents superfícies per a les quals s'han fet explícitament càlculs quàntics, són interpolades per tal de trobar funcions contínues al llarg de tota la coordenada de reacció. La raó és la d'intentar evitar el càlcul de les propietats a cada estat de transició generalitzat possible (dels quals, òbviament, hi ha un infinit nombre). Una d'aquestes propietats és el conjunt de les anomenades **freqüències generalitzades**, corresponents a tots els modes normals de vibració ortogonals a la coordenada de reacció.⁴⁸ La metodologia més extesa interpola aquestes freqüències entre dos punts consecutius de la coordenada de reacció de forma adiabàtica, és a dir, ordenant-les en ordre decreixent i correlacionant-les seguint aquesta ordenació.^{20,49,50}

Les qüestions que es plantegen són *perquè no correlacionar-les diabàticament (és a dir, seguint un criteri més físic per seguir l'evolució del valor de la freqüència corresponent a cada mode normal al llarg de la coordenada de reacció)?*, i, molt més important, *quines implicacions físiques tindria aquesta nova correlació en el càlcul global?*

b) **Reorientació de la hipersuperfície i la problemàtica del MEP:** El camí de mínima energia o MEP és usualment emprat com a camí de referència per construir la seqüència de superfícies de divisió (estats de transició generalitzats). La raó per aquesta elecció és la gran utilitat d'aquest camí per a la interpretació dinàmica de les reaccions.^{51,52} Ara bé, i com ja hem

avançat més amunt, en cap cas la formulació de la teoria de l'estat de transició especifica la necessitat d'emprar un camí concret com a tal referència. La qüestió que es planteja en aquest cas és també doble: *quins camins alternatius podríem emprar per descriure l'avenç de la reacció?* i *qué caldrà fer per que aquests camins siguin útils per al càlcul variacional?*

En concret, els articles 1 i 2 del capítol 5 d'aquest treball corresponen a millores metodològiques substancials de la teoria variacional de l'estat de transició. L'article 3 es refereix a una aplicació molt concreta d'aquest nou mètode.

C. Motivació química del treball

L'ús de la teoria de l'estat de transició en la seva versió convencional ha donat explicació a un gran nombre de fenòmens químics, però presenta limitacions per la seva pròpia definició. La teoria variacional de l'estat de transició suposa una millora de la teoria convencional pel fet d'incloure un concepte més dinàmic, fent-se imprescindible el seu ús en molts sistemes. Algunes de les causes que limiten la global aplicabilitat de la teoria de l'estat de transició són, entre d'altres:

- a) limitació a l'hora de comprendre processos que transcorren al llarg de tot el camí de reacció, pel fet de limitar la informació necessària a reactius i punt sella,
- b) ambigüïtat en la definició del coll d'ampolla dinàmic en reaccions sense barrera energètica, i
- c) impossibilitat d'incloure l'efecte de diversos màxims d'energia lliure o de possibles camins alternatius per a la reacció.

Aquestes causes venen provocades per la necessitat de la teoria convencional de l'estat de transició de fixar en un punt arbitrari determinat, idèntic per a totes les temperatures considerades en el càlcul, la posició d'aquest estat de transició,^{viii} sense tenir en compte l'energia de punt zero, el factor entròpic ni les correccions tèrmiques a l'energia (el conjunt de tots aquests

^{viii}situar l'estat de transició en el punt sella és només una qüestió de comoditat en el càlcul, com veurem en el següent capítol

factors proporciona l'energia lliure del sistema). De les dues etapes que cal superar en el càlcul de les constants de velocitat $k(T)$ (és a dir, primer trobar la superfície d'energia potencial i després usar-la en els càlculs dinàmics), els punts anteriors corresponen clarament a la part dinàmica. Un altre aspecte que ens ha interessat ha estat el testeig de superfícies d'energia potencial prou bones per a l'estudi dinàmic. Ha estat emprat un gran nombre de metodologies quàntiques, la descripció de les quals queda lluny dels objectius d'aquest treball. A més, hem construït superfícies d'energia potencial noves per a sistemes per als quals hom evidenciava un comportament molt insatisfactori dels mètodes quàntics estandaritzats.

És per això que els exemples estudiats durant la realització d'aquest treball han estat sistemes en els que clarament la teoria variacional de l'estat de transició representa una millora en el càlcul de les constants de velocitat i, sobretot, en la interpretació dels fenòmens reactius. Així doncs, els articles 2, 4 i 5 del capítol 5 es refereixen, respectivament, a:

a) **Estudi d'una reacció de transferència protònica** $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n - \text{CH}_3\text{CH}=\text{COCH}_3^- + (\text{H}_2\text{O})_{n+1}]$, on $n = 0, 1, 2$.⁵³ En aquest conjunt de reaccions l'etapa determinant de la velocitat de la reacció no és sempre la de la transferència protònica, sino que l'associació inicial dels dos reactius esdevé un pas fonamental per entendre la dinàmica del conjunt del procés. Si la reacció estudiada presenta diversos colls d'ampolla dinàmics, la seva dinàmica ha de ser analitzada usant la teoria estadística unificada. En l'aspecte químic, les reaccions de més amunt han servit per testejar certes lleis empíriques referents a les relacions existents entre els efectes cinètics isotòpics. En concret, Cassamassina *et al.*⁵³ observen efectes cinètics isotòpics primaris (és a dir, efectes en les constants de velocitat observades per a la transferència protònica) que no varien en funció de la substitució isotòpica del dissolvent, fet que els fa suposar el no acoblament entre el moviment del protó transferit i el del dissolvent en la coordenada de reacció.⁵⁴ D'altra banda, i usant conjuntament els efectes cinètics isotòpics amb els efectes isotòpics d'equilibri, els autors conclouen que el protó és, en l'estat de transició de la reacció, a mig camí entre l'àcid i la base (donat que l'efecte cinètic isotòpic primari és gran) i que s'ha donat una desolvatació parcial de l'anió hidroxil (al voltant d'un 50% desolvatat). Clarament en aquest cas, l'estudi dinàmic de la reacció mitjançant només la teoria de l'estat de transició convencional no podria evidenciar el possible acoblament o desacoblament al llarg de la coordenada de reacció dels

moviments del protó i del dissolvent, raó per la qual un estudi emprant la teoria variacional de l'estat de transició es feia necessari. Així mateix, l'ús de la teoria estadística unificada servirà per revelar les limitacions de les lleis que expliquen el comportament dels efectes isotòpics, lleis que es basen directament en la teoria de l'estat de transició.

b) **Estudi d'una reacció d'associació entre un radical lliure i una molècula de capa tancada** ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3$), que presenta dos aspectes molt interessants: d'una banda la gran dificultat dels mètodes quàntics d'alt nivell més comuns per trobar valors energètics prou bons per al procés^{55,56,57,58} i, d'altra, comprovar quina és la natura real de l'estat de transició, la qual ha dut a una forta controvèrsia a la literatura.⁵⁶ Pel que fa a l'apartat energètic ha estat necessari desenvolupar una nova superfície per reaccions en les quals la introducció de la correlació externa (en aquest treball considerarem sinònims els termes *correlació externa* i *no dinàmica*, i anàlogament *interna* i *dinàmica*) sigui important.⁵⁹ Aquesta nova superfície es deriva d'una altra prèviament proposada per Gordon *et al.*⁶⁰ en la qual l'energia d'una configuració nuclear determinada ve donada per l'expressió genèrica:

$$\text{Energia exacta} = E_{ext} + \frac{E_{int} - E_{ext}}{F} \quad (3)$$

on E_{ext} representa el resultat d'un càlcul quàntic que incorpori l'energia de correlació externa; E_{int} és el mateix però per a l'energia de correlació interna i F és un factor d'escala que s'ajusta empíricament. Aquest tipus de corbes d'energia potencial proporcionen una descripció acurada que permet realitzar càlculs dinàmics que reproduïxin els resultats experimentals.^{61,62} A la nostra implementació del mètode hem volgut introduir un sentit més físic a aquest paràmetre F , deixant-lo com una funció del grau d'avenç de la reacció. D'altra banda, ja referent a l'aspecte dinàmic i com a conseqüència lògica de l'estudi variacional, mostrarem com la natura de l'estat de transició presenta certa dependència amb la temperatura.

c) **Estudi d'una altra reacció d'associació similar a l'anterior però en aquest cas sense barrera energètica** ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), en la qual és imprescindible la utilització de la teoria variacional per tal de localitzar la posició de l'estat de transició a les diferents temperatures i així comprendre la dependència amb la temperatura de les constants de

velocitat.^{63,64,65,66}

3. TEORIA VARIACIONAL DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ

En aquest capítol presentem el desenvolupament general de la teoria variacional de l'estat de transició, amb l'ànim de donar una més gran comprensió de les motivacions metodològiques d'aquest treball i dels resultats presentats en els capítols següents. L'objectiu és arribar a trobar la forma de $k(T)$ a partir de les propietats de la superfície d'energia potencial del sistema estudiat. El capítol es divideix en dues parts ben diferenciades. A la primera secció presentem el desenvolupament general de la teoria de l'estat de transició des d'un punt de vista dinàmic. A la segona hom desenvolupa la metodologia pràctica per aplicar les variants convencional i variacional de la teoria de l'estat de transició a sistemes químics concrets, fent especial èmfasi en els mètodes emprats durant la realització d'aquest treball de tesi doctoral.

A. Derivació dinàmica de la teoria de l'estat de transició clàssica

Les derivacions de la teoria de l'estat de transició en els llibres de text estan molts cops basades en el tractament quasitermodinàmic d'un equilibri postulat innecessàriament entre reactius i estat de transició.^{28,67} Com ja hem avançat a la introducció, el fet de derivar la teoria de l'estat de transició des d'una perspectiva dinàmica permet veure més clara la natura de l'assumpció de l'equilibri en l'espai de les fases. Aquesta derivació, a més, dóna una definició clara i rigurosa del què són els "estats de transició", la qual a la vegada porta de forma natural a les millores variacionals de la teoria de l'estat de transició. Així doncs, a partir d'un resultat generalitzat per a la teoria de l'estat de transició, obtindrem les versions convencional i variacional com casos particulars.⁴⁶

El desenvolupament de la teoria de l'estat de transició, en les seves variants explicitades a la pàgina 11, 11, serà vàlid tant per a reaccions unimoleculares



com bimoleculares



assumint que la condició d'equilibri de reactius que postula la teoria de l'estat de transició s'acompleix.

a) L'espai de les fases

Al llarg d'aquest treball el marc conceptual que utilitzarem és el de la mecànica estadística, disciplina originada el segle XIX gràcies als treballs de Boltzmann, Maxwell i Gibbs, abans de l'aparició de la mecànica quàntica.⁷ És per això que primer haurem de donar certes eines de la mecànica clàssica per a una millor comprensió del text. La primera tasca a fer en aquest capítol és introduir un concepte de la mecànica clàssica que anirà apareixent sovint durant el nostre desenvolupament metodològic, el de l'espai de les fases.

Considerem un sistema clàssic qualsevol que conté N partícules. Suposem que cadascuna d'aquestes té tres graus de llibertat de moviment, és a dir, la posició de cada partícula requereix 3 coordenades per ser descrita completament. Segons això, existirà un vector \mathbf{q} de $3N$ dimensions (q_1, q_2, \dots, q_N) que descriurà completament l'orientació espacial del sistema d' N cossos. Seguint la definició hamiltoniana, a cadascuna d'aquestes coordenades generalitzades q_j els correspondrà un moment conjugat p_j segons:^{7,32}

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (6)$$

on L és la lagrangiana del sistema, definida per la diferència entre l'energia cinètica T i l'energia potencial V , i el punt sobre q_j representa la seva derivada respecte el temps. El conjunt de les $3N$ coordenades espaials $\{q_j\}$ i els $3N$ moments conjugats $\{p_j\}$ especifica totalment l'estat clàssic del sistema. Així mateix, aquestes $6N$ coordenades, juntament amb les equacions de moviment del sistema, determinen completament l'estat futur (i el passat) del sistema.

Si ara construïm un espai euclidià de $6N$ dimensions corresponents als $\{q_j\}$ i als $\{p_j\}$, amb $6N$ eixos ortogonals, parlarem de l'*espai de les fases* del sistema. L'estat del sistema clàssic d' N cossos a un temps t donat és completament especificat per la localització d'un punt a l'espai de les fases (que anomenarem *punt de fase*). A mesura que avança el temps, la dinàmica del sistema és descrita completament per la trajectòria d'aquest punt mitjançant les equacions de Hamilton:

$$\begin{aligned}\dot{q}_j &= \frac{\delta H}{\delta p_j} \\ \dot{p}_j &= -\frac{\delta H}{\delta q_j}\end{aligned}\quad (7)$$

amb $j=1,2,\dots,3N$, i on la funció hamiltoniana H del sistema vindrà donat per:

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (8)$$

Per tractar la reacció química amb les eines de la mecànica estadística clàssica usarem un col·lectiu de sistemes d' N àtoms. Cada sistema estarà representat a un temps donat t per un punt (\mathbf{p},\mathbf{q}) en l'espai de fases de $6N$ dimensions, on

$$\mathbf{p} = \mu \frac{d\mathbf{q}}{dt} \quad (9)$$

Les equacions de la mecànica clàssica presenten limitacions en l'estudi de sistemes com els que apareixen en les reaccions químiques, i és per això que més endavant caldrà extrapolar els diferents conceptes exposats al camp de la mecànica quàntica.

b) Concepte de col·lectiu

La mecànica quàntica proporciona una descripció acurada dels fenòmens que tenen lloc al món microscòpic. Per la seva banda, la termodinàmica descriu el comportament dels sistemes en el món macroscòpic, essent independent en tot moment de l'estructura íntima de la matèria.⁶⁸ La termodinàmica estadística^{7,69,70} constitueix una disciplina pont entre ambdues, i intenta obtenir les propietats macroscòpiques d'un sistema a partir de les microscòpiques.

La termodinàmica estadística es fonamenta en la teoria de col·lectius de Gibbs.⁷ Un col·lectiu estadístic és un conjunt imaginari format per un nombre molt alt (N_T) de sistemes, els quals són termodinàmicament idèntics al sistema macroscòpic que volem estudiar i estan immersos en el mateix medi circundant. Dos postulats centrals formen la base sobre la qual es construeix la metodologia:

- I. En un col·lectiu format per N_T sistemes tots ells macroscòpicament idèntics, la

mitjana temporal d'una variable termodinàmica mecànica (nombre de partícules, volum, energia interna, ...) d'un sistema del col·lectiu a temps suficientment llarg és igual a la mitjana espacial d'aquesta mateixa variable mecànica sobre tots els sistemes del col·lectiu en un moment donat i per $N_T \rightarrow \infty$.

- II. En un sistema aïllat (N , V i E fixes) tots els estats microscòpics compatibles amb els paràmetres macroscòpics que defineixen el sistema són equiprobables.

Els diferents col·lectius es diferencien entre ells en funció dels paràmetres macroscòpics que defineixen els sistemes que en formen part. Així doncs, podem tenir molt diverses combinacions, interessant-nos per al nostre treball només:

- I. **col·lectiu canònic**: format per una sèrie de sistemes *tancats* (N , V i T constants).
 II. **col·lectiu microcanònic**: format per sistemes *aïllats* (N , V i E constants).

i) Funcions de partició

Mitjançant la teoria de col·lectius la termodinàmica estadística permet trobar els valors mitjans de les variables mecàniques. En el tractament matemàtic apareix una magnitud de gran importància per a posteriors desenvolupaments anomenada funció de partició. La seva expressió en el marc del col·lectiu canònic és:⁷

$$Q(N, V, T) = \sum e^{-E_j(N, V) / k_B T} \quad (10)$$

on T és la temperatura absoluta i k_B la constant de Boltzmann. El conjunt de les E_j és format per la totalitat dels estats energètics (quàntics, per la presència del sumatori) del sistema macroscòpic pel qual s'ha definit. La funció de partició és el veritable nexa d'unió macro-micro del que parlàvem més amunt, i el seu coneixement permetrà avaluar totes les magnituds macroscòpiques del sistema. Per exemple, en el col·lectiu canònic, l'energia lliure de Helmholtz vindria donada per:⁷

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (11)$$

i en el microcanònic, l'entropia seria:

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (12)$$

on Ω és el número de microestats del sistema compatibles amb N , V i E . Per simples relacions termodinàmiques podríem obtenir tota la resta de magnituds macroscòpiques. Un resultat interessant per al nostre desenvolupament és l'expressió de la constant d'equilibri en el col·lectiu canònic d'una reacció del tipus $A + B \rightarrow C + D$:

$$K_{eq} = \frac{\frac{q_C^*(T)}{V} \frac{q_D^*(T)}{V}}{\frac{q_A^*(T)}{V} \frac{q_B^*(T)}{V}} e^{-\frac{\Delta V}{k_B T}} \quad (13)$$

on $q_i^*(T)$ és la funció de partició molecular global (més endavant veurem com simplificar-la treient el component translacional) de l'espècie i , i ΔV és la diferència d'energia potencial més energia de punt zero entre les reactius i productes.

c) Concepte de fluxe a través d'una superfície

Considerem novament el nostre col·lectiu de punts en l'espai de les fases. Comencem per un tractament totalment clàssic de la teoria de l'estat de transició. Hem vist que un pas previ al desenvolupament dinàmic és la descripció de la superfície d'energia potencial. Per ara considerarem que ja hem construït la superfície d'energia potencial i que sobre aquesta el nostre sistema es comporta de forma que els efectes quàntics no tenen cap significació. Reservem per la pàgina 33 el desenvolupament d'aquesta superfície d'energia potencial.

La reacció química, com hem deduït de l'aproximació de Born-Oppenheimer, pot ser tractada com el moviment d' N nuclis governada per una sola superfície d'energia potencial. Aquest sistema d' N nuclis pot estar representat per un punt determinat en qualsevol regió de l'espai de les fases en un instant donat, havent una determinada probabilitat per a cada punt de fase en funció de la seva energia.

Podem definir la densitat de punts a l'espai de les fases com $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ i, si la velocitat de canvi d'aquesta densitat ve donada per $\partial\rho/\partial t$, cal que s'acompleixi l'equació de Liouville.^{7,46}

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (14)$$

on $\nabla \cdot$ és l'operador divergència en $6N$ dimensions i \mathbf{v} és la velocitat, també en $6N$ dimensions, d'un punt de l'espai de les fases.

Regions diferents de l'espai de les fases estan governades per regions diferents de la superfície d'energia potencial $V(\mathbf{q})$ i, per tant, corresponen a espècies químiques diferents. Així doncs, el fluxe de punts entre diferents regions de l'espai de les fases pot identificar-se amb el procés reactiu. Considerem, doncs, la regió de reactius R . Si integrem l'equació de Liouville a tot el volum d' R obtenim:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_R \rho \, d^{6N}\tau + \int_R \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \, d^{6N}\tau = 0 \quad (15)$$

on $d^{6N}\tau$ és l'anomenat element de volum, producte de tots els diferencials $dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$,⁴⁶ i on hem suposat que el volum R no és funció del temps. La primera de les integrals no és més que el nombre de sistemes a la regió de reactius, i això permet reescriure l'equació 15 com:

$$\frac{dN_R}{dt} = - \int_R \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \, d^{6N}\tau \quad (16)$$

on el terme de la dreta determina clarament el nombre de sistemes que deixen la regió de reactius de l'espai de les fases en funció del temps.

El teorema de la divergència de Gauss permet transformar una integral de volum en una integral de superfície, obtenint:

$$\frac{dN_R}{dt} = - \int_S (\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) \, d^{6N-1}S = F \quad (17)$$

on dS és l'element diferencial d'àrea sobre la superfície que separa la regió de reactius de la resta de l'espai de les fases, i \mathbf{n} és un vector unitari ortogonal a la superfície i que apunta cap a l'exterior d'aquesta. L'element de superfície dS té $6N-1$ dimensions, donat que hom ha perdut la dimensió que determina \mathbf{n} . L'equació 17 proporciona el fluxe net F de trajectòries que travessen la superfície S . El fluxe de trajectòries per a les quals el producte $(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})$ és positiu, és a dir, les que vagin cap a productes, l'anomenarem F^+ .

Per tal d'avaluar el fluxe F^+ , definirem el nostre sistema de coordenades de tal manera que la component q_{3N} sigui ortogonal a la superfície divisòria S . Aquesta coordenada, que anomenarem coordenada de reacció z , permetrà definir la component de la velocitat ortogonal a S com:

$$v_{\perp} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} = \frac{p_{3N}}{\mu} \quad (18)$$

i, altre cop, tindrem que caldrà que s'acompleixi que p_z sigui també positiu si el que volem és avaluar el fluxe cap a productes. Les $6N-1$ dimensions de l'element de superfície ara esdevenen:

$$dS = dq_1 \dots dq_{3N-1} dp_1 \dots dp_{3N-1} dp_z = d^{6N-2} \tau dp_z \quad (19)$$

Ajuntant les equacions 18 i 19 i arreglant l'equació 17 per tal que es refereixi al fluxe cap a productes tenim:

$$F^+ = \int_{S^+} \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) d^{6n-1} S = \int_{S^+} \rho \frac{p_z}{\mu} dp_z d^{6N-2} \tau \quad (20)$$

on S^+ és indicatiu que, per tal d'avaluar el fluxe positiu, integrem p_z des de zero a ∞ .

Arribats a aquest punt tenim la necessitat de trobar una expressió per a $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Comencem per suposar que s'acompleix la condició que els reactius estan en equilibri local a una determinada temperatura. Això voldrà dir que presenten una distribució de Boltzmann:

$$\rho = \rho_0 e^{-H/k_B T} \quad (21)$$

on H és la funció hamiltoniana clàssica definida a l'equació 8, ρ_0 és una constant, k_B és la constant de Boltzmann i T és la temperatura. Substituint aquesta distribució a l'equació 20 obtenim:

$$F^+ = \rho_0 \int_{S^*} \frac{p_z}{\mu} e^{-H/k_B T} d^{6N-2}\tau dp_z \quad (22)$$

Per integrar l'equació 22 separem la funció hamiltoniana segons:

$$H = \frac{p_z^2}{2\mu} + H^{GT}(q_1, \dots, q_{3N-1}, p_1, \dots, p_{3N-1}; z) \quad (23)$$

on el primer membre del segon terme correspon a l'energia cinètica associada a p_z , i el segon membre és la funció hamiltoniana associada a la resta de components, i que depèn paramètricament de z (per cada superfície de divisió S el H^{GT} serà diferent). El símbol GT és sinònim d'estat de transició generalitzat, que és el significat que té el pla fixat a un valor de z donat. Substituint aquest H^{GT} a l'expressió de F^+ i integrant p_z de 0 a ∞ obtenim l'expressió final del fluxe:⁴⁶

$$F^{GT}(T, z^*) = F^+(T) = \rho_0 k_B T \int e^{-H^{GT}(u, p_u; z=z^*)/k_B T} d^{6N-2}\tau \quad (24)$$

d) Assumpció fonamental de la teoria de l'estat de transició

La pregunta que ens plantegem ara és com relacionarem el fluxe amb la constant de velocitat de l'equació 2 que, recordem-ho, és l'objectiu final de la nostra recerca. Considerarem dos casos diferents, els de les reaccions unimoleculars i els de les bimoleculars que, com hem esmentat al principi d'aquest treball, suposen els dos exemples més comuns de reaccions elementals.

Per a una reacció unimolecular, la constant de velocitat vindrà donada per l'expressió:

$$k(T) = \frac{F(T)}{V[A]} = \frac{F(T)}{N_R(T)} \quad (25)$$

on novament considero el fluxe reactiu global $F(T)$. El postulat fonamental assumeix que aquest fluxe reactiu global es pot aproximar amb el fluxe net positiu definit a l'equació 24. Òbviament $F^{GT}(T, z^*)$ serà més gran que $F(T)$, donat que en realitat hi haurà certes trajectòries que creuaran la superfície divisòria novament en direcció reactius, i per tant $F^{GT}(T, z^*)$ suposarà sempre un límit superior al fluxe reactiu global. $F^{GT}(T, z^*)$ serà tant més bona aproximació com menor sigui el recreuament a la superfície. La construcció de la superfície divisòria haurà de tenir en compte aquest requisit. Un cop hem fet aquesta assumpció podem substituir l'equació 24 a l'equació 25, quedant:

$$k_C^{GT} = \frac{\rho_0 k_B T \int e^{-H^{GT}(u, p_u, z=z^*)/k_B T} d^{6N-2}\tau}{N_R(T)} \quad (26)$$

De fet aquesta és l'expressió que permetrà calcular la constant de velocitat clàssica en funció de la temperatura. A partir d'aquí caldrà trobar mecanismes pràctics per avaluar el terme de la dreta. Entre les moltes aproximacions que s'han emprat a la literatura per solucionar aquesta equació hi ha bàsicament dos grans grups.

- I. el primer d'ells utilitza la formulació de la mecànica estadística per tal de trobar equacions que permetin calcular l'expressió 26. És la metodologia que s'usa en aquesta tesi i que conforma la base de la teoria variacional de l'estat de transició segons la visió del professor Truhlar.^{29,30,46} Aquest mètode ha demostrat ser el d'aplicació més general per a reaccions en fase gas. Recents desenvolupaments metodològics^{71,72} obren la via a la seva utilització també en l'estudi de reaccions en fase condensada.
- II. l'altre gran grup d'aproximacions comprèn aquelles que calculen la integral de l'expressió 26 mitjançant simulacions numèriques. Com simulacions numèriques entenem els mètodes de Monte Carlo i de la Dinàmica Molecular, capaços de

generar un gran nombre de configuracions (sempre depenent del cost computacional que suposi el càlcul energètic de cadascuna d'aquestes configuracions) que donguin una estimació de les integrals implícites a l'equació 26. Un exemple d'aquest tipus d'aproximacions el constitueix la teoria RRKM variacional aplicada a reaccions d'associació segons el desenvolupament de Marcus-Wardlaw-Klippenstein.^{73,74,75,76,77} En un extrem oposat quant al tipus de sistemes tractats, però no quant a la filosofia del mètode, es situen les metodologies que usen les simulacions numèriques per avaluar l'energia lliure d'activació de reaccions químiques, fonamentalment en fases condensades (reaccions en dissolució i en entorns enzimàtics). Gran nombre d'investigadors estan utilitzant aquestes tècniques, la base conceptual de les quals està íntimament relacionada amb la teoria de l'estat de transició.⁷⁸ Un dels pioners en aquest camp de la reactivitat química va ser el professor Warshel, que ja als anys 70 va desenvolupar metodologies per calcular l'energia lliure d'activació a diferents punts del camí de reacció.⁵

Tornant a l'expressió 26 i amb l'ànim de simplificar-la, recuperem aquí la definició de la funció de partició clàssica^x per unitat de volum per a un sistema d' N partícules indistingibles:⁷

$$\Phi_C(T) = \frac{Z_C(T)}{V} = \frac{1}{Vh^{3N}} \int e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/k_B T} d^{6N}\tau \quad (27)$$

on hem usat la mateixa notació que a equacions anteriors. L'expressió 27 representa una suma ponderada (doncs les "classifica" seguint una distribució de Boltzmann) de cel·les amb volum h^{3N} en l'espai de les fases de $6N$ dimensions. Utilitzant aquesta equació i seguint una sèrie de transformacions matemàtiques senzilles arribem a obtenir una nova expressió per a l'equació 26:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi_C^{GT}(T, z_*)}{\Phi_C^A(T)} e^{-V_{RP}(z=z_*)/k_B T} \quad (28)$$

^x podem veure la seva anàloga quàntica, on usem un sumatori en el lloc de la integral, a l'equació 10

on ϕ_C^A és la funció de partició de la regió de reactius; ϕ_C^{GT} és la funció de partició de la superfície de divisió, amb un grau de llibertat menys que l'anterior (doncs hem forçat el valor de z a ser z_*); V_{RP} és el valor de l'energia potencial del punt on la superfície de divisió talla el MEP, i que serveix per permetre l'avaluació de la ϕ_C^{GT} respecte el seu zero d'energia, i no respecte el de reactius; i h és la constant de Planck, que apareix en el desenvolupament matemàtic a causa del grau de llibertat "perdut" en passar de la regió de reactius a la hipersuperfície de divisió.

Finalment, podem simplificar l'expressió 28 eliminant la contribució translacional a les dues funcions de partició. Això ho podem fer pel fet que la funció de partició de translació és separable en forma de producte de la resta de contribucions segons

$$\phi_C = \phi_{trans} q_C = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^2 q_C \quad (29)$$

i que l'única variable d'aquesta funció de partició, a part de la temperatura, és la massa del sistema. Òbviament, en una reacció unimolecular, aquesta massa és idèntica a reactius i a estat de transició, i per tant el factor translacional es pot simplificar, passant de funcions de partició totals expressades per ϕ a funcions de partició internes (que també inclouen la rotació global) q . Així doncs, l'expressió de la constant de velocitat segons la teoria de l'estat de transició per a una superfície genèrica donada és:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T, z_*)}{q_C^A(T)} e^{-V_{RP}(z=z_*)/k_B T} \quad (30)$$

En el cas d'estudiar una reacció bimolecular l'equació 25 es transforma en

$$k(T) = \frac{F(T)}{V[A][B]} = \frac{F(T)V}{N_{R,A}(T) N_{R,B}(T)} \quad (31)$$

i l'expressió final encara contindria una part translacional en la forma de funció de partició translacional relativa dels reactius per unitat de volum, ϕ_C^R , que inclouria la massa reduïda del moviment relatiu de reactius μ_{rel} . Això és degut a que ara els reactius són dos i hem de tenir en compte la seva translació relativa. L'expressió final queda com:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T, z_*)}{\Phi_C^R(T) q_C^A(T) q_C^B(T)} e^{-V_{RP}(z=z_*)/k_B T} \quad (32)$$

Ara ja tenim, conceptualment, les eines per calcular la superfície de divisió. La següent pregunta que podem plantejar és *on colocar aquesta superfície?*

e) Elecció de la hipersuperfície de divisió

Fins aquest punt hem estat considerant que el nostre sistema era representat en l'espai de les fases de $6N$ dimensions, i que la superfície de divisió era definida en un espai reduït de $6N-1$ dimensions. La metodologia més extesa en la teoria variacional de l'estat de transició suposa que podem reduir dràsticament la dimensionalitat del sistema considerant que aquest és prou ben representat en l'espai configuracional de $3N$ dimensions, essent, per tant, $3N-1$ la dimensionalitat de la superfície de divisió.

Per construir les diferents superfícies hem de tenir inicialment un camí de reacció que dugui de reactius a productes passant pel punt sella de la reacció. Històricament aquest camí ha estat el MEP, però com veurem al capítol següent aquesta no és l'única possibilitat. Tot i així, i amb l'ànim de simplificar les explicacions, pel que queda de capítol considerarem aquest camí com a l'escollit per al càlcul. Un cop definit aquest camí podem usar un paràmetre s que descriu el punt sobre el camí de reacció en el qual ens trobem. Aquest paràmetre serà negatiu per a punts de la regió de reactius, positiu per als productes i zero al punt sella de la reacció.

Per a un punt qualsevol sobre el camí de reacció (amb un valor determinat de s) el sistema reactiu vindrà donat per les coordenades $\{q_1(s), q_2(s), \dots, q_{3N-1}(s), z\}$. Si rotem els eixos de coordenades de manera que la coordenada z resti tangent a la corba del MEP en el punt s , podrem definir la superfície de divisió com una hipersuperfície de $3N-1$ dimensions, essent la coordenada perduda la corresponent a z , que haurem fixat a zero. Així definim la superfície divisòria per a un valor determinat de s , però és clar que en tindrem una diferent per cada s diferent. D'aquesta manera, la constant de velocitat definida a l'apartat anterior serà funció d'un paràmetre s , quedant:⁴⁶

$$k_C^{GT}(T,s) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T,s)}{q_C^A(T)} e^{-V_{MEP}(s)/k_B T} \quad (33)$$

per a una reacció unimolecular, o bé

$$k_C^{GT}(T,s) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T,s)}{\Phi_C^R(T) q_C^A(T) q_C^B(T)} e^{-V_{MEP}(s)/k_B T} \quad (34)$$

per a una bimolecular.

La teoria convencional de l'estat de transició (que identificarem amb el símbol ‡) equival a col·locar la superfície de divisió en el punt sella de la reacció, és a dir, a $s=0$. La teoria variacional de l'estat de transició canònica (CVT), en canvi, es basa en trobar el mínim valor de la constant en funció del paràmetre s per a cada temperatura.^x

Així doncs:

$$k_C^{CVT}(T) = k_C^{GT}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k_C^{GT}(T, s) \quad (35)$$

e) Consideracions termodinàmiques a la teoria variacional de l'estat de transició

Si ara considerem el quasiequilibri existent entre reactius i les estructures que constitueixen els estats de transició generalitzats que acabem de definir, podem escriure, per a una reacció unimolecular:

^x Arribats en aquest punt és important notar que el conjunt de sistemes que tenen $z=0$ per al valor de s definit com òptim segons la teoria variacional de l'estat de transició és el que constitueix l'estat de transició. És important, doncs, veure la diferència entre aquesta definició dinàmica dels estats de transició i el caràcter estructural fixe dels punts sella de la reacció.

$$K_C^{GT}(T,s) = \frac{Q_C^{GT}(T,s)}{Q_C^R(T)} e^{-V_{MEP}/k_B T} \quad (36)$$

i quelcom anàleg per a una bimolecular. La constant d'equilibri està relacionada amb la diferència d'energia lliure segons:

$$\Delta G_C^{GT,0}(T,s) = -RT \ln \frac{K_C^{GT}(T,s)}{K^0} \quad (37)$$

on R és la constant dels gasos i K^0 és el valor de la constant d'equilibri avaluada a l'estat estàndar. Comparant les expressions 33, 36 i 37 arribem a l'equació que relaciona la constant de velocitat amb l'energia lliure d'activació:

$$k_C^{GT}(T,s) = \frac{k_B T}{h} K^0 e^{-\Delta G_C^{GT,0}(T,s)/RT} \quad (38)$$

i d'on treiem la important conclusió que *minimitzar la constant de velocitat en funció del paràmetre s equival a maximitzar, en funció del mateix paràmetre, l'energia lliure d'activació*. Donat que l'energia lliure d'activació es desdobra en les seves components entàlpica i entròpica segons l'equació:

$$\Delta G^{GT,0} = \Delta H^{GT,0} - T\Delta S^{GT,0} \quad (39)$$

la teoria variacional de l'estat de transició canònica esdevé una eina important per entendre els factors que regeixen la reactivitat química.

B. Implementació de la teoria variacional de l'estat de transició

La secció anterior d'aquest capítol descrivia la base conceptual i desenvolupava matemàticament la teoria variacional de l'estat de transició, però quan ens proposem realitzar un estudi de la reactivitat d'un sistema químic mitjançant aquesta metodologia es fa necessari plantejar quines són les etapes de càlcul a cobrir. Mostrar i resumir aquest aspecte més tècnic és el que es proposa aquesta secció.

L'expressió final que hem obtingut per a la constant de velocitat generalitzada (veure equacions 33 i 34, per als cas unimolecular i bimolecular, respectivament) inclou una sèrie de factors que és necessari que hom calculi per tal de trobar aquesta constant en funció del paràmetre s . Els primer i segon apartats d'aquesta secció estan dedicats a aquesta tasca. Per una banda veurem com calcular les propietats desitjades a partir de la superfície d'energia potencial del sistema i per altra veurem com, mitjançant la formulació de la termodinàmica estadística, podem utilitzar aquesta informació per construir les funcions de partició necessàries.

La inclusió dels efectes quàntics en la coordenada de reacció és l'objectiu del tercer apartat. El resultat serà la inclusió d'un factor de transmissió per estimar l'efecte túnel en la reacció estudiada.

El principi variacional assegura que la superfície de divisió finalment trobada és la de menor recreuament de totes les construïdes al llarg del camí de reacció, però això no implica que el recreuament hi sigui nul. La inclusió d'un segon factor de transmissió, aquest cop de caire clàssic, a la constant de velocitat permetrà estimar el valor d'aquest recreuament i acostar-nos encara més al valor exacte. El quart apartat de la secció aprofundeix en aquest aspecte.

Finalment, el darrer apartat, més tècnic, està dedicat a la catalogació de les diverses metodologies d'interpolació de les característiques dels diferents estats de transició generalitzats que s'usen habitualment.

a) Superfícies d'energia potencial

Fem ara un parèntesi per presentar de forma clara el procés de confecció de les superfícies de potencial que necessitarem per als nostres càlculs dinàmics. En aquest apartat tornarem la vista altre cop cap a la mecànica quàntica per tal d'establir el concepte de superfície

d'energia potencial amb més precisió.

De la secció anterior es desprèn que el coneixement de les posicions i velocitats inicials d'un sistema permet, mitjançant unes equacions del moviment, conèixer amb tota precisió les posicions i velocitats del sistema a qualsevol instant de temps t . Tanmateix, a la dècada dels anys 20, hom es va adonar que aquesta afirmació no era estrictament correcta. Heisenberg va establir l'anomenat principi d'incertesa, segons el qual no és possible conèixer amb precisió i simultàniament la velocitat i la posició d'una partícula, així com tampoc qualsevol parell de magnituds el producte de les quals tingui dimensions d'energia.⁷⁹ Conseqüentment, cal treballar en el marc de la mecànica quàntica per tal d'incloure aquest principi, sobretot quan es tracta amb partícules que es mouen a gran velocitat i la massa de les quals és molt petita. Les equacions de Hamilton en mecànica clàssica tenen un equivalent a la mecànica quàntica en l'equació d'Schrödinger. L'equació d'Schrödinger independent del temps per a un sistema d' N àtoms es postula, si menyspreem els efectes relativistes, com:⁸⁰

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (40)$$

on Ψ és la funció d'ona total del sistema i depèn de les coordenades electròniques (\mathbf{r}) i nuclears (\mathbf{R}) i \hat{H} és l'operador hamiltonià no relativista, donat per:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (41)$$

tenint que \hat{T}_N i \hat{T}_e són els operadors energia cinètica de nuclis i electrons, respectivament; \hat{V}_{Ne} és l'energia potencial d'atracció nucli-electró i \hat{V}_{ee} i \hat{V}_{NN} són les energies de repulsió electró-electró i nucli-nucli.

i) Aproximació de Born-Oppenheimer

L'equació 40 no pot ésser resolta de forma exacta per a sistemes de cert interès químic, donat que hi ha acoblament entre les coordenades nuclears i les electròniques. L'aproximació de Born-Oppenheimer^{79,81,82} consisteix en separar el moviment dels nuclis del dels electrons, basant-nos en el fet que aquests darrers tenen una massa molt inferior a la dels nuclis i, per tant, el seu

moviment és molt més ràpid. D'aquesta manera el que fem és considerar el sistema com un conjunt d'electrons movent-se en un camp de potencial creat pels nuclis fixos, els petits desplaçaments dels quals no influeixen pràcticament en la funció d'ona electrònica. Segons aquesta aproximació podem descomposar l'equació 40 en:^{79,83}

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el}\Psi_{el,N}(\mathbf{r};\mathbf{R}) &= E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el,N}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \\ U(\mathbf{R}) &= E_{el}+V_{NN} \\ (\hat{T}_N+U)\Gamma_N(\mathbf{R}) &= E \Gamma_N(\mathbf{R})\end{aligned}\tag{42}$$

on $\Psi_{el,N}$ és la funció d'ona electrònica, que depèn en forma paramètrica de les coordenades nuclears, i Γ_N és la funció d'ona nuclear. Cal notar en el conjunt d'equacions 42 que el terme de repulsió nuclear \hat{V}_{NN} és un valor constant per a una determinada configuració nuclear i com a tal només caldrà sumar-lo en qualsevol moment del desenvolupament. La funció $U(\mathbf{R})$ és el que hom anomena **hipersuperfície** (o senzillament superfície, per simplificar la notació) **d'energia potencial** i conté l'energia cinètica dels electrons més l'energia potencial de nuclis i electrons. La darrera equació de 42 donaria el valor total de l'energia E , doncs afegeix el terme cinètic dels nuclis. Des d'aquest punt usarem una notació estandaritzada en els treballs de teoria variacional de l'estat de transició, i anomenarem sempre la superfície d'energia potencial com V , i no com U . Així mateix també tornarem a la notació emprada més amunt i assignarem \mathbf{q} a les coordenades nuclears \mathbf{R} .

Un cop feta aquesta aproximació només cal solucionar l'equació inicial de 42 per a cadascuna de les possibles configuracions nuclears, com a pas previ als càlculs dinàmics. Durant l'evolució d'un procés químic el sistema passa de reactius a productes. Les estructures de reactius i productes corresponen a mínims en la superfície i per anar dels uns als altres caldrà passar per un punt sella. Totes tres estructures esmentades són punts estacionaris sobre la superfície d'energia potencial. De fet hi ha molts camins diferents que duen de reactius a productes, donat que pot haver també molts punts sella diferents. La diferència energètica entre els dos pous indicarà quant més estable és una estructura respecte l'altra (factor termodinàmic), i l'alçada de la barrera que cal superar determinarà en gran part la velocitat de la reacció (factor cinètic).

ii) Localització de punts estacionaris

Si realitzem petits desplaçaments al voltant d'un punt de la superfície d'energia potencial pel conjunt de coordenades \mathbf{q}_0 podem aproximar l'energia potencial amb un desenvolupament en sèrie de Taylor fins el terme quadràtic:

$$V(\mathbf{q}) = V(\mathbf{q}_0) + \mathbf{g}'(\mathbf{q}_0)(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)' \mathbf{H}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) \quad (43)$$

on $\mathbf{g}(\mathbf{q}_0)$ és el vector gradient en el punt esmentat, les coordenades del qual són les derivades parcials de l'energia respecte cadascuna de les $3N$ q_i :

$$g_i = \left\{ \frac{\delta V}{\delta q_i} \right\}_{i=1,3N} \quad (44)$$

i \mathbf{H} és la matriu de derivades segones (també anomenat **hessià** o **matriu hessiana**), que té per coordenades les derivades parcials segones de V respecte les $3N$ variables:

$$H_{ij} = \left\{ \frac{\delta^2 V}{\delta q_i \delta q_j} \right\}_{i,j=1,3N} \quad (45)$$

Reactius, productes i punts sella de la reacció són punts estacionaris de la superfície d'energia potencial, és a dir, punts en els quals la norma del gradient s'anul·la. Si diagonalitzem el hessià en un punt estacionari obtenim $3N - \eta$ (on η és 5 per a un sistema linial i 6 per a la resta) valors propis diferents de zero; els η valors propis iguals a zero corresponen a les rotacions globals i les translacions, les quals no modifiquen l'energia interna del sistema. Si tots els $3N - \eta$ valors propis del hessià són positius, el punt estacionari és un mínim, mentre que si n'hi ha un i només un de negatiu es tracta d'un punt sella (o punt estacionari de primer ordre). Els punts amb un nombre de valors propis negatius n més gran que 1 s'anomenen punts sella d'ordre n .

1) Localització de mínims

El mètode que es segueix per a la localització dels mínims en una superfície d'energia potencial és la minimització de l'energia potencial V respecte les coordenades internes del sistema.⁸⁷ En general, aquests mètodes parteixen d'una geometria inicial \mathbf{q}_0 generant-ne d'altres en que progressivament l'energia vagi disminuint fins arribar al mínim.

L'algorisme proposat per Schlegel⁸⁸ és l'emprat en aquest treball. Segons aquest, a partir de les coordenades, el gradient i el hessià en un punt i , podem trobar les noves coordenades fent:

$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \mathbf{H}_i^{-1} \mathbf{g}_i \quad (46)$$

En cada pas de l'optimització comprovem si els valors propis diferents de zero del hessià ja són tots positius, la qual cosa indicaria que ja hem arribat al mínim del pou. La matriu \mathbf{H}_i és singular en les proximitats del mínim i per això s'usa una matriu lleugerament diferent per tal de poder trobar-ne la inversa (segons l'algorisme de Newton-Raphson)¹⁰⁸. En el cas que el hessià tingui valors propis negatius se'n canvia el signe, per tal de forçar el sistema a baixar en la direcció d'aquests.

II) Localització de punts sella

En aquest cas cerquem punts que siguin mínims en $3N-\eta-1$ direccions i màxims en una. En una superfície tridimensional (dues variables més energia) la seva forma seria anàloga a la d'una collada o, pot ser millor, a una sella de montar (en anglès *saddle point*).^{xi}

El punt sella haurà d'acomplir:

- I. ser un punt estacionari,
- II. el seu hessià ha de tenir un i només un valor propi negatiu,
- III. ha de ser el màxim energètic en un camí continu que uneixi els mínims de reactius i productes de la reacció que estem estudiant, i
- IV. en el cas que més d'un punt es trobés en idèntiques condicions escollirem el de

^{xi} En el present treball es treballa en el marc de la teoria variacional de l'estat de transició, en la qual la definició de l'estat de transició incorpora consideracions dinàmiques. Per tant, és preferible reservar l'etiqueta "estat de transició" pel contexte dinàmic, mentre que quan parlem del punt sella ho farem en un sentit purament topològic.

menor energia.

De la llista anterior de condicions es desprèn que trobar un punt sella no és tan senzill com trobar un mínim de la superfície d'energia potencial, i per solucionar aquest problema s'han proposat un gran nombre d'algorismes de càlcul.^{89,90,91,92,93,94,95,96,97} D'entre tots els mètodes, els més usats són el mètode de la **coordenada de reacció distingida** i el de la **localització directa**.

El mètode de la **coordenada de reacció distingida** (DCP) prové del mètode de relaxació proposat per Empedocles^{98,99} i consisteix en triar un o dos graus de llibertat com variables independents de l'energia potencial, fixant-les i deixant que la resta de les variables adoptin els valors que facin mínima l'energia. Amb això, el que fem és forçar la reacció a tenir lloc. El punt sella cercat serà proper al màxim de la nostra superfície reduïda.

Cal tenir cura escollint les variables, donat que podem arribar a falsos punts sella. Per això: a) cal que siguin variables que variïn de forma monòtona a mida que avança la reacció, i b) cal que la seva variació sigui substancial.

El perill de construir el camí de reacció d'aquesta manera és arribar a una situació d'histèresi, és a dir, que resultin camins de reacció diferents per a la reacció directa i la inversa, que en el cas límit no arribessin a trobar-se. El mètode d'Empedocles dóna una orientació de la geometria del veritable punt sella, i com a tal és un mètode emprat per trobar una estructura prou propera a aquest que sigui un bon punt de partida per una recerca més rigurosa.

Pel que fa a la **localització directa**, parteix de la base que la norma del gradient en un punt estacionari és zero. El mètode minimitza el quadrat de la norma, la qual cosa no garanteix arribar al punt sella de la reacció. Cal disposar d'un hessià molt acurat, essent necessari, en molts casos, calcular-lo analíticament. El mètode utilitzat en la majoria de sistemes presentats en aquest treball va ser el desenvolupat per Schlegel⁸⁸ que, pel fet de requerir que a cada iteració el hessià presenti un sol valor propi negatiu, precisa un punt de partida prou bo per convergir.

En el nostre treball tots els punts sella han estat trobats fent una combinació d'aquests dos mètodes, el de la coordenada de reacció distingida per trobar geometries prou properes al punt sella i el de la localització directa per depurar-les.

iii) Coordenada de reacció intrínseca (IRC) o camí de mínima energia (MEP)

El camí de reacció correspon a la trajectòria ideal que seguiria el sistema reaccionant sobre la hipersuperfície de potencial per anar del pou de reactius al de productes, passant pel punt sella. Sobre una superfície d'energia potencial la reacció pot prendre camins ben diferents. Com escollir-ne un que es pugui emprar per a fer els càlculs dinàmics i que alhora sigui representatiu del que succeeix al sistema? Per respondre aquesta qüestió, Fukui per una banda i Truhlar per una altra, varen introduir el concepte de **coordenada intrínseca de reacció (IRC)**⁵² o, el que és equivalent, el de **camí de mínima energia (MEP)**⁵¹. El camí de mínima energia és el camí de màxim pendent en coordenades isoinercials que duu el sistema des del punt sella de la superfície d'energia potencial fins els pous de reactius i productes.^{48,100,101,102} El nom de coordenada intrínseca de reacció de Fukui s'aplica només al camí construït en el sistema de coordenades cartesianes ponderades. Quant al camí de mínima energia introduït per Truhlar es diferencia del primer per usar coordenades cartesianes escalades. Tots dos tipus de coordenades són coordenades isoinercials, concepte que tot seguit ampliarem.

I) Coordenades isoinercials

Abans de continuar és important definir les coordenades amb les quals treballarem. Per tal de simplificar notacions descriurem els nostres sistemes d' N àtoms en termes d'un tipus particular de coordenades isoinercials, les coordenades cartesianes escalades:

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} R_{i\gamma}; \quad \text{on } i = 1, \dots, N; \quad \gamma = x, y, z; \quad j = 1, \dots, 3N$$

on m_i és la massa de l'àtom i ; μ és l'anomenada massa reduïda^{xiii}, la importància de la qual resideix únicament en les seves unitats de massa, que fan que les coordenades escalades continuïnt tenint dimensions de longitud; i $R_{i\gamma}$ són les coordenades cartesianes per a l'àtom i . Hom pot constatar

^{xiii}Rep aquest nom per que històricament va calcular-se com la massa reduïda dels fragments que s'apropen en una reacció bimolecular, encara que la opció més comunament emprada, tant en reaccions uni- com bimoleculares, és igualar-la a 1.

la motivació per a l'ús de les coordenades cartesianes escalades (el mateix passaria amb altres eleccions de coordenades isoinercials, com per exemple les coordenades ponderades,⁵² definides de forma idèntica però mancant el terme μ) considerant el terme d'energia cinètica del moviment nuclear. Aquest terme vindria donat, en coordenades cartesianes, per:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \sum_{\gamma} \left(\frac{dR_{i\gamma}}{dt} \right)^2 \quad (48)$$

mentre que en coordenades isoinercials escalades seria:

$$T = \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 \quad (49)$$

la qual cosa implica que la mateixa massa μ està associada amb el moviment en qualsevol direcció (d'aquí la denominació isoinercial). És a dir, que el moviment del sistema d' N àtoms sobre la superfície d'energia potencial $V(\{R_{i\gamma}\})$ és equivalent al moviment d'una partícula de massa μ en $3N$ dimensions governada per la superfície d'energia potencial $V(\{q_i\})$. Així reduïm el problema de N partícules en 3 dimensions a un problema d'una sola partícula en $3N$ dimensions.

II) Construcció del camí de mínima energia

Un cop definides quines són les coordenades en funció de les quals calcularem el camí de reacció, es tracta de trobar la trajectòria que el constituirà.^{48,100,101,103,104}

Matemàticament, la construcció del camí de mínima energia passa per la solució de l'equació diferencial següent:

$$\frac{dq}{ds} = -\frac{\nabla V}{\|\nabla V\|} \quad (50)$$

on ∇ és l'operador gradient en coordenades escalades, V és la funció d'energia potencial Born-Oppenheimer del sistema, \mathbf{q} és un vector $3N$ dimensional que té per components les coordenades

cartesianes escalades dels N nuclis i s és la longitud de camí del MEP, definida com:

$$ds = \left(\sum_{i=1}^{3N} dq_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

i que pren valor zero en el punt sella, negatiu a la regió de reactius i positiu a la zona de productes, com ja havíem avançat a la pàgina 30.

De l'equació 50 es desprèn que el camí de reacció és una trajectòria tangent en tot punt al gradient de la superfície d'energia potencial. Llavors, la manera més simple de determinar el MEP passa per iniciar el càlcul al punt sella de la reacció i fer petits desplaçaments seguint en tot moment la direcció del gradient en el sentit dels reactius primer i dels productes després. La resolució de l'equació 50 requereix un mètode numèric, l'elecció del qual depèn de la precisió requerida. En el cas de càlculs dinàmics semiclàssics com els que es realitzen en el present treball, fins ara estava establert que era precís filar molt prim per tal d'eliminar al màxim les fonts d'error.¹⁰⁵ En el proper capítol mostrarem que això no és del tot cert, i que amb mètodes més ràpids però menys precisos podem arribar a obtenir resultats de qualitat similar o fins i tot superior als obtinguts amb mètodes de gran exactitud per al càlcul del MEP. Els mètodes de construcció del MEP emprats en aquest treball han estat el de **Runge-Kutta de quart ordre**^{16,106,107,108} i el de les coordenades internes ponderades de **Gonzalez i Schlegel**.¹⁰⁹

Un problema inherent a qualsevol mètode és el d'escollir un pas δs adequat. Si és massa gran pot passar que es donguin desviaments del camí significatius. D'altra banda, però, el pas no pot ser reduït indefinidament donat el gran cost computacional que això suposaria.

En el moment de començar el càlcul del MEP, usualment hom parteix del punt sella de la reacció. Per definició en aquest punt el gradient és zero, amb la qual cosa el primer pas del camí de reacció ha de ser definit d'una altra manera a la descrita. El mètode més senzill és suposar un comportament harmònic, de tal manera que el descens d'energia potencial δV per a un determinat pas δs esdevé:¹⁶

$$\delta V = \frac{1}{2} |\lambda_{im}| (\delta s)^2 \quad (52)$$

on λ_{im} és el valor propi negatiu del hessià en el punt sella. Fixant un δV dessitjat (prou petit) i conegut λ_{im} , podem obtenir el valor del desplaçament a realitzar en la direcció del vector propi associat a λ_{im} (molts cops anomenat vector de transició). Un cop fet aquest desplaçament inicial el vector gradient ja no és zero i pot iniciar-se el seguiment amb els mètodes descrits més amunt.

iv) *Projecció de les freqüències*

Fins ara hem descrit com es poden calcular i caracteritzar (segons el nombre de valors propis negatius del hessià) els punts estacionaris d'una superfície d'energia potencial i com es construeix el camí de reacció per a la mateixa. Sabem calcular geometries, energies i freqüències del sistema en aquells punts estacionaris, geometries i energies al llarg del camí de reacció. Si recordem que l'energia al voltant d'un punt qualsevol de la superfície d'energia potencial es pot descriure usant un desenvolupament en sèrie de Taylor com el de l'equació 43, l'única informació que manca per completar el "dibuix" de la regió de la superfície d'energia potencial al voltant del MEP és realitzar una anàlisi de modes normals també en cadascun dels punts obtinguts en construir aquest MEP. Així, si hom té un punt \mathbf{q}_0 $3N$ -dimensional sobre el camí de reacció, l'esmentada equació 43 donarà l'energia al voltant del punt. Per desplaçaments $\mathbf{q}-\mathbf{q}_0$ ortogonals en l'espai de $3N$ dimensions al vector gradient, el terme lineal de l'equació 43 és absent, i el potencial és, doncs, quadràtic en els seus desplaçaments a distàncies curtes. Per tal de definir els modes normals per a les vibracions ortogonals al camí de reacció, però, també és necessari forçar el desplaçament a ser ortogonal als η vectors de $3N$ dimensions que corresponen a les rotacions i translacions infinitessimals del sistema complet d' N àtoms (η està definida a la pàgina 36). A cada punt \mathbf{q}_0 sobre el camí de reacció hom defineix modes normals de vibració diagonalitzant l'anomenada *matriu hessiana projectada* H^P , que es defineix com:⁴⁸

$$H^P = (1-P)'H(1-P) \quad (53)$$

on \mathbf{H} és el hessià de dimensió $3N \times 3N$ definit a l'equació 45 i \mathbf{P} és el projector, també de dimensió

$3N \times 3N$, amb elements definits segons:

$$P_{ij} = \sum_{k=3N-\eta}^{3N} L_{i,k} L_{j,k} \quad (54)$$

on $\{L_{i,k}\}$, amb $i,j=1,\dots,3N$ i $k=3N-\eta,\dots,3N-1$, són els η vectors unitaris de $3N$ dimensions que corresponen a rotacions i translacions infinitessimals del sistema global i $L_{i,3N}$ són les components del vector unitari que apunta en la direcció del camí de reacció. La matriu \mathbf{H}^P resultant tindrà set valors propis iguals a zero, que correspondran a les rotacions globals, les translacions i el moviment al llarg de la coordenada de reacció. Així mateix hi haurà $3N-\eta-1$ valors propis diferents de zero, $\{\lambda_m\}$, que permetran calcular les freqüències corresponents a les vibracions ortogonals al camí de reacció (descrites pels modes normals de vibració, $\{Q_m\}$, amb $m=1,\dots,3N-\eta-1$) segons:

$$\omega_m(s) = [\lambda_m(s)/\mu]^{1/2} \quad (55)$$

Finalment, per a cada valor de la coordenada de reacció s , la superfície d'energia potencial al voltant del punt en que ens trobem serà:

$$V(s, Q_1, \dots, Q_{3N-\eta-1}) = V_0(s) + \sum_{m=1}^{3N-\eta-1} \frac{1}{2} \omega_m(s)^2 Q_m^2 \quad (56)$$

en termes dels $3N-\eta-1$ modes normals de vibració $\{Q_m\}$ i s . Podem visualitzar tota aquesta informació a la figura 2, on es mostra una superfície de 2 dimensions "tallada" per una superfície d'una dimensió, la que representaria l'estat de transició generalitzat.

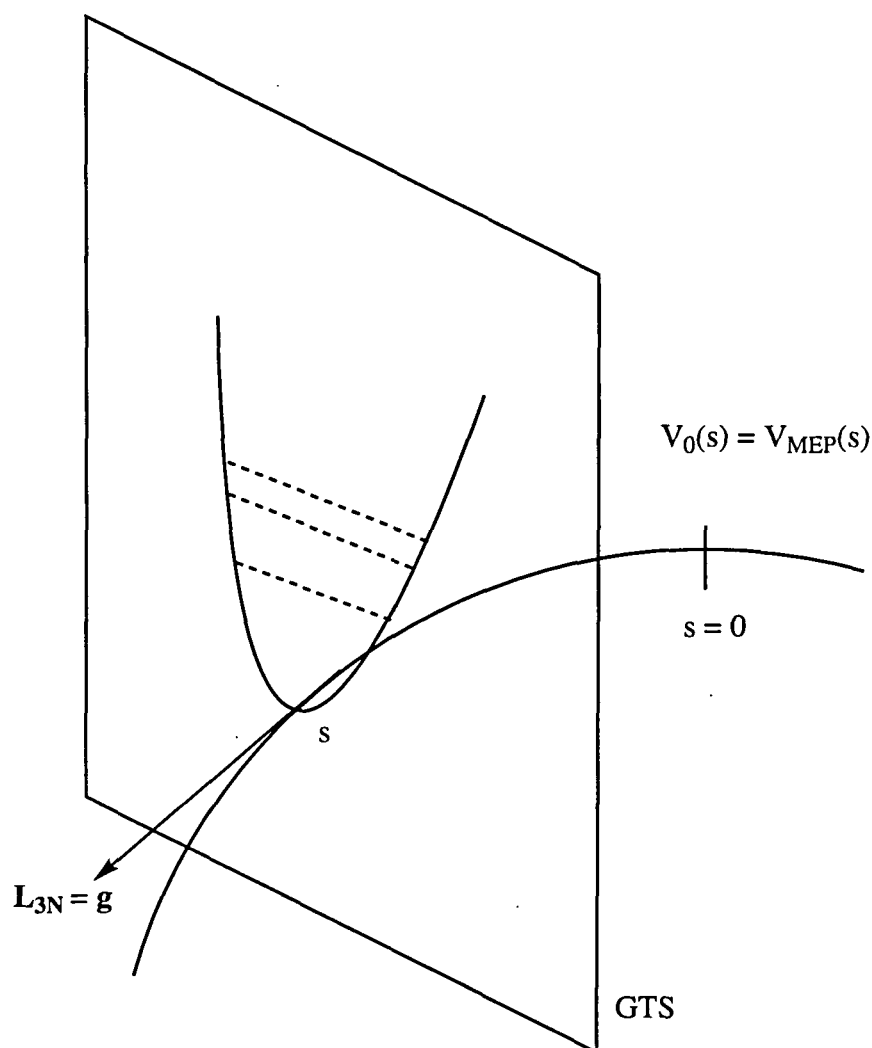


Figura 2. Hipersuperfície de divisió. Representació esquemàtica de la superfície de potencial i dels estats de transició generalitzats

b) Efectes quàntics en els graus de llibertat lligats

Arribats en aquest punt, tenim tot un conjunt d'informació sobre la superfície de potencial que podem utilitzar per al càlcul pràctic de les equacions 33 i 34. En aquelles equacions les funcions de partició eren clàssiques $[Q_c^{GT}(T,s)]$, així com tot el desenvolupament que ens havia fet arribar a elles. Això no obstant, el món microscòpic no és satisfactòriament descrit per la mecànica clàssica, com apuntàvem a la pàgina 5, i cal que incloquem d'alguna manera els efectes quàntics. Respecte aquesta inclusió de la quantització cal matisar diversos punts:²⁹

- I. Caldrà que sigui feta en dues etapes. Inicialment per als graus de llibertat lligats que han estat separats de la coordenada de reacció, i més endavant per a la pròpia coordenada de reacció. Aquest apartat tractarà la introducció de la quantització en els primers, i més endavant tractarem la incorporació dels efectes quàntics a la coordenada de reacció.
- II. La constant de velocitat clàssica obtinguda per la teoria de l'estat de transició era un límit superior de la constant clàssica exacta, donat el problema del recreuament. La constant de velocitat quantitzada, rigurosament, no representa aquest límit superior, i l'aplicació del principi variacional pot ser discutible.¹³⁷ Això no obstant, la inclusió dels efectes quàntics a la teoria variacional de l'estat de transició ha donat resultats que han mostrat una gran fiabilitat quan han estat comparats amb càlculs quàntics més acurats.²⁶

Incloure efectes quàntics en els $3N-\eta-1$ graus de llibertat lligats al llarg de la coordenada de reacció suposa construir les funcions de partició per aquests graus usant l'equació 10 de la mecànica estadística quàntica [obtenint $q^{GT}(T,s)$] en comptes de solucionar les integrals exteses a tot l'espai de les fases que propugnava la formulació clàssica original (equació 27). Previ a qualsevol càlcul, en tots els sistemes que hem estudiat hem usat les següents aproximacions:⁴⁶

- I. Considerem separables les diferents contribucions a la funció de partició global (electrònica, vibracional i rotacional; recordem que la translacional ha estat eliminada en les reaccions unimoleculares i inclosa en forma de funció de partició pel moviment relatiu a les bimoleculares). Segons això:

$$q^{GT}(T,s) = q_{el}^{GT}(T,s) q_{vib}^{GT}(T,s) q_{rot}^{GT}(T,s) \quad (57)$$

on les funcions de partició rotacional i vibracional es refereixen a l'estat electrònic fonamental.

- II. Considerem la rotació clàssicament i que la vibració té un comportament harmònic.

Finalment obtenim les funcions de partició següents per als estats de transició generalitzats (en el cas de treballar amb punts estacionaris obtindríem equacions totalment anàlogues, només variant la funció de partició vibracional, que en aquest cas s'extendria des de $m=1$ fins $3N-\eta$):^{7,29}

1. ELECTRÒNICA

$$Q_{el}^{GT}(T,s) = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{GT}(s) e^{-\beta[\epsilon_{el}^{GT}(\alpha,s) - V_{MEP}(s)]} \quad (58)$$

on α són els diferents estats electrònics amb energia $\epsilon_{el}^{GT}(\alpha,s)$ i on $d_{\alpha}^{GT}(s)$ és la degeneració de cada estat. A la pràctica, però, sempre suposem que aquesta funció de partició és independent del paràmetre s .

2. VIBRACIONAL

$$Q_{vib}^{GT}(T,s) = \prod_{m=1}^{3N-\eta-1} Q_{vib,m}^{GT}(T,s) = \prod_{m=1}^{3N-\eta-1} \left\{ \sum_{n_m} e^{-\beta[\epsilon_{vib,m}^{GT}(n_m,s)]} \right\} \quad (59)$$

on l'aproximació harmònica ha permès descomposar la funció de partició global en producte de funcions de partició per cada mode normal m . A l'equació apareix, per cada mode, l'energia ($\epsilon_{vib,m}^{GT}$) de cada nivell energètic n_m , que és relacionada amb la freqüència de vibració d'aquest mode ω_m segons l'equació:

$$\epsilon_{vib,m}^{GT}(n_m,s) = \frac{h}{2\pi} \left(n_m + \frac{1}{2} \right) \omega_m(s) \quad (60)$$

Encara que estrictament no és correcte considerar en aquest cas tots els possibles nivells vibracionals (donat que l'energia dels més alts sobrepassa el llindar de dissociació), la contribució d'estats energètics elevats a la funció de partició serà pràcticament nul·la, i per tant podem aproximar el sumatori com una sèrie infinita, la qual es pot resoldre analíticament com:

$$Q_{vib,m}^{GT}(T,s) = \frac{e^{-\frac{\hbar\beta\omega_m(s)}{2}}}{1 - e^{-\hbar\beta\omega_m(s)}} \quad (61)$$

amb les freqüències calculades seguint l'equació 55.

En el cas de tractar amb una rotació interna, podem cometre un gran error en considerar que el mode normal associat a aquest moviment es comporta harmònicament i hem de considerar-lo millor com una rotació impedita (*hindered rotor*). Una manera de calcular la funció de partició

associada a aquest mode normal és avaluar-la segons:

$$Q_m^{hin} = Q_m^{har} \tanh(Q_m^{fr} u_m) \quad (62)$$

on Q_m^{har} i Q_m^{fr} són les funcions de partició harmònica i del rotor lliure i u_m és una freqüència reduïda donada per:¹³⁸

$$u_m = \frac{\hbar\omega_m}{k_B T} \quad (63)$$

L'energia de la barrera interna de rotació es calcula emprant el moment d'inèrcia reduït de la rotació interna.¹³⁸ Altres mètodes més avançats han estat proposats recentment,¹³⁹ però en els nostres càlculs només hem emprat la formulació original de la referència 138.

3. ROTACIONAL

Per a un estat de transició generalitzat linial:

$$Q_{rot}^{GT}(T,s) = \frac{8\pi^2 k_B T I(s)}{\sigma_r h^2} \quad (64)$$

on $I(s)$ és el moment d'inèrcia en coordenades cartesianes escalades. Per a un cas general de sistema no linial:

$$Q_{rot}^{GT}(T,s) = \frac{1}{\sigma_r} \left[\left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^3 \pi I_A(s) I_B(s) I_C(s) \right]^{1/2} \quad (65)$$

on apareix el producte dels tres moments d'inèrcia principals. A les dues equacions 64 i 65 hem inclòs l'anomenat nombre de simetria σ_r , que és el nombre de formes de rotar la molècula de manera que trobem configuracions idèntiques. En la implementació usada al llarg d'aquest treball, els nombres de simetria de totes les funcions de partició rotacionals que apareixen a les equacions de la teoria variacional de l'estat de transició són englobats en un sol nombre de simetria total σ , que es col·loca multiplicant la constant de velocitat i que és introduït per tenir en compte el nombre

de camins de reacció equivalents que poden originar la reacció estudiada.³⁵ Multiplicar per aquest factor la constant de velocitat suposa, òbviament, no introduir σ_r en el càlcul de les funcions de partició rotacionals.

i) Freqüències en coordenades curvilínies

Les freqüències usades per al càlcul de les funcions de partició en els estats de transició generalitzats acostumen a ser les freqüències harmòniques obtingudes de la projecció del hessià en **coordenades cartesianes**, com hem descrit més amunt. Aquestes coordenades cartesianes tenen l'avantatge de ser totalment generals i de fàcil implementació matemàtica.¹³⁴ Això no obstant, si considerem un cas com el de la figura 3, en la qual es representa la descripció d'una freqüència de "plegament" (o *bending*) segons dos tipus diferents de coordenades, ens adonem que l'elecció de coordenades cartesianes no és sempre la més adequada.¹⁰² Efectivament, les coordenades cartesianes provoquen un canvi en la geometria global de la molècula que no és només relacionada amb la deformació que la pròpia natura de la freqüència estudiada provocaria, sino que fa aparèixer acoblaments importants amb altres modes normals (concretament, en l'exemple de la figura 3, és clar que les coordenades cartesianes provoquen un allargament de les distàncies A-B i B-C, produint d'aquesta manera acoblament entre els modes normals de *bending* i d'*stretching*).

A la mateixa figura 3, però, hom pot constatar que podem definir un tipus diferent de coordenades per descriure els moviments de vibració al llarg de la reacció. Així, l'ús de **coordenades internes o curvilínies** (anomenades així per no ser una combinació linial de les coordenades cartesianes) permet una descripció més física del moviment de vibració estudiat. En la descripció de la hipersuperfície de divisió això equivaldria a definir-la de formes diferents. Malgrat aquest fet, la seva implementació en els càlculs de les freqüències de vibració en els estats de transició generalitzats planteja problemes matemàtics que fins fa molt poc no han estat del tot solucionats.^{135,136} Donat que l'ús d'aquest tipus de coordenades en el nostre treball ha estat molt puntual i els beneficis obtinguts molt poc significatius, el lector està referit a aquestes dues darreres cites per a una descripció detallada de la metodologia emprada en aquest tipus de càlcul.

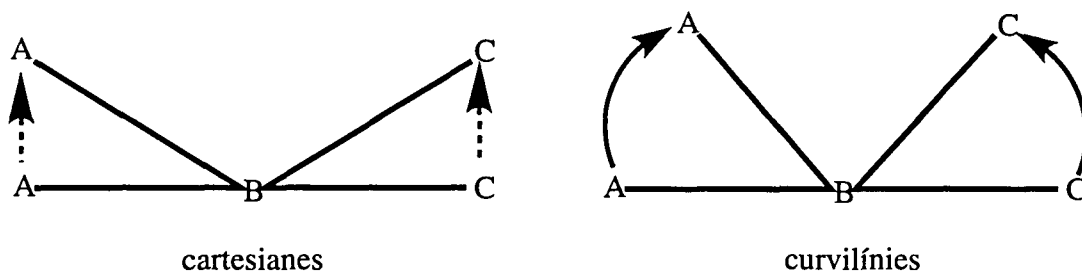


Figura 3. Coordenades cartesianes vs coordenades internes. L'elecció de les coordenades cartesianes provoca acoblament entre el mode normal de plegament i el de tensió

c) Efectes quàntics en la coordenada de reacció

La constant de velocitat obtinguda en introduir la quantització en la funció de partició vibracional, en la manera que hem descrit a l'apartat anterior, proporciona constants de velocitat que hom pot anomenar "híbrides".²⁹ La raó és que tots els graus de llibertat ortogonals a la coordenada de reacció són tractats quànticament, mentre que l'esmentada coordenada es considera encara clàssica. Per tal d'incloure els efectes quàntics en aquesta coordenada caldrà multiplicar-la per un factor de transmissió en la forma:

$$k^{CVTT} = \kappa^{CVTT}(T) k^{CVT}(T) \quad (66)$$

on CVT es refereix a teoria variacional de l'estat de transició canònica i T és acrònim de túnel. Hi ha diverses aproximacions semiclàssiques per calcular aquest coeficient de transmissió quàntic. En aquest apartat desenvoluparem només els mètodes emprats en aquest treball. L'elecció entre els diferents factors de transmissió semiclàssics per la seva utilització en sistemes químics determinats depèn del grau de corbatura de la superfície de potencial tractada. Hom defineix en aquest contexte la corbatura del camí de reacció com l'angle entre els vectors gradient de la regió de reactius i la regió de productes. Cal no confondre el concepte de corbatura del camí de reacció amb el de corbatura en un punt del camí de reacció. La darrera és una magnitud que es calcula segons:

$$\kappa(s) = \left\{ \sum_{m=1}^{3N-\eta-1} [B_{mF}(s)]^2 \right\}^2 \quad (67)$$

les components de la qual són els acoblaments entre els diferents modes normals m i el gradient normalitzat a cada valor de la coordenada de reacció:

$$B_{mF}(s) = -[\text{signe}(s)] \sum_{i=1}^{3N} \frac{dv_i(s)}{ds} L_i^{GT}(s) \quad (68)$$

i) Coeficient de transmissió per túnel de Wigner

És l'aproximació semiclàssica més senzilla a l'estimació de l'efecte túnel. Només és necessària informació sobre la freqüència imaginària del punt sella de la reacció, i per tant només seria estrictament correcta la seva aplicació en el marc de la teoria convencional de l'estat de transició. L'equació que determina aquest coeficient és:

$$\kappa^{\ddagger/W}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{\hbar\omega_{im}}{2\pi k_B T} \right|^2 \quad (69)$$

on ω_{im} és la pulsació corresponent a la freqüència imaginària en el punt sella de la reacció. Aquesta aproximació només és vàlida si les contribucions al túnel provenen únicament de la regió del punt sella, on no hi ha grans variacions amb s dels graus de llibertat ortogonals al camí de reacció, a més de poder-s'hi descriure el camí de reacció mitjançant una paràbola invertida i on l'existència de corbatura del camí és negligible. Així doncs és clar que l'ús de la correcció de Wigner només és vàlid a altes temperatures, on el seu valor s'aproxima a 1.

ii) Camins de reacció amb corbatura zero

En aquest cas suposem que la correcció per efecte túnel ve dominada pel moviment al llarg de la coordenada de reacció. Suposarem que el potencial que governa el nostre sistema té un comportament adiabàtic, és a dir, que els graus de llibertat lligats es mantenen en el mateix estat quàntic al llarg de tot el camí de reacció.^{118,119,120,121} Segons l'aproximació de Born-Oppenheimer, el sistema és al llarg del camí en el mateix estat electrònic, i quant a la rotació, l'energia en el seu estat fonamental és zero. Així doncs, només els modes normals de vibració tindran algun efecte sobre el potencial. Així definim el potencial adiabàtic, sempre dins el marc de l'aproximació harmònica, en l'estat fonamental com:

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{m=1}^{3N-\eta-1} \omega_m(s) = V_{MEP}(s) + ZPE(s) \quad (70)$$

i constituirà el potencial efectiu per al túnel en la nostra aproximació. L'expressió que determinarà el valor del coeficient de transmissió serà la raó entre la probabilitat de transmissió quàntica $P(E)$ i la probabilitat de transmissió clàssica $P_C(E)$, ambdues promitjades per una distribució de Boltzmann.^{29,51,122}

$$\begin{aligned} \kappa^{CVT/ZCT} &= \frac{\int_0^{\infty} P^{ZCT}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^{\infty} P_C(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} = \frac{\int_0^{\infty} P^{ZCT}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^{\infty} H[E - V^{AG}(T)] e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} = \\ &= \frac{\int_0^{\infty} P^{ZCT}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_{V^{AG}}^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} \end{aligned} \quad (71)$$

on $H(x)$ és la funció etapa de Heaviside, que val 1 per valors positius de x , zero pels negatius i 1/2 per a $x=0$;⁷⁹ i $V^{AG}(T)$ és el valor del màxim de la corba adiabàtica $V_a^G(s)$ per a la temperatura T . A l'equació 71 hem afegit el superíndex ZCT per denotar que estem calculant particularment el factor de transmissió per a sistemes amb camins de reacció que presenten corbatura zero (o molt petita). En aquest cas, el càlcul de la probabilitat de transmissió quàntica per a un valor energètic menor que el màxim de la corba adiabàtica V^{AG} , vindria donat per l'expressió:²⁹

$$P^{ZCT}(E) = \frac{1}{1 + e^{[2\theta(E)]}} \quad (72)$$

on $\theta(E)$ és el que hom anomena integral d'acció imaginària, que ve donada per:

$$\theta(E) = \frac{2\pi}{h} \int_{s_<}^{s_>} \sqrt{2\mu[V_a^G(s) - E]} ds \quad (73)$$

L'arrel de l'equació 73 és el mòdul del moment lineal p_s per energies cinètiques inferiors a la barrera.

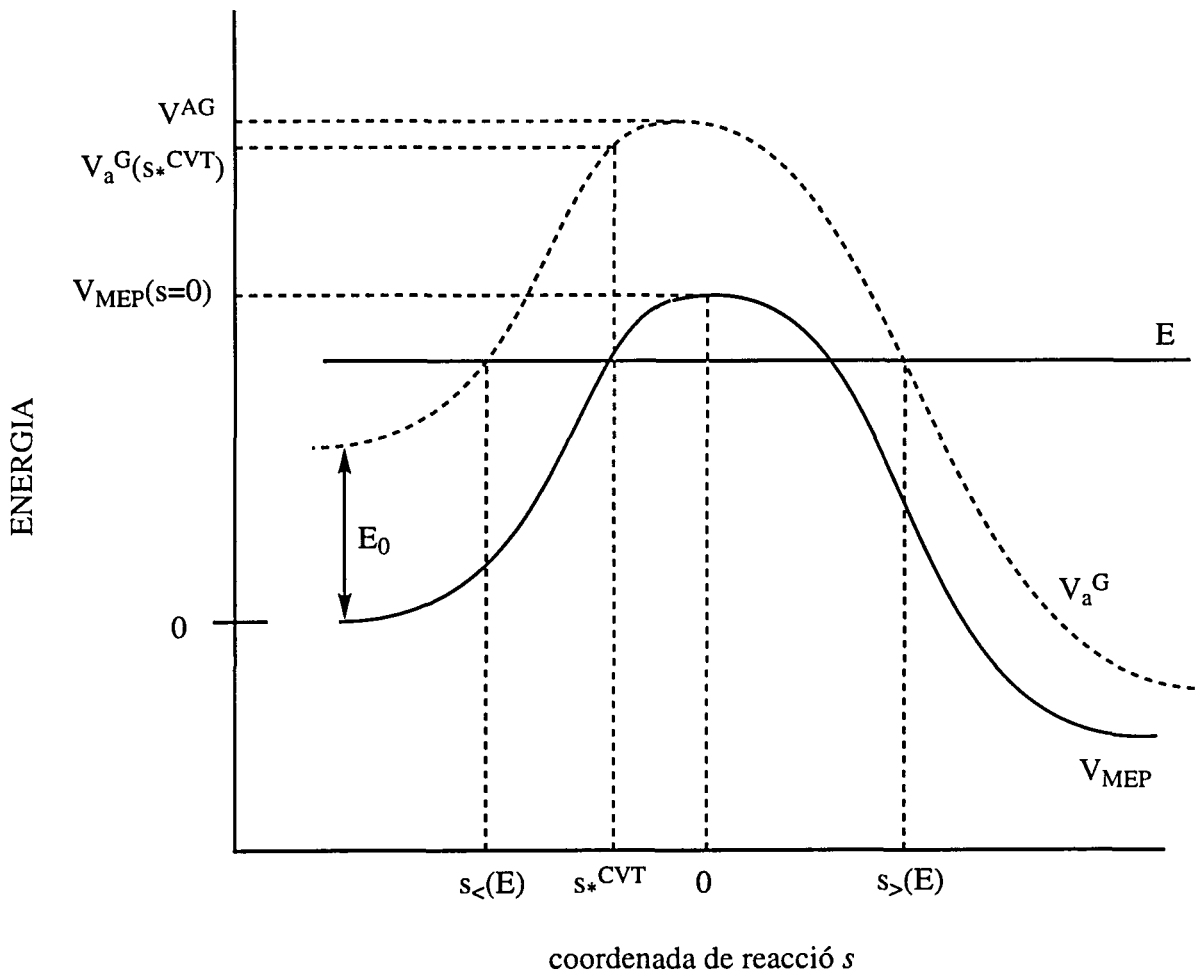


Figura 4. Efecte túnel; descripció dels paràmetres per als càlculs.

Finalment, si considerem les diferents regions descrites a la figura 4 cal que definim la funció $P(E)$ en forma contínua segons:

$$P^{ZCT}(E) = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}}, & E_0 \leq E \leq V^{AG} \\ 1 - P^{ZCT}(2V^{AG} - E), & V^{AG} \leq E \leq 2V^{AG} - E_0 \\ 1, & 2V^{AG} - E_0 < E \end{cases} \quad (74)$$

on E_0 seria el valor energètic des del qual comencem a calcular la probabilitat $P(E)$, i que el present desenvolupament de la teoria variacional de l'estat de transició considera sempre com el màxim valor entre V_a^G de reactius i de productes (veure la figura 4).

iii) Camins de reacció amb corbatura petita

En el cas que hem considerat, on no hi ha corbatura del camí de reacció, avaluar la integral de l'equació 73 tal i com ha estat formulada (la qual cosa equivaldria a seguir el camí de reacció) seria prou correcte, donada la inexistència de forces centrífugues que fessin sortir el sistema del camí de reacció. En canvi, en el cas que aparegui certa corbatura el camí de túnel no segueix el camí de reacció, fent una mena de dreuera en el seu pas a productes. És el que en anglès s'anomena *corner cutting*. Aquest efecte va ser inicialment introduït per Marcus i Coltrin,¹²³ evidenciant que en la zona d'energies menors que l'energia llianda^{AG}V l'energia cinètica és negativa, portant a un efecte centrífug negatiu i escurçant el camí de túnel respecte el ZCT (el qual, recordem-ho, seguiria el camí de reacció). El mètode de Marcus-Coltrin estava dissenyat per a un sistema en el qual només un grau de llibertat ortogonal al camí de reacció presentés acoblament amb la coordenada de reacció. Per tal d'incloure l'efecte de l'acoblament amb altres graus de llibertat, Skodje *et al.* varen desenvolupar un mètode més general, anomenat coeficient de transmissió per túnel en sistemes de corbatura baixa (SCT).^{124,125,126} En aquest mètode, la integral de l'equació 73 es transforma en:

$$\theta(E) = \frac{2\pi}{h} \int_{s_<}^{s_>} \sqrt{2\mu_{eff}[V_a^G(s) - E]} ds \quad (75)$$

on tot l'efecte de la corbatura queda inclòs en el terme μ_{eff} , el qual pot avaluar-se segons:

$$\mu_{eff}^{SCT}(s) = \mu \prod_{m=1}^{3N-\eta-1} \min \left\{ e^{-2a_m(s) - [a_m(s)]^2 + \left[\frac{dt_m(s)}{ds}\right]^2}, 1 \right\} \quad (76)$$

on

$$a_m(s) = |B_{mF}(s) t_m(s)|$$

essent:

- I. $B_{mF}(s)$: components de la corbatura del camí de reacció $\kappa(s)$, definits segons l'equació 68.
- II. $t_m(s)$: valor de la coordenada escalada normal de vibració $Q_m(s)$ en els punts de retorn de l'energia de punt zero del mode m a la part còncava del MEP (donats per $\pm[h/2\pi\mu\omega_m(s)]^{1/2}$).

Els components de la corbatura no poden ser avaluats en el punt sella de la reacció, degut a que en aquell punt el gradient és zero, i en aquest cas $\mu_{eff}(s=0)$ es calcula com el valor mitjà entre les μ_{eff} dels dos punts adjacents al punt sella de la reacció.

iv) Camins de reacció amb corbatura gran

Per sistemes en els quals la corbatura del camí de reacció sigui gran, cap de les metodologies precedents permet una avaluació acurada del coeficient de transmissió. Imaginem que en una reacció genèrica $AX + B \rightarrow A + XB$, els reactius evolucionen des de $s=-\infty$ cap als punts de retorn clàssics sobre la corba adiabàtica d'energia potencial i aleshores retornen cap a la situació inicial. El coeficient de túnel s'obté a partir del producte de la probabilitat d'arribada al punt de retorn per la probabilitat de travessar la barrera via efecte túnel un cop assolit aquell punt.^{19,127}

d) Teoria de l'estat de transició microcanònica

El col·lectiu en el marc del qual hem calculat fins ara totes les funcions de partició que eren necessàries per trobar la constant de velocitat era el canònic. Si treballem en el col·lectiu microcanònic s'obté la constant de velocitat específica per a cada valor energètic, $k(E)$, i la

constant de velocitat en funció de la temperatura serà un promig Boltzmann de les $k(E)$.³¹ En determinats sistemes (reaccions unimoleculars) pot ser interessant o fins i tot imprescindible (un exemple entre molts seria a la referència 77) el càlcul de constants de velocitat específiques no només per a cada valor de l'energia sino també per a cada valor del moment angular total J . L'expressió per al càlcul d'aquesta constant de velocitat ve donada per la teoria RRKM variacional:¹¹⁷

$$k_{EJ}(s) = \frac{N^{GT}(E,J,s)}{h\rho(E,J)} \quad (78)$$

on $N^{GT}(E,J,s)$ és el nombre d'estats quàntics accessibles en l'estat de transició generalitzat; h és la constant de Planck i $\rho(E,J)$ és la densitat d'estats a la regió de reactius. Per la discussió que realitzem en aquest treball considerarem només el cas restringit en el qual el nombre d'estats a l'estat de transició i la densitat d'estats a reactius no depenen del moment angular total. Així aproximarem $N^{GT}(E,J,s)$ per $N_{vr}^{GT}(E,s)$, amb el sufix *vr* per denotar que és suma dels estats roto-vibracionals. Aquest concepte de "comptar" el nombre d'estats en l'estat de transició generalitzat d'una reacció unimolecular és fàcilment extrapolable a qualsevol altre tipus de reacció. Si ara fem un promig Boltzmann d'aquestes constants de velocitat específiques per a cada valor de l'energia E obtenim una nova expressió per a la constant de velocitat en funció de la temperatura (tant per reaccions unimoleculars com bimoleculars) amb la forma:

$$k^{\mu VT}(T) = \min_s k^{GT}(T,s) = \min_s \left[\frac{\sigma Q_{el}^{GT}(T,s)}{h\Phi^R(T)} \int_0^\infty N_{vr}^{GT}(E,s) e^{-\frac{E}{RT}} dE \right] \quad (79)$$

on ja hem inclòs el paràmetre σ , el qual, com esmentàvem a la pàgina 47, engloba els nombres de simetria de reactius i punt sella.

e) Correccions clàssiques pel recreuament

L'acompliment o no de la hipòtesi fonamental és un dels problemes de fons de la teoria de l'estat de transició. Existeixen tota una sèrie de mètodes per corregir el possible efecte del recreuament a la constant de velocitat. La forma d'aquesta correcció és la d'un nou factor de

transmissió, aquest cop de caire clàssic, quedant la nova constant com:²⁹

$$k(T) = \kappa_c(T) k^{CVT \rightarrow \mu VT}(T) \quad (80)$$

on suposem que la constant de partida que tenim tant pot haver estat obtinguda utilitzant les equacions 33 ò 34 com l'equació 79.

Dins de les situacions per a les quals aquests coeficients de transmissió són d'utilitat podem distingir dos casos ben diferenciats:

- I. Coeficients de transmissió que donen idea del recreuament existent per a una superfície de divisió donada. Aquests coeficients es basen generalment en el càlcul de trajectòries a la regió de la superfície de divisió, fent un comptatge de les reactives i de les no reactives.
- II. La presència de diversos màxims propers energèticament al llarg del camí de reacció possibilita l'existència de més recreuament sobre la superfície de divisió. Per tenir en compte aquesta possibilitat es pot incloure un segon tipus de coeficient de transmissió.

En aquest treball s'ha utilitzat el segon tipus de coeficient de transmissió pel recreuament, i és el que tot seguit exposarem amb cert detall.

i) Coeficient de transmissió del model estadístic unificat

Aquest model va ser inicialment proposat per Miller⁴¹ i més tard modificat i aplicat per altres autors (veure una petita revisió a la referència 29). Està basat en l'anàlisi de bifurcacions de Hirschfelder-Wigner⁴³ per a un col·lectiu microcanònic. Si estem considerant un esquema com el de la figura 5, podem pensar que una trajectòria que arribi a la superfície S_1 tindrà certa probabilitat de creuar-la o bé de "rebotar". De la mateixa manera, una trajectòria que arribés a la superfície S_x podria creuar-la o bé rebotar cap a la superfície S_1 , on la trajectòria tornaria a "haver de decidir" entre creuar i rebotar.⁴¹ Si portem aquesta successió de probabilitats de creuament o de rebot fins al límit s'arriba a la conclusió que el nombre d'estats rotovibracionals accessibles en l'estat de transició que apareixen a l'expressió 79 ha de ser corregit segons:

$$N_{vr}^{US}(E) = N_{vr}^{\mu VT}(E) R^{US}(E) \quad (81)$$

on $R^{US}(E)$ és un factor de correcció que inclou l'efecte de les altres superfícies de divisió de la figura 5:

$$R^{US}(E) = \frac{1}{1 + \frac{N_{vr}^{\mu VT}(E)}{N_{vr}^{S_1}(E)} - \frac{N_{vr}^{\mu VT}(E)}{N_{vr}^{S_x}(E)}} \quad (82)$$

on $N_{vr}^{\mu VT}(E)$ és el nombre d'estats roto-vibracionals a la superfície de divisió S_2 i els altres $N_{vr}^X(E)$ estan referits al nombre d'estats roto-vibracionals a les superfícies S_1 i S_x .

Introduint aquest efecte, l'equació 79 es transforma en:

$$k^{US}(T,s) = \frac{\sigma Q_{el}^{GT}(T,s)}{h\Phi^R(T)} \int_0^{\infty} N_{vr}^{US}(E) e^{-\frac{E}{RT}} dE \quad (83)$$

Anàlogament al cas microcanònic, també podem trobar una expressió de la constant de velocitat corregida per al cas de treballar en el col·lectiu canònic. Aquesta metodologia ha estat formulada i implementada pel grup de Truhlar.^{29,42,44,116} L'esquema III del tercer treball del capítol d'articles presenta el perfil d'energia lliure a dues temperatures diferents per a una reacció de transferència protònica en fase gas. Segons el model de Truhlar, la constant de velocitat per a un sistema amb un perfil d'energia lliure d'aquest estil, vindria donada per:

$$k^{CUS}(T) = k_{MIN}(T) R^{CUS}(T) \quad (84)$$

on $k_{MIN}(T)$ és la constant de velocitat mínima d'entre les calculades per a cada superfície divisòria, i $R^{CUS}(T)$ es calcula segons:

$$R^{CUS}(T) = \frac{1}{\frac{k_{MIN}(T)}{k_{S_1}(T)} - \frac{k_{MIN}(T)}{k_{S_x}(T)} + \frac{k_{MIN}(T)}{k_{S_2}(T)}} \quad (85)$$

equació similar a 82, però substituint nombres d'estats per constants de velocitat generalitzades. Els nombres d'estats només depenen de les característiques intrínseques de la superfície divisòria considerada, però no passa el mateix amb les constants de velocitat. Per a les darreres, si són calculades com quocients de funcions de partició segons la teoria de l'estat de transició, necessitem especificar uns "reactius". Així doncs, totes les constants de velocitat de l'equació 85 estan calculades suposant uns hipotètics reactius comuns per totes elles, generalment els reactius inicials.

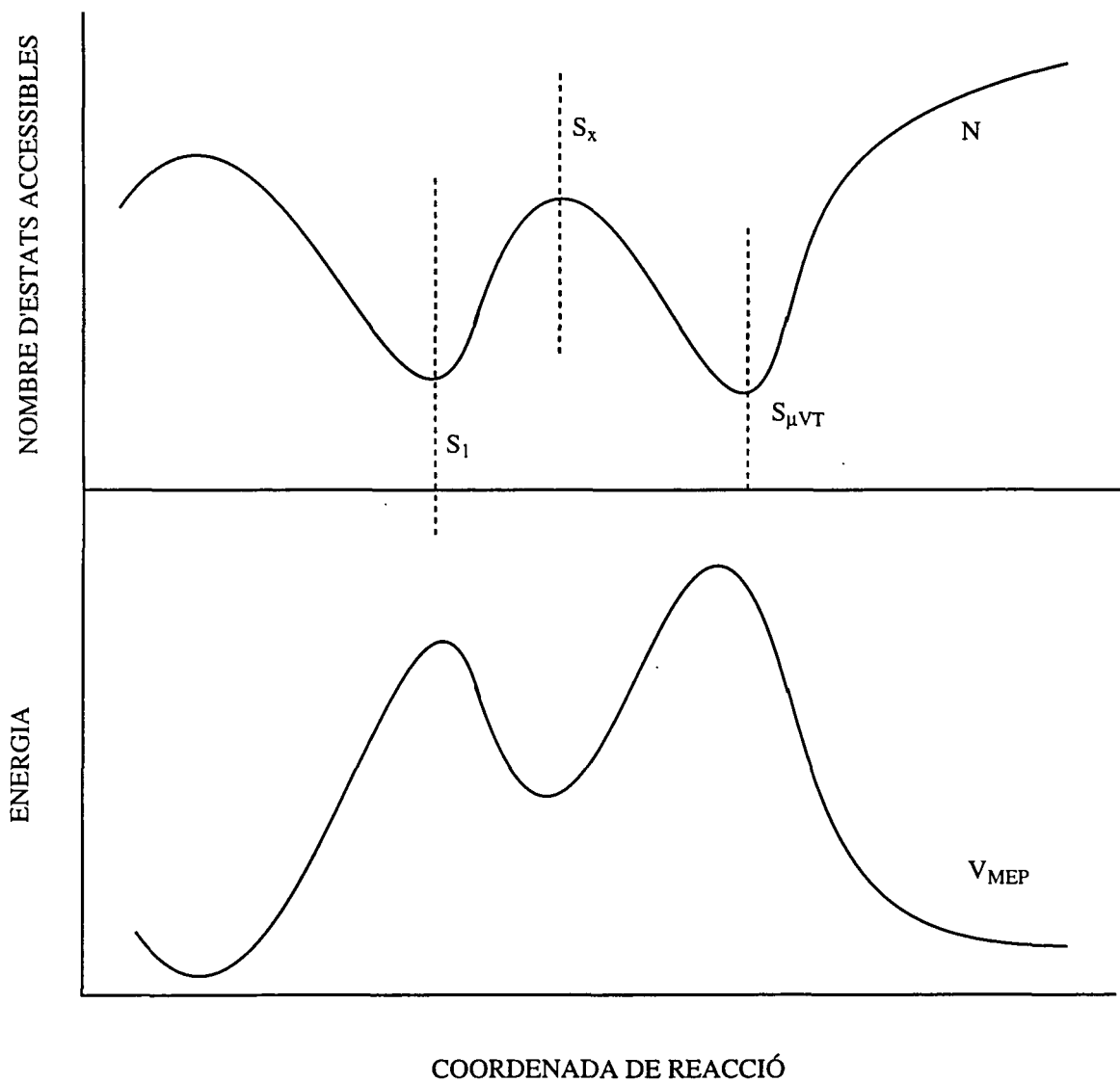


Figura 5. Teoría Unificada Estadística. Esquema de les diverses superfícies de divisió.

f) Mètodes d'interpolació

El càlcul de la constant de velocitat usant la teoria variacional de l'estat de transició amb la incorporació dels coeficients semiclàssics per a la inclusió de l'efecte túnel passa, com hem anat veient al llarg dels diferents apartats d'aquesta secció, per l'avaluació de diferents propietats^{xiii} al llarg del camí de reacció que haguem definit inicialment (generalment el MEP). L'objectiu és la corba d'increment d'energia lliure d'activació $\Delta G^{GT}(T,s)$ al llarg del camí, de manera que hem de trobar mètodes per passar de la nostra descripció discreta de les propietats d'aquest camí (les diferents superfícies han estat col·locades a punts amb valors d' s discrets) a una descripció contínua. Així, en el grup del professor Truhlar s'han anat desenvolupant diverses metodologies per poder ajustar corbes d'energia lliure als valors puntuals obtinguts, el màxim de les quals permetrà el càlcul de la constant de velocitat variacional.

i) Dinàmica directa

Suposem que cada cop que necessitem informació de la superfície d'energia potencial aquesta és recalculada per la geometria que presenti el sistema en aquell moment. Aquest càlcul es pot realitzar usant una superfície d'energia potencial analítica prèviament establerta o bé fent càlculs *ab initio* a cada punt.^{15,16,17,18,19,20,21,22,23} En el supòsit que fós possible el càlcul de tants punts del camí de reacció com volguéssim aquest seria el mètode més precís per al càlcul de la corba d'energia lliure d'activació. El problema, òbviament, és que, com ja hem esmentat a la introducció d'aquest treball, aquest càlcul pot arribar a ser inabastable, i només podrà ser aplicat a sistemes amb un nombre d'àtoms petit.

ii) Mètode d'interpolació de Lagrange

Així doncs, els mètodes usats per al càlcul de les corbes d'energia lliure es basen majoritàriament en la interpolació de la informació al llarg del camí. Això permet un estalvi considerable del temps de càlcul necessari. El primer dels mètodes proposats per a aquesta reducció de càlculs és una senzilla interpolació polinòmica de Lagrange.

^{xiii} bàsicament la geometria -producte dels moments d'inèrcia-, energia, gradient i freqüències; en el cas del càlcul del coeficient d'efecte túnel SCT també la massa reduïda efectiva

Segons això, si s_1, s_2, \dots, s_n són n valors diferents de la coordenada de reacció, i f és la funció que volem trobar per descriure el comportament global d'energies o freqüències (i derivades energètiques d'ordre superior al quadràtic si incloem l'anharmonicitat en els nostres càlculs) al llarg del camí, aleshores existeix un polinomi únic P de grau n que coincideix amb la funció f en els punts donats com a dades. Aquest polinomi és donat per:¹⁰⁸

$$P(s) = f(s_0)L_{n,0}(s) + \dots + f(s_n)L_{n,n}(s) = \sum_{k=0}^n f(s_k)L_{n,k}(s) \quad (86)$$

on

$$L_{n,k}(s) = \prod_{\substack{i=0 \\ i \neq k}}^n \frac{s - s_i}{s_k - s_i} \quad (87)$$

per a cada valor de k des de 0 fins a n .

Usant aquesta equació podem interpolar valors de les energies o de les freqüències sempre que els valors d' s_1, s_2, \dots, s_n no siguin massa dispersos. Com veurem en el proper capítol, l'ús d'aquest esquema d'interpolació presenta problemes greus en el cas de no tenir punts prou propers en el camí de reacció.

iii) Teoria variacional de l'estat de transició interpolada (IVTST)

Amb aquest nom tan general es coneix la implementació més simplificada possible de la teoria variacional de l'estat de transició per part del grup de Truhlar. En aquesta metodologia, només una mínima informació del camí de reacció és necessària. En concret hi ha dues possibles implementacions:¹³⁰

- I. **IVTST-0:** Càlcul de la informació només a reactius, punt sella i productes. En aquest cas no podem calcular l'efecte variacional donat que la informació és massa limitada. Això no obstant, aquesta metodologia permet el càlcul del coeficient de transmissió per a reaccions amb corbatura zero (veure'n el desenvolupament a la pàgina 50).

- II. **IVTST-1 i IVTST-2:** Càlcul en els mateixos punts que el cas a), i també en un o dos punts més del camí de reacció. El fet d'incloure en aquest cas més punts permet també una estimació de l'efecte variacional. L'inconvenient de la implementació actual d'aquest mètode és que els punts extrems sobre el camí de reacció que hom usa en el càlcul, pel fet d'estar restringits a pertànyer al MEP, han de ser molt propers al punt sella de la reacció, i d'aquesta manera els resultats de la interpolació no prenen en consideració els efectes de regions llunyanes al punt sella.

La interpolació en els dos casos és força similar, incloent funcions de tipus Eckart¹²⁸ per a les corbes energètiques i una combinació de funcions d'Eckart i tangents hiperbòliques per a les freqüències. La metodologia va ser explícitament preparada per a l'estudi de reaccions bimoleculares, on la corba d'energia potencial $V_{MEP}(s)$ té un comportament asimptòtic en els seus extrems i per aquesta raó la funció d'Eckart pot ajudar en la seva descripció.

En el present treball només s'ha emprat la variant IVTST-0 per tal d'estimar l'efecte túnel mitjançant un càlcul del factor de transmissió κ^{ZCT} . Segons aquest model, pel fet de tenir informació només a reactius, punt sella i productes, no tenim suficient informació per al càlcul de k^{CVT} i aproximem la constant de velocitat pel valor de k^\ddagger . Pel fet d'usar la teoria de l'estat de transició convencional no necessitem incloure cap interpolació per a les freqüències ni tampoc per al producte dels moments principals d'inèrcia. Per tal d'avaluar l'efecte túnel seguint l'expressió 51, només necessitem interpolar la corba del potencial efectiu $V_a^G(s)$. Inicialment estimem $V_{MEP}(s)$. Aquesta corba és representada per una funció Eckart del tipus:^{129,130}

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2}; \quad (88)$$

$$Y = e^{(s-S_0)/L}$$

on els paràmetres S_0 , que determina la posició del màxim de la corba energètica $V_{MEP}(s)$ (que sempre situarem a $s=0$), A i B es troben segons:

$$\begin{aligned}
A &= V_{MEP}(s=+\infty) \\
B &= (2V^\ddagger - A) + 2\sqrt{V^\ddagger(V^\ddagger - A)} \\
S_0 &= -L \ln\left(\frac{A+B}{B-A}\right)
\end{aligned} \tag{89}$$

essent: V^\ddagger el valor de la barrera energètica clàssica (sense incloure la correcció de punt zero); i L un paràmetre que dóna una idea de l'amplada de la corba interpolada. Per tal de donar un cert sentit físic a aquesta amplada L és calculada a partir del valor de la freqüència imaginària en el punt sella, v_{im} , segons:¹³⁰

$$L^2 = -\frac{2V^\ddagger(V^\ddagger - A)}{\mu(v_{im})^2 B} \tag{90}$$

El valor del paràmetre L obtingut segons l'equació 90 es emprat també a l'expressió que permet interpolar $V_a^G(s)$:¹³⁰

$$\begin{aligned}
V_a^G(s) &= \frac{ay}{1+y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \\
y &= e^{(s-s_0)/L}
\end{aligned} \tag{91}$$

on hi ha clares analogies amb l'equació 88, essent s_0 , per exemple, el que determina la posició del màxim de $V_a^G(s)$. Els diferents paràmetres de 91 es determinen segons:

$$\begin{aligned}
a &= V_a^G(s=+\infty) - V_a^G(s=-\infty) \\
b &= (2\Delta V^{AG} - a) + 2\sqrt{\Delta V^{AG}(\Delta V^{AG} - a)} \\
c &= ZPE(s=-\infty) \\
s_0 &= -L \ln\left(\frac{a+b}{b-a}\right)
\end{aligned} \tag{92}$$

on a més de considerar l'amplada de $V_a^G(s)$ igual a la de $V_{MEP}(s)$ també considerem que el seu màxim es dóna al mateix valor de la coordenada de reacció (en concret a $s=0$).

iv) Interpolació de Doble Nivell (Dual Level)

Després dels paràgrafs anteriors es fa palesa la necessitat de trobar un mètode que permeti descriure amb igual rigor totes les zones del camí de reacció per mitjà d'un càlcul que no representi un cost computacional enorme. Una solució proposada per cobrir aquesta necessitat és la metodologia anomenada *interpolació de doble nivell (Dual Level Interpolation)*.^{131,132} En aquesta, les propietats de tres punts al llarg del camí de reacció (reactius, punt sella i productes) són calculades a un nivell computacional alt, mentre que un nivell quàntic més baix (generalment un nivell semiempíric) és emprat per a una dinàmica directa al llarg de tot el camí de reacció. El resultat és un conjunt de dades representat per la figura 6.

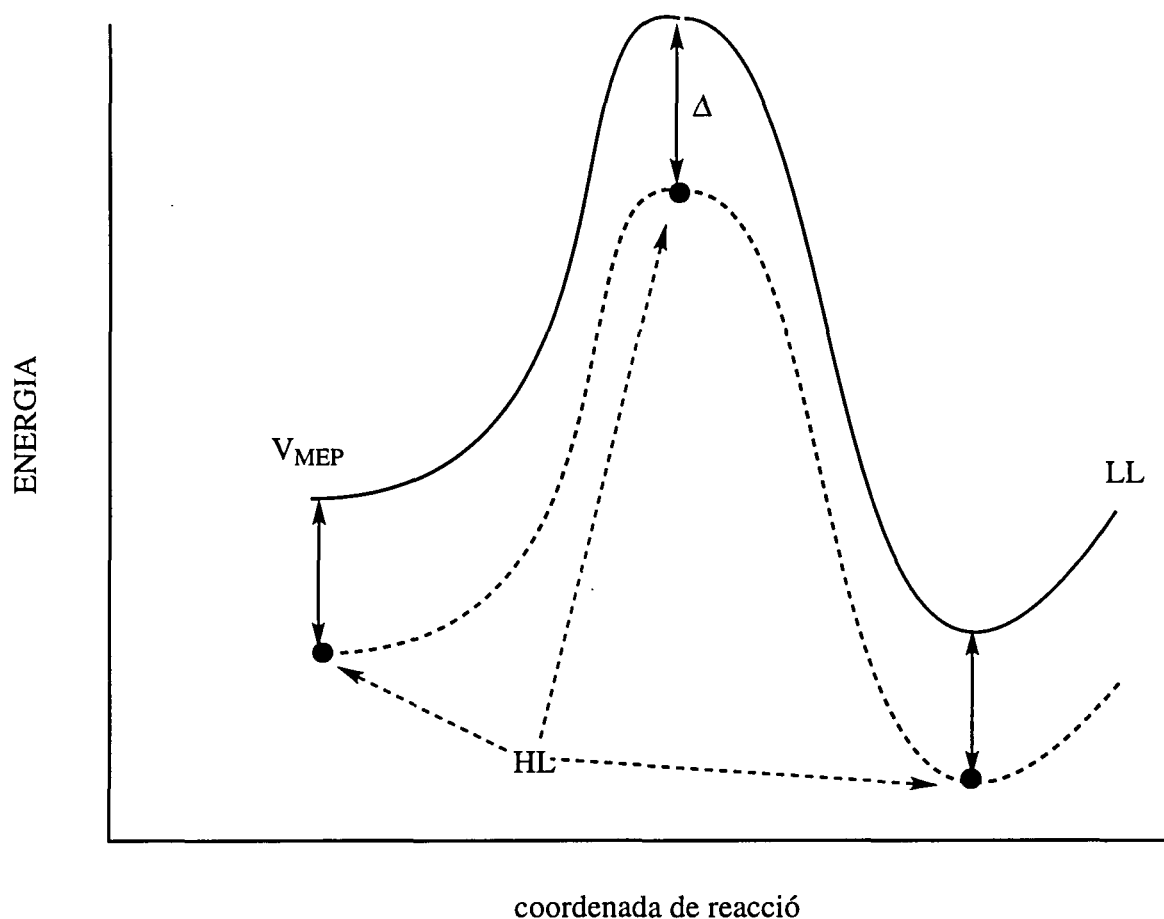


Figura 6. Dual level.

Les dades obtingudes a un nivell de càlcul elevat són usades per calcular correccions per l'energia, les freqüències, el producte dels moments d'inèrcia i la massa reduïda efectiva al llarg del camí de reacció. En concret, es calculen diferències entre els valors d'alt nivell i els de baix nivell en els punts estacionaris de la reacció, i aquestes diferències són interpolades al llarg del

camí, afegint-se als valors que proporciona el càlcul de baix nivell. Les funcions utilitzades per aquestes interpolacions de les correccions depenen de la topologia del camí de reacció (uni- o bimolecular a la zona de reactius i a la zona de productes), però són bàsicament funcions Eckart similars a les descrites per a la metodologia IVTST i funcions tangent hiperbòlica (a escollir depenent del comportament de les propietats a descriure)¹³¹. Darrerament ha estat millorada la metodologia afegint l'efecte de la freqüència imaginària del punt sella calculada a nivell alt.¹³³ Cap d'aquestes metodologies de doble nivell ha estat emprada en la seva implementació estàndar en aquest treball (sí que ho ha estat la filosofia de millora de la qualitat a partir de càlculs puntuals que hi ha al darrera), i per tant referim el lector interessat en un aprofundiment posterior a les referències citades en aquest apartat.

**4. MILLORES
METODOLÒGIQUES I
APLICACIONS DE LA TEORIA
VARIACIONAL DE L'ESTAT DE
TRANSICIÓ**

L'organització d'aquest capítol és fruit de la doble motivació que ha estat present en la realització d'aquest treball de tesi doctoral. La primera secció esbossa els dos punts de la teoria variacional de l'estat de transició en els que s'ha pretès incidir. La segona, per la seva banda, resumeix els resultats obtinguts en aplicacions concretes de la teoria.

Els articles publicats a partir dels treballs realitzats en aquesta tesi es troben en el proper capítol, i a partir d'aquest punt ens referirem a ells esmentant "article 1, 2, 3, 4, 5 ó 6", i es refereixen a les cites bibliogràfiques 111, 47, 140, 112, 114 i 113, respectivament. Cal tenir en compte que les divisions d'aquest capítol no es veuen reflectides de forma estricta en els articles que les investigacions han generat. En aquest sentit és cert que els articles 1 i 2 del proper capítol corresponen estrictament a nous desenvolupaments metodològics importants *per se*, però això no és tan clar en altres treballs, on per a l'estudi d'aspectes més químics de la teoria variacional de l'estat de transició ha estat necessari desenvolupar o modificar altres algorismes.

A. Millores metodològiques a la teoria variacional de l'estat de transició

a) Diabaticitat o Adiabaticitat en la correlació de les freqüències (article 1)¹¹¹

i) Introducció

L'objectiu de l'estudi variacional no és només la obtenció de constants de velocitat més fiables dels sistemes tractats respecte les constants que produiria un càlcul en el marc de la teoria de l'estat de transició convencional. Un objectiu, molts cops més interessant, és l'avaluació de tota una sèrie de propietats que depenen del paràmetre s que descriu l'avenç de la coordenada de reacció (veure pàgina 30). Entre aquestes es troben la corba d'energia potencial V_{MEP} , les correccions de punt zero, les corbes entàlpiques, entròpiques i d'energia lliure així com les components del vector corbatura, la pròpia corbatura i les correccions per efecte túnel. Llevat de la corba de V_{MEP} , obtinguda directament de les energies dels punts discrets en els quals ha estat calculada explícitament l'energia, l'avaluació de la resta de propietats passa inevitablement pel

càlcul de les freqüències de vibració en funció d' s .

La metodologia més comunment emprada a la literatura per implementar la teoria variacional de l'estat de transició ha estat la interpolació (usant el mètode de Lagrange) de la informació al llarg del camí de reacció, com ha estat descrit al capítol precedent. En particular, energies, gradients i derivades segones de l'energia calculades no només en els punts estacionaris, sino també a tota una sèrie de punts seleccionats del camí de reacció, han de ser interpolades per tal de disposar de funcions contínues al llarg d'aquest camí que representin les propietats que més amunt hem esmentat. El problema del càlcul de les freqüències al camí de reacció ja ha estat exposat en planes precedents i ara es fa necessari establir el mètode més adient per fer-ne la interpolació entre punts consecutius del MEP.

ii) Algorisme desenvolupat

En interpolar freqüències al llarg del camí podem seguir bàsicament dues estratègies: la **diabàtica** o la **adiabàtica**. Per interpolació diabàtica entenem aquella en la qual els modes normals de vibració es correlacionen conservant el seu caràcter al llarg de l'IRC.¹⁶¹ La correlació adiabàtica, contràriament, és aquella en la qual els modes normals de vibració dels punts seleccionats del MEP són associats en ordre de valors decreixents de freqüències, sense involucrar cap consideració de simetria. En el primer treball exposat en aquesta tesi ens proposàvem trobar un algorisme eficient que permetés correlacionar diabàticament les freqüències del sistema a dos punts diferents del camí de reacció.

El criteri emprat per la correlació en l'article 1 presentat al proper capítol¹¹¹ està basat en el càlcul dels productes escalars entre els vectors propis associats a cada mode normal vibracional a dos punts diferents del camí de reacció (el producte escalar esdevé un mètode eficient de comparació entre dos vectors unitaris). A la pràctica, tenint els $3N-\eta$ modes normals de vibració a dos punts consecutius P_1 i P_2 del camí de reacció el senzill algorisme desenvolupat consta de les següents etapes:

- I. calcula els productes escalars entre tots els vectors propis del punt P_1 i els del punt P_2 , obtenint una matriu de productes escalars de dimensió $(3N-\eta)\times(3N-\eta)$;
- II. escull l'element de la matriu més alt a_{ij} , que correspondrà al màxim valor del

- producte escalar, i adjudica correlació entre els modes normals i i j ;
- III. elimina la fila i i la columna j de la matriu i torna al punt II.

Altres dues opcions que varen plantejar-se en la construcció de l'algorisme foren:

- I. prendre inicialment el vector propi associat a la freqüència més elevada del punt P_1 i correlacionar-lo amb aquell vector propi del punt P_2 amb el qual presentés un producte escalar més elevat. Eliminar aleshores els dos vectors propis ja correlacionats i repetir el procés amb el següent vector propi; o bé
- II. un cop construïda la matriu dels productes escalars entre tots els vectors propis dels dos punts del camí de reacció, escollir aquelles correlacions que produeixin una suma de productes escalars més gran.

El primer dels esquemes va deixar-se de banda per manca d'homogeneïtat en l'assignació (doncs la correlació seria més correcte per freqüències elevades que per les més baixes); i el segon va abandonar-se per no donar gaire més informació que el que finalment es va adoptar.

iii) Resultats obtinguts

Prenent com a model la reacció de transferència protònica en fase gas entre la butanona i l'anió hidroxil (Figura 1 de l'article 1) es va fer un estudi de la influència del tipus de correlació en els resultats obtinguts mitjançant la teoria variacional de l'estat de transició. El sistema en estudi consta de 15 àtoms; per tant, la diagonalització de la matriu hessiana produirà 39 valors propis diferents de zero als punts estacionaris i 38 als punts del camí de reacció (en aquest cas, com ja ha estat esmentat al capítol anterior, és necessària la projecció inicial del hessià). Així doncs, la matriu de correlació entre dos punts consecutius del camí de reacció tindrà una dimensió 38x38. Els punts al llarg de l'IRC escollits per aquest càlcul varen ser 101. El treball consistia en dues parts.

Primer, es va realitzar una comparació dels diferents resultats que obtindríem usant tots els 101 punts o bé subconjunts d'aquests, per tal de veure quin era el nombre mínim de punts necessari per a obtenir resultats fiables. Un estudi similar ha estat realitzat pel grup del professor Truhlar. L'objectiu en aquell cas era establir una comparació entre els diferents mètodes existents per calcular el camí de mínima energia de la reacció així com sentar criteris de decisió del pas δs

a emprar en aquest càlcul.¹⁰⁵ La diferència entre aquell estudi i el nostre resideix en que el nostre objectiu era veure com afectava la correlació (diabàtica o adiabàtica) en el càlcul variacional en funció de la proximitat dels punts al llarg del camí de reacció.

Un cop comprovat que en el sistema que estava essent estudiat la correlació adiabàtica de les freqüències era adequada, donat que no apareixien creuaments importants a la regió on apareixien els estats de transició per les diferents temperatures considerades, vàrem fer un pas més considerant un sistema model en el qual sí es creuessin les freqüències. Per fer-ho vam provocar artificialment l'aparició de creuaments dels modes normals de vibració entre punts consecutius del camí de reacció a la regió on apareixien els estats de transició variacionals. La Figura 2 de l'article 1 il·lustra aquests creuaments provocats. Els valors de les freqüències per punts interpolats varien en funció del mètode de correlació emprat, afectant això la corba $V_a^G(s)$ de l'equació 4 de l'article i, com a conseqüència d'això, també l'entropia i la corba d'energia lliure d'activació. Per tant, en un sistema en el qual hagi creuaments importants de les freqüències a la regió on apareixen els estats de transició a les diferents temperatures estudiades, és necessari l'ús d'una correlació diabàtica d'aquestes freqüències per tal de copsar la realitat física del sistema. El mètode de correlació diabàtica desenvolupat en aquest article va ser més tard utilitzat en l'article 3 del següent capítol, i les idees que varen extreure's del treball han estat emprades també en els articles 4, 5 i 6, així com en treballs d'altres grups.

b) Teoria variacional de l'estat de transició sense el MEP (articles 2 i 3)^{47,140}

i) Introducció

Com hem estat esmentant sovint en aquest text, la construcció de les superfícies de divisió entre reactius i productes que defineixen els estats de transició generalitzats, és un dels punts claus en el desenvolupament més extès de la teoria variacional de l'estat de transició. Com també hem vist, la metodologia tradicionalment emprada per a la construcció d'aquestes superfícies es basava en:

- I. el càlcul del camí de mínima energia seguint qualsevol de les metodologies usuals (veure pàgina 40),

- II. el càlcul de la matriu hessiana a cadascun dels punts P_i d'aquest camí, i
- III. la projecció del vector gradient i de les η traslacions i rotacions globals del sistema per tal d'obtenir les $3N-\eta-1$ freqüències generalitzades en el punt P_i .

Vam notar que, donat que a la formulació original de la teoria de l'estat de transició no havia cap condició que obligués a utilitzar el camí de mínima energia per a la construcció de les superfícies de divisió, i que el fet de fer-les ortogonals al gradient en cada punt només era qüestió de senzillesa de càlcul, era lícit plantejar-se altres estratègies per a la construcció d'aquestes superfícies.

A part, un problema que sovint es planteja en el càlcul de les freqüències de vibració projectades,^{xiv} és la dificultat d'obtenir corbes suaus que representin la variació d'aquestes freqüències al llarg del camí de reacció (veure, per exemple, les figures 7 i 8 de l'article 3, així com les referències 153 i 161). Això és degut a que en moltes ocasions la corbatura del camí de reacció (que podem calcular usant les expressions 67 i 68) és important, i el fet de seguir algorismes numèrics pels quals el pas δs (veure discussió a la pàgina 41) és un valor finit, pot provocar un desplaçament respecte el veritable camí de mínima energia (que anomenem efecte *bobsleigh*). Altres autors han vist l'origen d'alguns dels errors trobats en les freqüències en la forta variació que té $\langle S^2 \rangle$ amb la coordenada de reacció en alguns sistemes.^{153,157,158}

Aquests dos problemes de fet es redueixen a un, donat que els dos tenen com a punt central seleccionar la orientació de la hipersuperfície de potencial que sigui més adequada per tal de minimitzar el fluxe de trajectòries de reactius a productes.

ii) Algorisme desenvolupat

Bàsicament (l'algorisme complet el trobem a l'esmentat article 2) la metodologia consisteix en optimitzar el valor de la funció $V_a^G(s)$ definida a l'eq. 4 de l'article 2, a cada punt del camí de reacció en el qual la matriu hessiana hagi estat calculada.

Considerem un punt k del camí de reacció en el qual hagi estat calculat el hessià. En aquest punt també coneixem el gradient, i utilitzant la projecció descrita a la pàgina 42 podem

^{xiv}com a pas previ per a obtenir les corbes d'energia lliure d'activació

calcular les freqüències generalitzades a k . Si el gradient no apuntava en la direcció del camí de mínima energia,^{xv} la superfície de divisió no serà ortogonal al MEP. Aquesta no ortogonalitat provocarà que les freqüències generalitzades no tinguin el valor màxim que haurien de tenir en un sistema on el camí de mínima energia fós totalment convergit. Així doncs, una manera de trobar les freqüències màximes és reorientar el vector a projectar (inicialment el gradient) per tal de trobar la superfície de divisió per la qual el valor de $V_a^G(k)$ és màxim.

La base conceptual de l'algorisme es fonamenta en que trobar la hipersuperfície de divisió per la qual el valor de $V_a^G(k)$ és màxim equival a minimitzar el fluxe en el punt k , i la idea del mínim fluxe, com sabem, és el fonament de tota la teoria variacional de l'estat de transició. La importància de la metodologia descrita a l'article resideix en:

- I. donar la possibilitat d'utilitzar altres camins diferents del de mínima energia en un càlcul seguint la teoria variacional de l'estat de transició,^{xvi} i
- II. en el cas de treballar amb un MEP no convergit, solucionar el problema que suposen els valors erronis (massa baixos) de les freqüències en el càlcul de les corbes d'energia lliure d'activació del sistema.^{xvii}

iii) Resultats obtinguts

Els resultats presentats en els articles 2 i 3 es refereixen a tests realitzats per les dues possibilitats d'aplicació del nou mètode.

Inicialment l'algorisme RODS ha estat emprat en càlculs en els quals el camí de mínima energia havia estat calculat però la convergència no era prou bona. Així:

^{xv} La qual cosa succeiria en el supòsit que (1) el camí de mínima energia no estés ben convergit o (2) el camí de reacció escollit fós un qualsevol sense cap relació amb el MEP.

^{xvi} En el camp de la teoria microcanònica de l'estat de transició variacional, l'ús d'altres camins diferents del camí de mínima energia ja ha estat descrit. En aquest cas, la coordenada de reacció que es pren és la distància entre els centres de masses dels dos fragments que es dissocien,^{73,117} la distància entre els àtoms que es dissocien,^{74,75,76} o bé una distància presa respecte dos punts imaginaris qualsevols situats en cadascun dels esmentats fragments.^{77,142}

^{xvii} Això provoca que en molts casos sigui necessari utilitzar un pas δs molt petit en el càlcul del camí de mínima energia per tal d'assegurar la convergència.¹⁰⁵

- I. A l'exemple 1 de l'article 2 es fa un estudi de l'efecte d'incorporar l'algorisme RODS en diferents càlculs de la constant de velocitat per al sistema $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. Els resultats es mostren a la figura 1 de l'esmentat article 2. Els càlculs realitzats difereixen en el pas δs emprat en el mètode d'Euler pel seguiment del camí de mínima energia. Passos grans en el mètode d'Euler porten a MEPs no convergits, i d'aquí a valors incorrectes (massa baixos) de les freqüències generalitzades. Finalment, l'ús d'aquestes freqüències errònies en el càlcul de les constants de velocitat produeix valors massa grans d'aquestes. Emprant l'algorisme RODS es corregeix la direcció del MEP i s'obtenen freqüències més adients a cada punt. Actualment és en preparació un treball sistemàtic del grup de Truhlar que explora la capacitat de l'algorisme RODS de fer convergir els resultats per a δs cada cop més grans.¹⁴³
- II. L'exemple 2 de l'article 2 representa l'efecte que té l'aplicació de l'algorisme RODS sobre la corba $V_a^G(s)$ (veure figura 2 de l'article 2, on es posa de manifest que la corba $V_a^G(s)$ equival al perfil d'energia lliure d'activació a temperatura 0 K). La reacció estudiada és l'addició d'H radical a la molècula d'etilè. En aquest cas és clar que l'aplicació de l'algorisme proporciona corbes més *suaus* al llarg del camí de reacció, evitant conclusions errònies causades per una mala interpolació dels punts.
- III. Un darrer exemple és representat per l'article 3, en el qual es fa un estudi exhaustiu de la variació de les freqüències al llarg del camí de reacció i es comprova com l'algorisme RODS soluciona les profundes variacions que aquestes freqüències presenten en determinats punts del camí de reacció. Les reaccions estudiades es basen (1) en la transferència d'un catió metil entre un Cl^- i un amoniac en fase gas i (2) la mateixa reacció però incloent dues molècules d'aigua de solvatació. Un interès afegit del segon sistema són aquestes molècules d'aigua, donat que les freqüències de vibració dels modes normals que representen el seu moviment respecte el substracte acostumen a ser font d'algunes de les variacions detectades en les corbes de V_a^G . Per esbrinar l'origen d'aquestes variacions es fa un estudi de les components de la corbatura del camí de reacció donades per les freqüències que més varien. D'aquesta manera s'arriba a la constatació del que més amunt apuntàvem, la corbatura és el principal causant de l'aparició dels pous de les freqüències i de la no convergència del MEP. Un altre aspecte important en aquest article

és la inclusió per primer cop de l'algorisme RODS en els càlculs del factor de transmissió per efecte túnel pels mètodes ZCT i SCT (explicats en el capítol anterior). D'una banda, en ser la corba V_a^G la que proporciona la barrera efectiva pel túnel en aquests mètodes, la importància de comptar amb les variacions correctes de les freqüències generalitzades al llarg del camí de reacció és fonamental; de l'altra, per al càlcul de κ^{SCT} és necessari avaluar les components B_{mF} de la corbatura al llarg del camí de reacció així com disposar del gradient correcte (veure eq. 68), i per tant es fa imprescindible l'ús d'un mètode d'estabilització com el que proporciona RODS.

L'aplicació amb més futur de l'algorisme no és, això no obstant, la d'eina d'estabilització de camins de mínima energia no convergits. El seu ús és molt més interessant en sistemes en els quals el camí de mínima energia no sigui l'escollit per descriure l'avanç de la reacció. El càlcul d'una coordenada distingida de reacció (DCP, anàleg al que ha estat descrit a la pàgina 38 per obtenir una primera orientació de l'estructura del punt sella d'una reacció) és molt menys costós que l'avaluació del MEP. L'exemple 3 de l'article 2 és una primera aplicació d'aquesta idea. La figura 3 d'aquest article representa novament la corba de V_a^G per la reacció $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$ però ara a partir del seguiment d'una coordenada de reacció geomètrica (la distància R_{C-H} que es forma). Els resultats són qualitativament importants, per bé que no quantitativa, donat que en aquest sistema concret la major contribució a la coordenada de reacció que descriu el grau d'avanç de la reacció segons el MEP ve justament de la coordenada R_{C-H} .

B. Aplicacions de la teoria variacional de l'estat de transició

a) Efectes cinètics isotòpics i paper del dissolvent en una transferència protònica (article 4)¹¹²

i) Introducció

En aquest treball ens proposàvem l'estudi dels canvis de solvatació a mesura que té lloc una transferència protònica.^{144,145} Aquests canvis en la solvatació es poden avaluar, d'una banda,

observant la reorganització de les molècules del dissolvent a mesura que la reacció té lloc, i d'una altra, mesurant el grau d'acoblament entre el moviment d'aquestes molècules i el del protó transferit. El sistema que es va emprar va ser un model simplificat de la reacció d'eliminació del 4-nitrofenol a partir de la 4-(4-nitrofenoxi)-2-butanona estudiada per Cassamassina i Huskey⁵³ (veure la reacció completa a l'esquema 1 de l'article 4). El model emprat (esquema 2 de l'article 4) inclou l'efecte del dissolvent en forma de 1 ó 2 molècules d'aigua que microsolvaten el solut formant un *cluster* o agregat molecular.

Els Efectes Cinètics Isotòpics (KIE) i els Efectes Isotòpics d'Equilibri han estat sovint usats experimentalment per tal de determinar aquests canvis de solvatació.^{53,146,147} En concret, la reorganització del dissolvent en l'estat de transició és deduïda de la comparació dels valors dels efectes isotòpics del dissolvent i els dels efectes isotòpics d'equilibri (també del dissolvent). D'altra banda, el grau d'acoblament ha estat relacionat amb l'acompliment d'una regla empírica anomenada Regla de la Mitjana Geomètrica (RGM),⁶⁷ la qual estableix que el KIE produït per una substitució isotòpica a múltiples posicions de la molècula és igual al producte dels diferents tipus de KIEs per separat. El present treball es proposava fer un estudi dels efectes isotòpics mitjançant la teoria variacional de l'estat de transició per tal de comprovar la aplicabilitat de les dues idees anteriors.

ii) Mètode de càlcul

En l'aspecte més metodològic, i com passa a moltes reaccions ió-molècula estudiades en *clusters* (veure, per exemple, estudis de la reacció S_N2 a les referències 44, 116, 149 i 163), la superfície d'energia potencial del sistema estudiat té una forma com la de la corba V_{MEP} de l'esquema 3 a l'article 4. El potencial presenta un pou inicial per l'associació ió-dipol que no existiria en dissolució. El procés reactiu en fase gas seria, doncs, una primera associació seguida de la transferència protònica objecte de l'estudi. Per tal de tenir en compte l'efecte d'aquesta associació inicial és necessari no negligir la possible barrera d'energia lliure que implica. La inclusió d'aquesta barrera es duu a terme mitjançant la teoria Canònica Estadística Unificada (CUS)⁴², que corregeix la presència de diverses barreres d'energia lliure diferents de la determinant de la velocitat de reacció mitjançant un factor de correcció, R^{CUS} . Aquest té en compte el recreuament addicional que sobre la nostra superfície de divisió reactius-productes

provoquen altres colls d'ampolla propers. La incorporació d'aquest creuament es pot fer a partir d'unes "constants de velocitat"^{xviii} calculades per a cada superfície de divisió.

La barrera d'energia potencial existent en alguns dels sistemes suggereix l'existència d'efecte túnel que pot influir en els resultats. Aquest efecte va ser calculat usant el mètode ZCT.

iii) Resultats obtinguts

La inclusió de les n molècules d'aigua ($n = 1,2$) intenta simular el dissolvent present a la reacció. El sistema més gran estudiat incorpora només dues molècules d'aigua i encara és, per tant, molt lluny de poder ser considerat un bon model de solvatació. Això no obstant, apreciem que, com també s'ha apuntat en reaccions S_N2 (veure 149 i les referències que s'hi troben), la solvatació fa desaparèixer el pou d'associació ió-dipol. En el sistema sense aigües aquest és tan gran que, de fet, fa que la barrera de transferència protònica quedi per sota de l'energia de reactius separats a distància infinita, fent que la reacció succeeixi sense barrera energètica. Aquest comportament canvia progressivament a mesura que afegim molècules d'aigua, de manera que amb $n = 2$ la situació s'inverteix i domina energèticament la barrera de la transferència protònica.

D'altra banda, quan incloem els efectes entròpics per tal de calcular els perfils d'energia lliure d'activació de la reacció, notem que els dos màxims de $\Delta G^{GT,0}(s)$ que apareixen al llarg del camí de reacció es comporten diferentment a mesura que la temperatura augmenta, essent més important la variació en la barrera corresponent a la transferència protònica. En el cas $n = 0$ això no és important pel fet que el màxim energètic de la barrera de transferència protònica és prou avall respecte reactius per tal que el màxim de $\Delta G^{GT,0}(s)$ sempre estigui situat a e (veure esquema 3 de l'article 4). De la taula 1 d'aquest article concloem que tampoc és significatiu, però ara per la raó contrària, l'efecte de la temperatura en la competència entre els dos màxims d'energia lliure

^{xviii} Les cometes es refereixen a que aquestes constants són quocients de les funcions de partició en les superfícies de $3N-\eta-1$ dimensions que considerem amb la funció de partició de reactius, essent aquest els mateixos per cadascuna de les constants avaluades. Les equacions 1-3 de l'article 4 resumeixen el mètode. Concretament, l'etapa d'associació és estudiada mitjançant un mètode empíric degut a Celli *et al.*¹⁵⁰ i la de transferència protònica es calcula mitjançant la teoria variacional de l'estat de transició (per $n = 0,1$ per totes les seves substitucions isotòpiques i per $n = 2$ en el sistema no substituït) o bé només la seva versió convencional (per les substitucions isotòpiques del sistema amb $n = 2$).

d'activació en el sistema amb $n = 2$. Així doncs, només és en el cas en que $n = 1$ quan hi ha certa competència entre els dos màxims de $\Delta G^{GT,0}(s)$. Això queda reflectit a la taula 6 de l'article, on la constant de velocitat global primer ve dominada pel màxim d'energia lliure d'activació de l'associació ió-dipol i a mesura que la temperatura augmenta la transferència protònica passa a dominar la velocitat.

Totes aquestes consideracions tenen importància en calcular els efectes cinètics isotòpics en aquest tipus de reaccions en les quals apareixen diversos màxims d'energia lliure. Les taules 7, 8 i 9 de l'article 4 mostren els valors dels KIE i els efectes isotòpics d'equilibri obtinguts en els nostres càlculs. En el punt sella de la reacció, punt en el que en bona aproximació es situa l'estat de transició de la transferència protònica en tots els casos (donat que l'efecte variacional és petit en els sistemes estudiats), la principal contribució al vector de transició (veure pàgina 42) ve donada pel moviment del protó, essent nul·la la contribució de les molècules d'aigua. D'aquesta manera podem esperar que la regla RGM s'acompleixi per tots els casos. Això és cert per tot aquells sistemes i temperatures en les quals no hagi competència entre les dues barreres d'energia lliure d'activació, però no passa el mateix quan aquesta competència porta a valors d' R^{CUS} diferents d'1.0.

Pel que fa al càlcul de la reorganització del solvent en l'estat de transició, la seva extensió s'avalua a partir de l'equació 9 de l'article 4. Els valors obtinguts mitjançant els nostres càlculs teòrics (44% de reorganització) concorden prou bé amb els trobats experimentalment (50%). Això no obstant, la fórmula empírica emprada només és vàlida en sistemes en els quals la reorganització del dissolvent tingui lloc de forma monòtona al llarg de la reacció i només tenint en compte aquells àtoms que sofreixin alteracions en els seus enllaços (no comptant, per exemple, amb la possible migració d'un grup respecte un altre).

Un darrer punt tractat molt superficialment en l'article és l'efecte del túnel en l'aplicació de la RGM. Efectivament, a les temperatures a les quals l'efecte túnel és important per la nostra reacció es manifesta un incompliment de la regla de superposició d'efectes cinètics isotòpics, essent menys important a la temperatura de 298 K, a la qual han estat preses les diferents mesures experimentals.

b) Reaccions d'associació amb barrera energètica ($C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$) (article 5)¹¹⁴

i) Introducció

La reacció d'associació $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$ representa l'exemple més senzill d'atac d'un radical a un doble enllaç. Aquesta reacció ha estat llargament estudiada experimentalment en fase gas (veure les referències 1-21 de l'article 5) i també molts estudis teòrics (referències 22-32 de l'article) han intentat reproduir i explicar aquell resultats experimentals.

Des d'un punt de vista teòric, l'interès a la literatura en aquesta reacció ha estat, d'una banda, aconseguir trobar metodologies que permetessin avaluar la barrera i l'energia de reacció del procés, i d'una altra, trobar l'estructura de l'estat de transició amb la qual poder obtenir resultats dinàmics similars als experimentals.

Cap estudi estadístic variacional havia estat fet en aquesta reacció, tot i que la topologia de la superfície de potencial havia mostrat l'existència d'una barrera molt baixa per l'associació i en la literatura havia estat àmpliament discutit el caràcter "tens" o "laxe" (*tight* o *loose* en anglès) de l'estat de transició (veure discussió a la referència 56), ambdós efectes suggerint un possible paper d'importància del terme entròpic en la localització de l'estat de transició. La utilització de la teoria variacional de l'estat de transició per al càlcul de les constants de velocitat en aquest sistema va ser, doncs, el principal objectiu del treball. Així mateix, un altre objectiu del projecte va ser, com a pas previ al càlcul dinàmic, la construcció d'una superfície de potencial prou realista per aquest procés reactiu.

Un darrer objectiu del treball era avaluar la importància de la inclusió de l'efecte túnel en els càlculs dinàmics, per primer cop en aquesta reacció mitjançant un coeficient de transmissió multidimensional.

ii) Algorisme desenvolupat

Una primera exploració de la hipersuperfície de potencial va revelar el que ja apuntaven Hase *et al.*⁵⁶ referent a la dificultat de trobar barreres energètiques per al sistema $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$. Els valors energètics obtinguts no tenien la precisió requerida per un càlcul dinàmic.

Veient això vàrem plantejar-nos el desenvolupament d'un nou mètode, basat en el mètode de Correlació Externa Escalada (SEC),¹⁵⁹ en el qual es combinen dos valors *ab initio*: un càlcul CASSCF que es suposa té en compte la correlació no dinàmica present al sistema i un càlcul MRCI que té en compte gran part de la correlació dinàmica del sistema. Els detalls del mètode SEC es donen en l'article 5 a mode de revisió. Com es pot apreciar a l'equació 6 de l'article 5, el mètode SEC introdueix la correlació dinàmica, en un càlcul en el qual la correlació no dinàmica ja estigui prou ben calculada, mitjançant un paràmetre F fixe. La modificació que vam introduir en el nou mètode desenvolupat va ser suposar una parametrització més física de la correlació, en la qual el paràmetre F depengués del grau d'avenç de la reacció (en el present sistema, per exemple, es va agafar funció de la distància R de separació entre l'hidrogen radical i el carboni atacat). Concretament, la forma que es va donar a la (ara) funció $F(R)$ va ser exponencial, seguint la filosofia del mètode Ordre d'Enllaç-Energia d'Enllaç (model BEBO, veure referències a l'article). El mètode es va anomenar Escalatge Variable de la Correlació Externa (VSEC).

Els paràmetres varen ser ajustats, mitjançant el procediment exposat a l'article 5, per tal de reproduir els resultats experimentals per les constants de velocitat tant directes com inverses a totes les temperatures de les quals disposàvem de dades.

iii) Resultats dinàmics

Gràcies al desenvolupament de l'algorisme VSEC esbossat més amunt, les constants de velocitat experimentals varen poden ser reproduïdes amb una gran precisió. La inclusió de l'efecte túnel va ser determinant per trobar constants de velocitat adequades per a la reacció directa, mentre que en la reacció inversa (la dissociació $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$) aquest efecte és menyspreable.

La determinació de les constants de velocitat va servir per fixar la forma de la corba de potencial de la reacció. D'aquesta manera vàrem poder estudiar l'efecte de la temperatura en la posició de l'estat de transició i poder discutir si aquest podia considerar-se "tens" o "laxe". La catalogació de l'estat de transició com un o altre es va fer a partir dels valors de les freqüències més baixes al llarg del camí de reacció, les quals, com hem vist al llarg de tot aquest treball, són

les que més influència tenen en l'avaluació dels termes entròpics i, per tant, en la situació de l'estat de transició variacional en la superfície de potencial (veure també l'article 6).^{xxx} Concretament, Hase *et al.*⁵⁶ estimaven que era necessari considerar un estat de transició "laxe" per explicar els resultats, mentre que un estudi experimental recent¹⁶⁰ postulava l'existència d'un estat de transició "tens". Els nostres càlculs permeten corroborar els de Hase *et al.*, afegint, però, que és important tenir en compte l'efecte de la temperatura. A mesura que la temperatura augmenta (de la mateixa manera que passa en l'article següent) la posició de l'estat de transició es desplaça cap a productes per causa dels efectes entròpics, els quals fan que les freqüències baixes en l'estat de transició tinguin increments importants en el rang de temperatures considerades (de l'ordre de 25 a 40%).

c) Reaccions d'associació sense barrera energètica ($C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_4OH$) (article 6)¹¹³

i) Introducció

La reacció del radical hidroxil amb etilè s'ha postulat com una important etapa en els processos de combustió i en química atmosfèrica. Es tracta d'una reacció ràpida que a temperatures properes a l'ambient ha mostrat presentar una energia d'activació negativa. Recordem que l'energia d'activació es defineix segons:

$$E_a = -R \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} \quad (93)$$

i, per tant, indica la variació de la constant de velocitat amb la temperatura. A la literatura trobem algunes possibles explicacions del fenomen de la dependència negativa de la constant de velocitat amb la temperatura (veure referències 4, 9-11 a l'article 5) i en aquest treball hem volgut fer un estudi teòric d'aquest efecte.

A diferència del cas anterior, ara es tracta un sistema químic en el qual no existeix barrera

^{xxx} En el present sistema, les freqüències que més influeixen en aquest efecte variacional són les associades als dos modes normals de plegament C-C-H que van apareixent a mesura que l'enllaç C-H es forma.

energètica per l'associació. Ens trobem altre cop amb un sistema en el qual el càlcul de barreres (en aquest cas la barrera no existirà o serà negativa) i de l'energia de reacció constituirà un primer problema a solucionar, abans d'altres consideracions més dinàmiques. L'únic estudi teòric de la reacció del qual tenim coneixement va ser fet fa més de 10 anys per Sosa i Schlegel^{151,152} i es basava en càlculs puntuals d'energia a nivell PMP4/6-31G(d) sobre les geometries obtingudes a partir del seguiment de la coordenada R_{C-O} a nivell UHF/6-31G(d).

D'altra banda, pel que fa al càlcul de les constants de velocitat de la reacció en funció de la temperatura, el present sistema presenta un inconvenient insalvable per a la teoria de l'estat de transició en la seva versió convencional. El fet de no existir barrera energètica implica que no és possible assignar una determinada estructura (que normalment s'escull com el punt sella de la reacció) a l'estat de transició, amb la qual cosa el càlcul de k^{TST} es fa inviable. En sistemes com aquest, en el qual no existeix barrera energètica és, d'aquesta manera, imprescindible l'ús d'una metodologia, com la teoria variacional de l'estat de transició, que usi consideracions entròpiques, a més d'energètiques, a l'hora de situar les superfícies de divisió a diverses temperatures per a la reacció.

Amb aquestes premisses, el doble objectiu de l'estudi ha estat, d'una banda, testejar el nivell de càlcul més adequat per a l'estudi de la reacció i, d'una altra, establir les raons des del punt de vista teòric que provoquen la presència d'una energia d'activació negativa per aquest sistema.

ii) Mètode de càlcul

Per a l'estudi de la reacció $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_4OH$ hem emprat dues aproximacions ben diferents. Els detalls tècnics es troben a l'article 5, però en aquest apartat donarem una visió general dels mètodes emprats.

En la *primera aproximació* s'ha realitzat un càlcul del camí de mínima energia amb un nivell que introduïa la correlació a nivell MP2 i en diversos punts d'aquest camí s'han realitzat càlculs puntuals d'energia a nivell més elevat (QCISd(t) i MP4sdtq). En la *segona aproximació*, les geometries de sortida que permetran fer els càlculs dinàmics segons la teoria variacional de l'estat de transició han estat trobades usant el mètode de la coordenada de reacció distingida

(veure pàgina 38). La coordenada emprada ha estat, com en els càlculs de Sosa i Schlegel,^{151,152} la distància R_{C-O} , però els càlculs han estat realitzats al nivell MP4sdq.

Les geometries, gradients i hessians s'han emprat per al càlcul de les constants de velocitat segons la teoria variacional de l'estat de transició en la seva versió canònica.

iii) Resultats obtinguts

En aquesta reacció, de forma anàloga al que succeeix en la reacció $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$, el càlcul de la barrera energètica, així com de l'entalpia de reacció, és força difícil emprant els mètodes quàntics habituals. L'objectiu del present treball era reproduir el comportament de les constants de velocitat amb la temperatura, i per tant verem exigir al perfil de reacció finalment escollit per als nostres càlculs dinàmics que permetés trobar unes constants de velocitat prou realistes. Així doncs, com es pot veure en la figura 4 de l'article 6, el nivell de càlcul més adequat per assolir aquest objectiu és l'etiquetat PMP4sdtq/b2 [on b2 es refereix a la base 6-311+G(d,p)], que correspon a un càlcul de coordenada de reacció segons la segona aproximació esmentada més amunt, on les geometries al llarg del camí han estat trobades al nivell MP4sdq/b2, i s'han fet càlculs puntuals d'energia al nivell PMP4sdtq/b2. Amb aquest nivell de càlcul, i avaluant les freqüències generalitzades al llarg del camí al nivell MP2(FULL)/b2, ha estat possible reproduir la tendència de la constant de velocitat amb la temperatura.

Efectivament, la figura 5 de l'article 6 permet constatar com, malgrat la dispersió de les dades experimentals existents a la literatura, la tendència que aquestes marquen d'una energia d'activació negativa (amb un valor aproximadament de -1 kcal/mol) per a la reacció tractada, és reproduïda amb considerable precisió pels nostres càlculs.

Un cop aconseguit el primer objectiu ens vàrem plantejar explicar l'origen d'aquesta energia d'activació negativa. Descartada l'explicació del complex dipol-dipol de reactius com postulaven alguns autors^{154,155} pel fet que el MEP en els càlculs seguint la primera aproximació d'aquest treball no passava per cap complex, vàrem fer una anàlisi de la influència entàlpica i entròpica en els nostres càlculs dinàmics. Els resultats es poden veure a les figures 6 i 7 de l'article 6 del proper capítol. L'esmentada figura 6 mostra l'evolució de la posició de l'estat de transició sobre el camí de reacció per diferents temperatures. Es pot apreciar com, de la mateixa

manera en que havia estat observat per Rai i Truhlar anteriorment,¹⁵⁶ l'estat de transició a temperatures cada cop més altes es situa progressivament més proper als productes. La raó la trobem a la figura 7 del mateix article, on es fa una descomposició de la corba d'energia lliure d'activació en les seves components entàlpica i entròpica. Segons l'equació 5 de l'article, l'energia d'activació ve donada per l'addició del terme $2RT$ al terme $\Delta H^{\text{CVT},0}$. Això no obstant, en aquella figura s'aprecia clarament com el desplaçament de l'estat de transició cap a valors de la coordenada $R_{\text{C-O}}$ més petits és provocada pel terme $-T\Delta S^{\text{GT},0}$, fent que la posició a la qual ha de ser avaluat $\Delta H^{\text{CVT},0}$ estigui cada cop més desplaçada cap a productes. Aquest és la causa de que la constant de velocitat tingui una dependència negativa amb la temperatura.

Aquest efecte entròpic, però, no es dona a temperatures molt elevades. Arribada una temperatura (en l'article 565 K), el terme entròpic no pot forçar que l'estat de transició estigui situat més proper a productes. La causa és que el valor del terme $\Delta H^{\text{CVT},0}$ ja és prou negatiu com per fer que el màxim de la corba $\Delta G^{\text{CVT},0}$ no es desplaci més. Així, la nostra predicció és que, a temperatures molt elevades, l'energia d'activació es farà positiva (veure figura 5 de l'article 6).

5. ARTICLES

Article 1

“On the interpolation of the frequencies of vibrational modes in variational transition state calculations: an adiabatic or diabatic scheme?”

Jordi Villà, Angels González-Lafont, José M. Lluch, Juan Bertrán

Molecular Physics, **1996**, *89*, 633.

On the interpolation of the frequencies of vibrational modes in variational transition state calculations: an adiabatic or diabatic scheme?

By JORDI VILLÀ, ANGELS GONZÁLEZ-LAFONT, JOSÉ M. LLUCH and JUAN BERTRÁN

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain

(Received 7 November 1995; accepted 19 March 1996)

The convenience of a diabatic or an adiabatic interpolation of frequencies in variational transition state calculations involving interpolation methodologies is discussed. The gas phase proton transfer between butanone and a hydroxide anion has been used to illustrate the theoretical discussion. For example, it has been shown that if vibrational normal mode crossings exist the simple adiabatic interpolation can produce incorrect entropy contributions and, as a consequence, a spurious displacement of the generalized transition state.

1. Introduction

Variational transition state theory constitutes the best statistical approximation available nowadays for evaluating the rate constant of a chemical process. This theory represents a clear improvement over conventional transition state theory mainly because the bottleneck of the reaction is allowed to be away from the saddle point [1–3]. In fact, the generalized transition state is variationally located at that orthogonal surface to the minimum energy path (MEP), dividing reactants from products, that minimizes the recrossing or, in other words, that maximizes the free energy of the reaction. However, the application of variational transition state theory to any chemical system needs a larger amount of potential energy information than conventional transition state theory. In particular, energies, gradients and Hessian (force constant) matrices have to be calculated not only at the stationary points but also at a number of selected points along the MEP.

From the chemical point of view, especially for large molecular systems, an analysis of the results is often necessary in order to understand the different factors that intervene in the mechanism of the chemical reaction. In addition to the variational transition state rate constant, such an analysis involves calculating the zero point correction, enthalpy curve, entropy curve, free energy curve, coupling elements, reaction path curvature, factorization of the variational effects (including the factorization of the contribution of different kinds of frequency), factors contributing to isotope effects, and tunnelling corrections. Eigenvalues (frequencies) and eigenvectors of the projected Hessian matrices, the study of their variation along the MEP being very useful in itself, are intermediate data needed to obtain all this chemical information.

There are several options for the manner in which the potential energy information is introduced in the dynamics calculation. The best option, although the most

expensive, would be the 'direct dynamics' approach [4–14], where the information is obtained directly from the potential energy hypersurface at the time it is needed and without any kind of interpolation. An option that drastically reduces the computational cost of the calculation is interpolated variational transition state theory (IVTST) [15–17]. Following this methodology, the quantities needed for variational transition state and tunnelling calculations are evaluated by interpolation from limited but accurate electronic structure information. The unknown parameters of the analytical functions used for interpolating in IVTST can be determined completely using no more than five points of the potential energy hypersurface. In particular, the different IVTST methodologies use three to five points, i.e., reactants, saddle point, products and zero, plus one or two extra points in the region near the saddle point. The main advantage of IVTST is the small number of electronic structure calculations needed, as no MEP is really evaluated in the dynamics calculation. The major concern is whether the information obtained from the calculations at those selected points so close to the saddle point is sufficient to achieve an accurate interpolation along the entire reaction path needed for variational transition state calculations. Also, difficulties such as possible vibrational mode crossings can arise when one attempts to interpolate in the region near the saddle point limited information to reactants and products. A more recent interpolation scheme is variational transition state theory with interpolated corrections (VTST-IC) [18, 19]. In this methodology, a great number of points at a low level MEP are calculated and higher electronic structure calculations are made next but only at three points on the reaction path: in particular, the saddle point and two stationary points, one on the reactant side of the reaction path and the other one on the product side. Instead of interpolating the reaction path information directly, in the VTST-IC approach the magnitudes interpolated are the differences between the low level and the high level values evaluated at the three points just mentioned.

Another methodology involves calculating energies and gradients of a great number of points on the MEP at an adequate level of accuracy. The Hessian matrices are then calculated directly from the potential energy hypersurface at several selected points, just as was done in the previous methodologies. In this last case, though, the second derivative matrices may correspond to points more spread out all along the reaction path. In this methodology the convergence of the calculated rate constants is analysed as a function of the Hessian grid, in order to describe reliably the critical regions for the variational transition state location and for the tunnelling calculation [20–22]. The extra information required is interpolated by using Lagrange polynomials.

In all these interpolation schemes the vibrational modes at the selected points calculated directly on the potential energy hypersurface have to be correlated in order to interpolate the frequencies at the points in between. The main purpose of the present paper is to discuss whether an adiabatic or a diabatic interpolation of frequencies must be carried out when using any of these interpolation methodologies. In an adiabatic interpolation, the vibrational modes of the selected points on the MEP are associated by listing them in order of decreasing frequency, with no involvement of symmetry, while in a diabatic interpolation, it is assumed that the vibrational modes preserve their character along the MEP.

Nowadays many people working in variational effects on chemical reactions use frequency interpolation methods. As a matter of fact, the most extended standard programs (Polyrate, Morate) for variational calculations on chemical reactions

provide these interpolation methods. Therefore, a discussion of the convenience of a diabatic or an adiabatic interpolation can be useful for researchers in this field.

2. Computational details

To calculate reaction rates by variational transition state theory, potential energy information at the different stationary points of the chemical process is required, as well as some knowledge of the potential energy in a region around the MEP connecting reactants to products. We present first in this section the computational details concerning those electronic structure calculations. Next, the technical details of the dynamical calculations are given.

2.1. Electronic structure calculations

Ab initio restricted Hartree–Fock calculations were carried out using the split valence 6-31 + G basis set, which contains a diffuse sp shell on atoms other than hydrogens. Full geometry optimization and direct location of stationary points, minima and saddle points, were performed by diagonalizing their Hessian matrices and looking for zero or one negative eigenvalue, respectively.

The minimum energy path (MEP) was calculated in mass weighted Cartesian coordinates by using the fourth-order Runge–Kutta method [23, 24], and the maximum step size chosen was $0.025 a_0 \text{ amu}^{1/2}$ ($a_0 = \text{bohr} \approx 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$; $\text{amu} \approx 1.66056 \times 10^{-27} \text{ kg}$). Analytical Hessians were calculated at selected points along the MEP.

All electronic structure calculations were made using the GAMESS 93 electronic structure code [25].

2.2. Dynamical calculations

The variational transition state procedure used in this work is called canonical variational transition state theory (CVT) [26]. This theory yields hybrid (i.e., classical reaction path motion with other degrees of freedom quantized) rate constants. However, since the rotational energy levels generally are closely spaced, little accuracy is lost if we approximate the quantal rotational partition functions by the classical ones. For vibrations, in the present study, the partition functions were calculated quantum mechanically within the harmonic approximation. No quantal effects (i.e., tunnelling) for motion along the reaction coordinate were included.

The potential energy information (energies, gradients and Hessians), calculated at selected points along the MEP, was input into POLYRATE 5.1 [27]. A generalized normal mode analysis along the MEP was made by diagonalization of matrices coming from the projection of each Hessian over the subspace orthogonal to the gradient, the translations and the infinitesimal rotations, according to a procedure described by Miller *et al.* [28]. The correlation of frequencies, described in the next section, between those points on the MEP was done by using a new methodology implemented in one of our programs.

The extra information (potential energy and generalized vibrational frequencies) at intervals of $0.005 a_0$, in mass-scaled Cartesian coordinates, stepping out from the saddle point, was calculated in POLYRATE 5.1 by a 5-point order Lagrange interpolation. We choose the reduced mass to be 1 amu in the mass-scaled Cartesian coordinate system so both the mass-weighted and mass-scaled coordinate systems yield numerically identical results.

3. Results and discussion

To illustrate our theoretical discussion on the way the interpolation of frequencies along the MEP has to be done in a dynamics calculation, we have chosen as a model reaction the gas phase proton transfer, schematically shown in figure 1, between butanone and a hydroxide anion. It has been assumed that this reaction is a unimolecular process, the reactant being a hydroxide anion hydrogen bonded to a methylene hydrogen atom of butanone.

The final results of the variational transition state calculations, shown in table 1, were obtained using the electronic structure information (energies, gradients and Hessians) directly calculated at 101 selected points of the MEP. In this table, the values of the canonical variational transition state rate constants k at different temperatures T are indicated along with the location of the generalized transition states s_* , the adiabatic potential energy values V_a^G at that location (measured from the minimum of the potential energy surface corresponding to the reactant) and the free energy barriers ΔG imposed by the generalized transition state. It should be noted that the adiabatic potential energy includes the classical potential energy plus the zero-point energy contribution. From the table we deduce that the displacement of the generalized transition state from the saddle point ($s = 0$) is very small (i.e., negligible variational effects are present) although the variational effect increases with temperature, moving the generalized transition state towards the reactant (negative region of the s values). The adiabatic potential energy values change very slightly with temperature, showing a small decrease when the temperature goes up and the generalized transition state moves towards the reactant. The free energy barriers present very small differences also with temperature, except at the highest temperature where the entropic factor becomes more significant.

In the calculations presented so far there was no need to interpolate extra information between the 101 values directly calculated from the potential energy surface (apart from the interpolation that POLYRATE does in order to follow the MEP), because that number of points is sufficient for performing a reliable location of the generalized transition state. In order to test the two criteria for interpolating the frequencies along the MEP, we choose several subsets of points contained in the 101-point initial selection. In these cases, the intermediate information needs to be obtained by interpolation from the points calculated directly on the potential energy surface. As we have already indicated, if an adiabatic interpolation is undertaken the

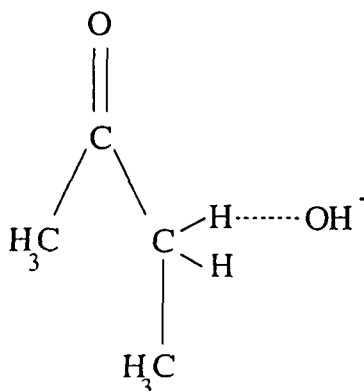


Figure 1. Schematic representation of the model reaction.

Table 1. Generalized transition state properties for the case using 101 points of the MEP.

T/K	s_*/a_0	$V_a''(s_*)/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G(s_*)/\text{kcal mol}^{-1}$	k/s^{-1}
2000	-0.0323	89.011	8.166	5.34×10^{12}
1000	-0.0289	89.015	6.767	6.92×10^{11}
500	-0.0248	89.019	6.347	1.75×10^{10}
400	-0.0232	89.020	6.295	3.03×10^9
350	-0.0223	89.020	6.278	8.76×10^8
298	-0.0211	89.021	6.269	1.57×10^8
250	-0.0199	89.022	6.270	1.72×10^7
230	-0.0193	89.022	6.274	5.23×10^6
200	-0.0183	89.023	6.286	5.64×10^5
180	-0.0176	89.023	6.297	8.49×10^4
150	-0.0164	89.023	6.319	1.94×10^3
100	-0.0142	89.024	6.369	2.50×10^{-2}

eigenvectors associated with each normal mode at the selected points of the MEP are correlated by just the decreasing order of their corresponding frequencies. In a diabatic scheme though, the correlation between eigenvectors of two different points has to be done in accordance with the changing character of those vectors. For that purpose, we have developed a program that makes that kind of diabatic correlation automatically. The main trends of the algorithm implemented in our program to diabatically correlate eigenvectors is presented next.

The criterion followed in this work for establishing diabatic type correlations is based on the calculation of scalar products between the eigenvectors associated with each vibrational normal mode at two points (p1 and p2) directly calculated on the MEP. The basic idea of this algorithm is to maximize the scalar products between eigenvectors that are correlated because mathematically the similarity between two unitary vectors translates into a scalar product close to unity. The practical way of evaluating this similarity between pairs of eigenvectors consists of the following. First, we calculate the scalar product between each eigenvector of p1 and each eigenvector of p2 resulting in a $(3N-7) \times (3N-7)$ matrix, N being the number of atoms of the molecular system. Among all these products we then select the largest value and record its file and column as the two correlated frequencies. Once that file and column are eliminated from the matrix of scalar products, the selection procedure is repeated until all eigenvectors are paired.

Table 2 presents the results (298 K) of the two types of interpolation for the different subsets of points. Those subsets correspond to aleatory distributions of points in the interval chosen of the MEP in the most complete calculation with 101 points, with the exception of the 10-point subset where the 10 points are concentrated in the region of the saddle point. The results in table 2 show that the location of the generalized transition state with the subset of 74 points is very similar to the displacement observed in the calculation with 101 points (table 1) where no interpolation really was needed. In decreasing the number of aleatory distributed points, the results slightly worsen. However, with the subset of 10 points, the location of the generalized transition state is described as well as in the 74 point calculation, because all those 10 points are located close to the saddle point, in the region where the generalized transition state appears. The adiabatic results are in general comparable

Table 2. Location of the generalized transition states (298 K) for different subsets of the MEP points following a diabatic or an adiabatic interpolation.

Number of points	s_* (diabatic)/ a_0	s_* (adiabatic)/ a_0
74	-0.0180	-0.0180
56	-0.0185	-0.0185
37	-0.0312	-0.0241
19	-0.0335	-0.0250
10	-0.0180	-0.0180

with those just described and obtained by diabatic interpolation of the frequencies. The fact that the adiabatic and the diabatic interpolations give similar results is due to the lack of significant vibrational mode crossings in the region close to the saddle point, where the generalized transition state appears for the present chemical system.

The point now is to understand what would happen if several of those crossings appeared in the proximity of the generalized transition state. In a linear or Lagrange interpolation, like the one we are using here, the values of the frequencies at the interpolated points if crossings are present obviously would be different when a diabatic or an adiabatic interpolation is employed. However, the addition of those frequencies, that gives the zero-point energy contribution, is invariant with the kind of interpolation undertaken in the calculation. Nevertheless, the entropic contribution, that depends exponentially on the frequencies, takes different values at the interpolated points if crossings are present. The variation of the entropic factor may affect the free energy curve significantly enough to modify the location of the generalized transition state.

In order to illustrate how the entropic factor depends on the interpolating scheme when crossings of vibrational modes exist, we carried out a numerical experiment which basically consisted of creating artificial crossings in the region of the generalized transition state of our chemical system. For that purpose we selected six points among the 101 points initially evaluated on the potential energy surface. The s values corresponding to those six selected points are: -0.31077 , -0.16079 , -0.03583 , 0 , 0.06083 and $0.16083 a_0$. Given those six points and their frequencies, calculated directly from the Hessian matrices, we studied two different cases. In case A, the frequencies of the second and fifth vibrational normal modes (where the numeration corresponds to classifying the normal modes in ascending order of frequencies) were exchanged at the fourth point ($s = 0$) and beyond. This means that from this fourth point, keeping unchanged the nature of each normal mode, the second lower frequency is assigned to normal mode number five while the fifth lower frequency is assigned to normal mode number two. This exchange of frequencies gives rise to an artificial crossing between the third and fourth points. In case B, the same exchange of frequencies was made but one point closer to the reactant, i.e., at the third point ($s = -0.03583 a_0$) and beyond. The artificial crossing in case B appears then between the second and third points. Figure 2 presents the interpolation of the six lowest frequencies in the region where the numerical experiments were carried out. Figure 2(a) illustrates the diabatic interpolation between those frequencies in case A, whereas figure 2(b) corresponds to the diabatic interpolation in case B. Figure 2(c) presents the adiabatic interpolation of frequencies which is common for cases A and B (because the

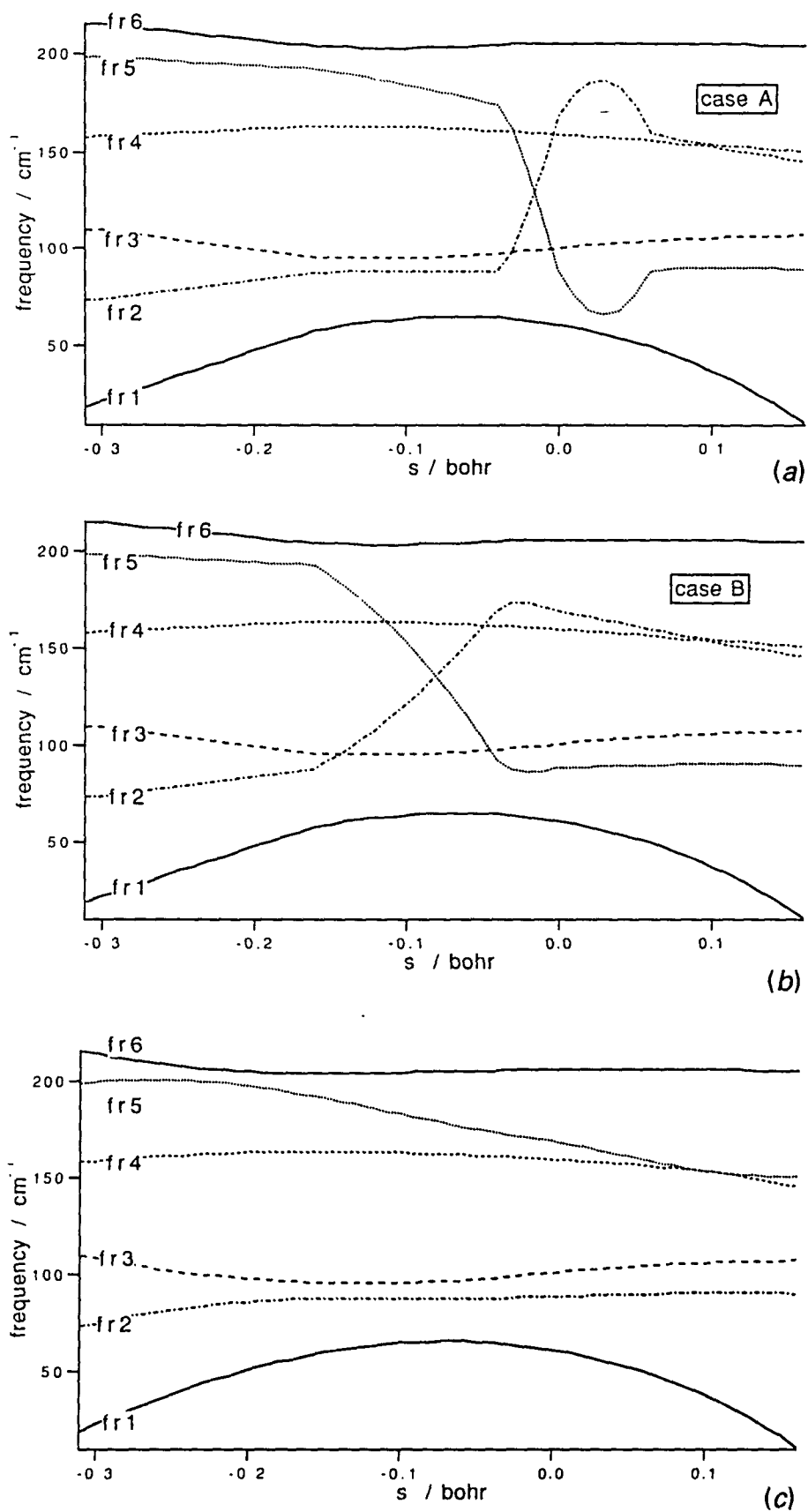


Figure 2. (a) Diabatic interpolation of the six lowest frequencies along the MEP (experiment A); (b) diabatic interpolation of the six lowest frequencies along the MEP (experiment B); and (c) adiabatic interpolation of the six lowest frequencies along the MEP (experiment A or B).

Table 3. Values for the six lowest frequencies (in cm^{-1}). Frequencies corresponding to i , k and m points have been calculated directly from the Hessian matrices. Frequencies corresponding to j and l points have been interpolated adiabatically (the results are common for cases A and B). The values of the adiabatic potential energy at the two interpolated points are also shown.

	Point				
	i	j	k	l	m
s/a_0	-0.16079	-0.10	-0.03583	-0.02	0
	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)
	204	203	206	206	206
	192	184	173	171	169
	163	163	161	160	159
	95	95	98	99	100
	87	88	87	88	88
	58	64	65	63	61
$V_a^c(s)/\text{kcal mol}^{-1}$		88.7814		89.0185	

Table 4. Values for the six lowest frequencies (in cm^{-1}). Frequencies corresponding to k and m points have been calculated directly from the Hessian matrices. Frequencies corresponding to the l point have been interpolated diabatically (case A). The value of the adiabatic potential energy at the interpolated point is also shown.

Point k $s = -0.03583 a_0$	Point l $s = -0.02 a_0$	Point m $s = 0$
(...)	(...)	(...)
206	206	206
173	140	169
161	160	159
98	99	100
87	119	88
65	63	61
$V_a^c(s = -0.02) = 89.0185 \text{ kcal mol}^{-1}$		

adiabatic scheme ignores whatever crossing may exist). Tables 3, 4, and 5 present some numerical results of the interpolations of figure 2. In table 3 the six lowest adiabatic interpolated frequencies of our chemical system at two points ($s = -0.010 a_0$ and $s = -0.020 a_0$) are presented along with the frequencies calculated directly from the Hessian matrices at the three points, of the six selected, used for the interpolation in this region. The values of the adiabatic potential energy at the two interpolated points are also indicated. In table 4 the six lowest frequencies at the third and fourth points are given along with the interpolated results at $s = -0.010 a_0$, in the region where the artificial crossing was placed in experiment A. The same kind of numerical results are given for experiment B in table 5 but, in this case, the calculated frequencies given are for the second and third points, and the interpolated result corresponds to $s = -0.020 a_0$ in the region where the artificial crossing was placed in experiment B. The values of the adiabatic potential energy at the interpolated points in tables 4 and 5 are also given. Those two values are identical to the adiabatic ones of table 3. This fact shows numerically what we have already stated: even if crossings are present, a diabatic or an adiabatic correlation of frequencies does not modify the zero-point

Table 5. Values for the six lowest frequencies (in cm^{-1}). Frequencies corresponding to i and k points have been calculated directly from the Hessian matrices. Frequencies corresponding to the j point have been interpolated diabatically (case B). The value of the adiabatic potential energy at the interpolated point is also shown.

Point i $s = -0.16079 a_0$	Point j $s = -0.10 a_0$	Point k $s = -0.03583 a_0$
(...)	(...)	(...)
204	203	206
192	153	173
163	163	161
95	95	98
87	120	87
58	64	65
$V_a^G(s = -0.10) = 88.7814 \text{ kcal mol}^{-1}$		

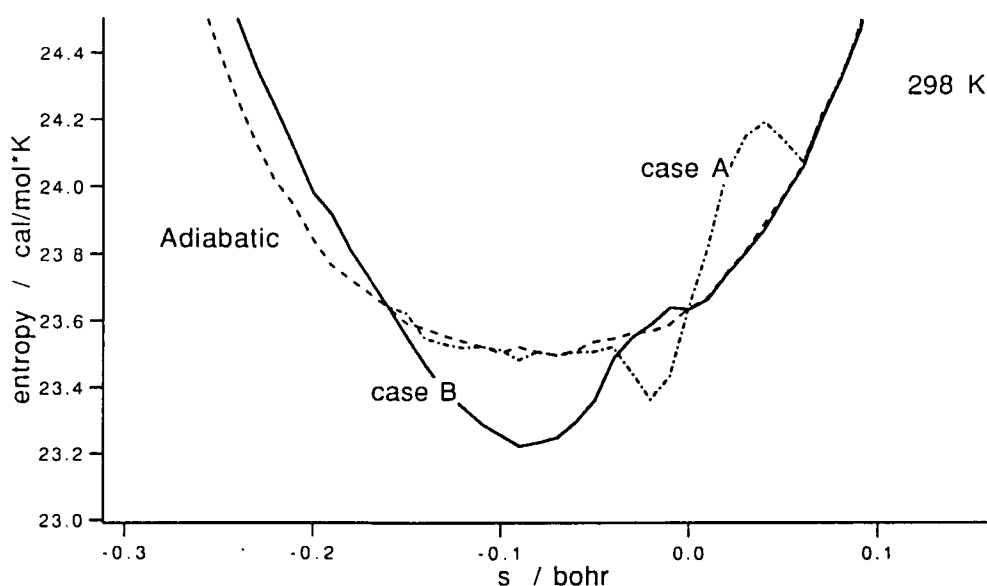


Figure 3. Vibrational entropy contributions versus s (at 298 K) obtained in the two diabatic interpolations (experiments A and B) and in the adiabatic interpolation.

energy contribution at the interpolated points if a linear or a Lagrange type of interpolation algorithm is used, although individual frequencies at these points do depend on the kind of correlation used.

Using the interpolated frequencies, the vibrational contribution to the entropy can be calculated along the MEP. The results obtained for the vibrational entropic term at 298 K versus s are presented in figure 3. It can be seen that the vibrational entropy takes different values, particularly in the regions where crossings exist, if a diabatic (case A or B) or an adiabatic type of interpolation is carried out.

Differences in the entropic term will affect the free energy function. So, we present in figure 4 the free energy curves versus s for diabatically (case A or B) or adiabatically interpolated frequencies at 298 K (figure 4(a)) and 2000 K (figure 4(b)). The above described entropy variations are the cause of the free energy discrepancies, which increase when the temperature goes up. As a consequence, the location of the variational transition state is altered depending on the kind of interpolation

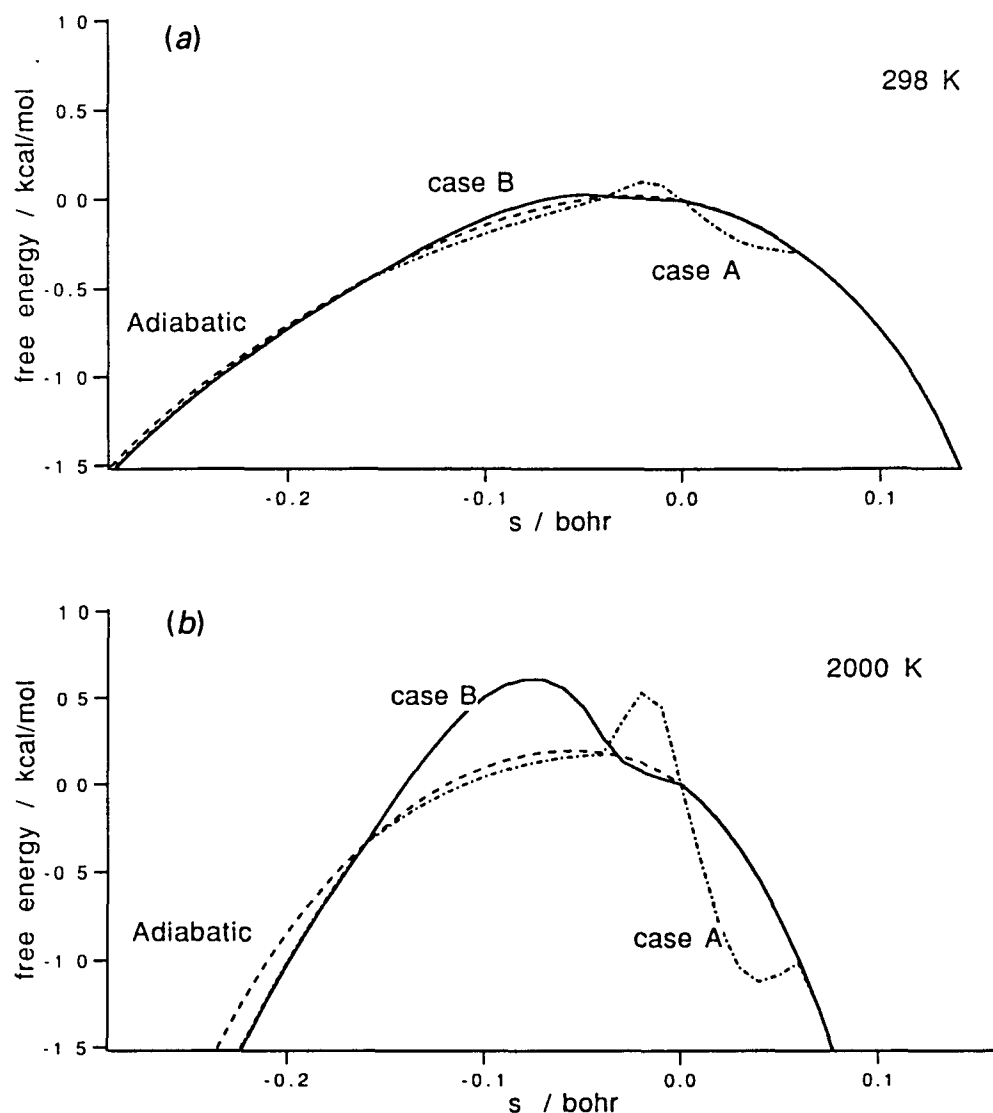


Figure 4. Free energy curves versus s for diabatically (cases A and B) or adiabatically interpolated frequencies: (a) at 298 K; and (b) 2000 K.

scheme chosen. As an example, the variational transition state at 2000 K appears at $s = -0.0421 a_0$ when we use an adiabatic interpolation, but at $s = -0.0174 a_0$ or $s = -0.0757 a_0$ when the frequencies are diabatically interpolated in cases A or B, respectively.

4. Conclusion

One strategy to save computer time in variational transition state calculations consists of calculating the Hessian matrices (needed to obtain the vibrational frequencies by diagonalization of the projected Hessians) only in a few selected points along the MEP. However, this option obliges us to generate the frequencies at the remaining points by interpolation among the values directly calculated from the Hessians. Indeed, a diabatic correlation of vibrational normal modes (that is, associating each eigenvector in a point with the most similar eigenvector in the following selected MEP point) seems the best way to obtain, by interpolation, frequency values at the intermediate points which can be close to the true values that would have been obtained if the Hessians were calculated all along the MEP. The

problem arises from the fact that an interpolation derived from an adiabatic correlation of the vibrational normal modes is much simpler, since a knowledge only of the frequencies at the selected points is required.

It is evident that differences among results derived from diabatic and adiabatic interpolation appear when there are crossings of vibrational normal modes. Using a simple chemical system as an example, we have shown that the zero-point energy contribution (and, therefore, the adiabatic potential energy) is not dependent on the kind of interpolation if a linear or Lagrange interpolation methodology is used. However, the entropic term can vary, particularly if the crossing affects normal modes of low frequencies. As a consequence, an adiabatic interpolation leads in this case to a wrong free energy curve, and can provoke the location of a false generalized transition state in the region corresponding to the crossing. Indeed, the magnitude of this effect depends on the weight of the enthalpic term: if the adiabatic potential energy varies smoothly in the region corresponding to the true generalized transition state, the wrong determination of the entropic term would be likely to produce a spurious displacement of the transition state.

To summarize, we think that the interpolation of frequencies is necessary as an intermediate step for many applications, at least for chemical reactions of medium and large sizes. Then, different schemes have to be tested. As an example, we have demonstrated that entropy and free energy can be evaluated incorrectly if an adiabatic interpolation is employed.

Financial support from DGICYT (Ministerio de Educación y Ciencia de España) through Project No. PB92-0613 is gratefully acknowledged.

References

- [1] TRUHLAR, D. G., and GARRETT, B. C., 1980, *Accounts chem. Res.*, **13**, 440.
- [2] TRUHLAR, D. G., and GARRETT, B. C., 1984, *Ann. Rev. phys. Chem.*, **35**, 159.
- [3] TRUHLAR, D. G., ISAACSON, A. D., and GARRETT, B. C., 1985, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Vol. 4, edited by M. Baer (Boca Raton, FL: CRC Press), p. 1.
- [4] BALDRIGE, K. K., GORDON, M. S., STECKLER, R., and TRUHLAR, D. G., 1989, *J. phys. Chem.*, **93**, 5107.
- [5] TRUHLAR, D. G., and GORDON, M. S., 1990, *Science*, **249**, 491.
- [6] GARRETT, B. C., KOSZYKOWSKI, M. L., MELIUS, C. F., and PAGE, M., 1990, *J. phys. Chem.*, **94**, 7096.
- [7] GONZÁLEZ-LAFONT, A., TRUONG, T. N., and TRUHLAR, D. G., 1991, *J. phys. Chem.*, **95**, 4618.
- [8] VIGGIANO, A. A., PASHKEWITZ, J. S., MORRIS, R. A., PAULSON, J. F., GONZÁLEZ-LAFONT, A., and TRUHLAR, D. G., 1991, *J. Amer. chem. Soc.*, **113**, 9404.
- [9] TRUHLAR, D. G., LU, D.-H., TUCKER, S. C., ZHAO, X. G., GONZÁLEZ-LAFONT, A., TRUONG, T. N., MAURICE, D., LIU, Y.-P., and LYNCH, G. C., 1992, *ACS Symp. Ser.*, **502**, 16.
- [10] LIU, Y.-P., LYNCH, G. C., TRUONG, T. N., LU, D.-H., TRUHLAR, D. G., and GARRETT, B. C., 1993, *J. Amer. chem. Soc.*, **115**, 2408.
- [11] LIU, Y.-P., LU, D.-H., GONZÁLEZ-LAFONT, A., and TRUHLAR, D. G., 1993, *J. Amer. chem. Soc.*, **115**, 7806.
- [12] TRUONG, T. N., and McCAMMON, J. A., 1991, *J. Amer. chem. Soc.*, **113**, 7504.
- [13] TRUONG, T. N., 1994, *J. chem. Phys.*, **100**, 8014.
- [14] TRUONG, T. N., 1994, *J. phys. Chem.*, **98**, 9558.
- [15] GONZÁLEZ-LAFONT, A., TRUONG, T. N., and TRUHLAR, D. G., 1991, *J. chem. Phys.*, **95**, 8875.
- [16] MELISSAS, V. S., and TRUHLAR, D. G., 1993, *J. chem. Phys.*, **99**, 1013.
- [17] MELISSAS, V. S., and TRUHLAR, D. G., 1993, *J. chem. Phys.*, **99**, 3542.
- [18] HU, W.-P., LIU, Y.-P., and TRUHLAR, D. G., 1994, *J. chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 1715.

- [19] CORCHADO, J. C., ESPINOSA-GARCÍA, J., HU, W.-P., ROSSI, I., and TRUHLAR, D. G., 1995, *J. phys. Chem.*, **99**, 687.
- [20] ISAACSON, A. D., WANG, L., and SCHEINER, S., 1993, *J. phys. Chem.*, **97**, 1765.
- [21] ESPINOSA-GARCÍA, J., and CORCHADO, J. C., 1994, *J. chem. Phys.*, **101**, 1333.
- [22] ESPINOSA-GARCÍA, J., and CORCHADO, J. C. 1994, *J. chem. Phys.*, **101**, 8700.
- [23] BALDRIGE, K. K., GORDON, M. S., STECKLER, R., and TRUHLAR, D. G., 1989, *J. phys. Chem.*, **93**, 5107.
- [24] MELISSAS, V. S., TRUHLAR, D. G., and GARRETT, B. C., 1992, *J. chem. Phys.*, **96**, 5758.
- [25] SCHMIDT, M. W., BALDRIGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S. J., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., and MONTGOMERY, J. A., 1993, *J. comput. Chem.*, **14**, 1347.
- [26] ISAACSON, A. D., and TRUHLAR, D. G., 1982, *J. chem. Phys.*, **76**, 1380.
- [27] LIU, Y.-P., LYNCH, G. C., HU, W.-P., MELISSAS, V. S., STECKLER, R., GARRETT, B. C., LU, D.-H., TRUONG, T. N., ISAACSON, A. D., RAI, S. N., LAUDERDALE, G. C., JOSEPH, T., and TRUHLAR, D. G., 1993, Polyrate, version 5.1 (Minneapolis: University of Minnesota) unpublished.
- [28] MILLER, W. H., HANDY, N. C., and ADAMS, J. E., 1980, *J. chem. Phys.*, **72**, 99.

Article 2

“Variational transition state theory without the minimum-energy path”

Jordi Villà, Donald G. Truhlar

Theoretical Chemistry Accounts **1997**, 97, 317.

Variational transition state theory without the minimum-energy path

Jordi Villa* **, Donald G. Truhlar

Department of Chemistry and Supercomputer Institute, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455-0431, USA

Received 22 January 1997 / Accepted 11 March 1997

Abstract. In this paper we propose a method for carrying out variational transition state theory calculations without first obtaining a converged minimum-energy path (MEP). We illustrate the method in two ways: first of all by employing an unconverged MEP and secondly by using a dynamically optimized distinguished reaction path. Preliminary tests of the algorithm for the reactions $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ and $\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ are very encouraging.

Key words: Variational transition state theory – Reaction path – Optimization of dividing surface – Dynamics – Free energy of activation

1 Introduction

Variational transition state theory (VTST) provides a powerful computational tool for the study of chemical reaction rates, and it has been applied successfully to a variety of reactions in both the gaseous and condensed phases. Several reviews are available [1–8]. The ultimate justification for the variational aspect of VTST is the theorem, strictly valid only in classical mechanics, that the one-way reactive flux through a dividing surface separating reactants and products provides an upper bound to the local-equilibrium reaction rate [9–12]. It is well known that the statistical mechanical evaluation of the one-way flux coefficient at temperature T through a trial dividing surface, generalized transition state (GT), parameterized by a set of parameters P yields [9–12]

$$k(T) = \frac{\tilde{k}T}{h} K^{\ddagger 0} \exp\{-[G^{\text{GT}0}(T, P) - G^{R0}(T)]/RT\} \quad (1)$$

where \tilde{k} is Boltzmann's constant, h is Planck's constant, $K^{\ddagger 0}$ is unity for unimolecular reactions and the reciprocal of the concentration in the standard state for bimolecular reactions, $G^{\text{GT}0}(T, P)$ is the standard-state molar free energy of systems in the dividing surface, $G^{R0}(T)$ is the standard-state molar free energy of reactants, and R is the gas constant. When the parameter P in Eq. (1) is varied to maximize the free energy of the GT, Eq. (1) becomes the canonical VTST expression for the rate coefficient, usually abbreviated CVTST or CVT. In practice, Eq. (1) is usually multiplied by a transmission coefficient to account for, inter alia, tunneling, nonclassical reflection along the reaction coordinate, and incomplete minimization of the rate coefficient with respect to P , but consideration of such refinements is beyond the scope of the present paper.

We note as critical background for what follows that a system mathematically localized in a dividing surface has one less degree of freedom than an equilibrium species. Thus, for a reactive system with N atoms, a nonlinear GT has 3 translations, 3 rotations, $3N-7$ vibrations, and one degree of freedom orthogonal to the dividing surface. The last-named degree of freedom is traditionally called the reaction coordinate or the "missing" degree of freedom. Both conventional and VTST assume that the missing degree of freedom is locally separable. In classical mechanics, if this degree of freedom is not locally separable, one expects the upper bound to be a poor one due to trajectories recrossing the dividing surface (recrossing and breakdown of the bound can also occur due to global nonseparability, so local separability is a necessary but not a sufficient criterion for the accuracy of the theory). In a quantum mechanical computation, where vibrations are quantized in calculating the free energies, local nonseparability of the reaction coordinate is again expected to make the calculated rate coefficient too high, due now to the quantum mechanical analog of recrossing trajectories. In addition, local nonseparability makes the validity of any approximations (e.g., the harmonic approximation) employed in calculating $G^{\text{GT}0}(T, P)$ quite uncertain, which could cause the calculated rate coefficient to be either too large or too small. In this respect we remind

* Visiting scientist, Fall 1996–Winter 1997

** Present address: Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Correspondence to: D.G. Truhlar

the reader that in a quantum mechanical world, it is more appropriate to visualize the GTs as having a finite width in the direction of the reaction coordinate [8, 13], so nonseparability becomes even more significant.

Almost all practical applications of VTST have used the same prescription for parameterizing the trial surfaces, which are called GTs, and which are the trial variational transition states. This prescription, introduced in 1979 [14–17], is strongly tied to a steepest-descent reaction path. First one calculates the steepest-descent path in isoinertial coordinates (i.e., coordinates scaled to the same reduced mass for all possible directions of motion, e.g., normal coordinates of the saddle point or mass-scaled or mass-weighted Cartesians). Such a steepest-descent path is called the minimum-energy path (MEP) [16, 18–20] or the intrinsic reaction path [21]. One defines a scalar reaction coordinate s as the signed arc length along this path. Then one defines a single trial surface for each value of s such that the trial surface intersects the MEP at s and is locally orthogonal to the path. Since a steepest-descent path, by definition, is locally tangent to the gradient of the potential energy function, this means that the trial dividing surface is, at the point where it intersects the MEP, orthogonal to the gradient. For this set of trial dividing surfaces, the parameter set P reduces to a single scalar variable s . Then $G^{\text{GT},0}(T, s)$ is maximized with respect to s .

Three critical questions arise at this point:

1. Is this set of trial dividing surfaces complete enough to find a variationally best transition state which is good enough to calculate accurate rate coefficients?

2. Is the reaction coordinate separable enough to make recrossing effects small when trial dividing surfaces are defined this way?

3. Are approximate quantized energy levels calculated with practical techniques for such trial dividing surfaces accurate enough to calculate quantitatively accurate rate coefficients in a quantum mechanical world?

These questions have been answered primarily through experience [2, 3, 8, 15, 16, 22–28] by comparing CVT rate constants to accurate quantal ones or to experimental values, and the answers appear to be (1) yes, (2) yes, (3) yes if curvilinear coordinates are used off the MEP and anharmonicity is included. When the harmonic approximation is employed and the vibrations are treated entirely in rectilinear coordinates, the quantized vibrational levels of the generalized transition are less physical, but the theory is still very useful for interpreting experiments and predicting experimental rate coefficients since the errors in the dynamical theory still appear to be much smaller than the typical error attributable to uncertainties in potential energy functions (e.g., an error of 1.4 kcal/mol in the barrier height leads to an error of a factor of 9.4 in the calculated rate coefficient at room temperature, and the errors due to rectilinear vibrational frequencies and neglect of anharmonicity are expected to be smaller than this in most cases). In the present paper we accept the limitations of rectilinear frequencies and the neglect of anharmonicity, but progress is being made in allowing the use of

curvilinear coordinates, as discussed elsewhere [29–31] and new practical methods that may be useful for including anharmonicity are available as well [32, 33].

The success of VTST calculations based on searching along the MEP for the best transition state has perhaps overshadowed one of its limitations, namely that it can be expensive to calculate the MEP because small step sizes are required to accurately compute a steepest-descent path [34]. *The main point of the present paper is to present a practical method for carrying out VTST calculations without calculating an MEP.* A spin-off benefit of the proposed algorithm is that it can also be used to extract a stable and meaningful CVT free energy of activation from an MEP-based calculation carried out with such large step sizes that previously available algorithms for calculating this quantity [34, 35] were unstable or inaccurate.

Two other concepts that should be explained as background to the present work are the distinguished-coordinate reaction path [36–38] which we call the distinguished coordinate path (DCP), and the gradient extremal path (GEP) [38–43]. Both these types of path, while not identical to the MEP, have the advantage that they can be calculated with arbitrarily large step sizes (because they are defined locally and not just in terms of following a path continuously from the saddle point), but in many cases they are expected to be close to, although definitely not on, the MEP. One way to understand the goal of the present work is to note that we have now developed an algorithm that can be used to carry out VTST calculations with data along a DCP, GEP, or incompletely converged MEP, whereas the previous algorithm required one to have data along a well-converged MEP. We will justify the new algorithm, though, in terms of the empirically successful MEP approach, and the approximations we make are such that the new method may well work best when the data points obtained by a DCP, GEP, or large-step-size MEP calculation (or any other similar method) are not too far from the true MEP. We emphasize again though that the previous algorithm was sensitive to even very small deviations of the path points from the true MEP.

A point on a DCP is obtained by distinguishing some internal coordinate as an approximate reaction coordinate, constraining it to some predetermined value, and optimizing the system (i.e., minimizing its energy) with respect to all the other internal coordinates. For example, in the concerted reaction $A + BC \rightarrow AB + C$, one might distinguish the A–B bond distance as an approximate reaction coordinate on the reactant side of the saddle point and the B–C bond distance as an approximate reaction coordinate on the product side.

A point on a GEP is obtained by finding the location where the gradient direction coincides with the direction of one of the eigenvectors of the hessian. Since the GEP in isoinertial coordinates passes through the reactants, products, and saddle point and is locally tangent to the MEP at those points, it is expected to often lie close to the converged MEP even at finite distances from the stationary points.

2 Theory

We assume that a Taylor series of the potential, valid through quadratic terms, is available for each of a series of points along some reaction path which is not the converged MEP. Specify these points as $k = 1, 2, \dots, K$. Let \mathbf{x} denote a $3N$ -dimensional rectilinear isoinertial coordinate system [32, 41]. (A rectilinear coordinate system is any coordinate system that can be obtained from atomic cartesian by a linear transformation; this includes normal-mode coordinates and Jacobi coordinates as special cases.) Although the present development is valid for any rectilinear, isoinertial coordinate system, for concreteness we let

$$x_i = (m_i/\mu)^{1/2} R_i, \quad (2)$$

where R_1, R_2, R_3, m_1, m_2 , and m_3 are the cartesian coordinates and mass of atom 1, R_4, R_5, R_6, m_4, m_5 , and m_6 are the cartesian coordinates and mass of atom 2, etc. Let $\mathbf{x}(k)$ denote the K points where data is available. We will consider trial dividing surfaces that are hyperplanes in \mathbf{x} and that pass through one of the points $\mathbf{x}^L(k)$. Let $\hat{\mathbf{n}}$ denote a unit vector normal to the hyperplane. For each k we optimize the orientation of the dividing surface to maximize the free energy of the generalized state at k . Define the optimized value as

$$G^{\text{OGT},0}(T, k) = \max_{\hat{\mathbf{n}}} G^{\text{GT},0}(T, k, \hat{\mathbf{n}}), \quad (3)$$

where $G^{\text{GT},0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$ is the free energy of the trial transition state passing through point k with orientation normal to $\hat{\mathbf{n}}$. Then the standard-state molar free energy of activation of the variational transition state is calculated by

$$G^{\text{CVT},0} = \max_k G^{\text{OGT},0}(T, k). \quad (4)$$

The new algorithm has two steps: (1) calculation of $G^{\text{GT},0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$, and (2) the maximization of this value with respect to the orientation of the hyperplane, as specified by its unit normal $\hat{\mathbf{n}}$.

Step 1, the calculation of $G^{\text{GT},0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$ proceeds as follows. We assume that the Taylor series of the potential is available through quadratic terms:

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \mathbf{g}^\dagger(k) \mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{r}^\dagger \mathbf{F}(k) \mathbf{r}, \quad (5)$$

where

$$\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{x}^L(k) \quad (6)$$

$$V_0 = V[\mathbf{x}^L(k)] \quad (7)$$

$$\mathbf{g}^L(k) = \left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^L(k)} = \left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r}=0}, \quad (8)$$

and

$$\mathbf{F}_{ij}(k) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^L(k)} \quad (9)$$

and \dagger denotes a transpose. Note that $\mathbf{g}^L(k)$ is the gradient and $\mathbf{F}(k)$ is the hessian in the isoinertial coordinate

system at $\mathbf{x}^L(k)$, and we have suppressed k in the notation for \mathbf{r} , although of course it is a different variable for each k considered.

Consider a particular value of k . First we find the minimum energy in the hyperplane. To accomplish this we define a projected hessian by

$$\mathbf{F}^P(\hat{\mathbf{n}}) = (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}^\dagger)(\mathbf{1} - \mathbf{P}^{\text{RT}})\mathbf{F}(\mathbf{1} - \mathbf{P}^{\text{RT}})(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}^\dagger), \quad (10)$$

where \mathbf{P}^{RT} projects onto the rotations and translations. This is a generalization of the projector of Miller et al. [45] and reduces to it if we replace $\hat{\mathbf{n}}$ by the gradient direction, which is given by

$$\hat{\mathbf{g}}^L = \mathbf{g}^L / |\mathbf{g}^L|. \quad (11)$$

[Generalizations similar to Eq. (10) have also been used in the context of constrained optimization and constrained reaction paths [46, 47]]. We also define a projected gradient

$$\mathbf{g}^{\text{PL}} = (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}^\dagger)(\mathbf{1} - \mathbf{P}^{\text{RT}})\mathbf{g}^L, \quad (12)$$

where the inclusion of the projector $(\mathbf{1} - \mathbf{P}^{\text{RT}})$ is not mathematically necessary (since the gradient is physically zero in the translational and rotational directions), but it may help reduce rounding errors. Then it is easily seen that the value of \mathbf{r} that minimizes Eq. (5) within the trial hyperplane is

$$\mathbf{r}^M = -(\mathbf{F}^P)^{-1} \mathbf{g}^{\text{PL}}. \quad (13)$$

Note that \mathbf{g}^{PL} and \mathbf{r} will be zero if $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{g}}^L$. Finally the minimum value of V is obtained as

$$V^M = V_0 + (\mathbf{g}^{\text{PL}})^\dagger \mathbf{r}^M + 1/2 (\mathbf{r}^M)^\dagger \mathbf{F}^P \mathbf{r}^M \quad (14)$$

and the quantized vibrational energies are evaluated by

$$\epsilon(n_1, \dots, n_{3N-7}) = V^M + \frac{h}{2\pi} \sum_{m=1}^{3N-7} \omega_m \left(n_m + \frac{1}{2} \right), \quad (15)$$

where n_m is the vibrational quantum number of mode m , and

$$\omega_m = (\Lambda_{mm}/\mu)^{1/2}, \quad (16)$$

where Λ_{mm} is an eigenvalue of \mathbf{F}^P .

Although the above equations are formally correct, \mathbf{F}^P has seven zero eigenvalues [six if $\mathbf{x}^L(k)$ corresponds to a linear geometry] and hence is singular; thus Eq. (13) cannot be calculated quite so easily. Instead we diagonalize \mathbf{F}^P

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{F}^P \mathbf{L} = \Lambda, \quad (17)$$

where the columns of \mathbf{L} are the eigenvectors. Then we transform the gradient vector and displacement vector to the eigenvector representation:

$$\mathbf{g}^{\text{EL}} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{g}^{\text{PL}} \quad (18)$$

and

$$\mathbf{r}^{\text{EM}} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{r}^M. \quad (19)$$

In the eigenvector representation, Eq. (13) is replaced by

$$\mathbf{r}^{\text{EM}} = -\Lambda^{-1} \mathbf{g}^{\text{EL}}. \quad (20)$$

If we order the eigenvalues and eigenvectors so that the zero eigenvalues come last, we can constrain the last seven elements of \mathbf{r}^{EM} to be equal to zero. This constrains the minimization to conserve the center-of-mass location and the orientation, and it forces the optimized geometry to remain in the trial hypersurface. This is easily accomplished by dropping the last seven rows and columns of \mathbf{A} , \mathbf{r}^{EM} , and \mathbf{g}^{EL} in Eq. (20). After solving the resulting $(3N - 7) \times (3N - 7)$ version of Eq. (20) in this reduced space, we add the last seven elements of \mathbf{r}^{EM} back as zeros, and we obtain the desired displacement vector in the original mass-scaled Cartesian coordinates by

$$\mathbf{r}^M = (\mathbf{L}^\dagger)^{-1} \mathbf{r}^{\text{EM}}. \quad (21)$$

Now consider step 2, the optimization of the direction of $\hat{\mathbf{n}}$. Step 1 above yields the optimum V^M and the frequencies which we use to calculate $G^{\text{GT},0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$. Call this $G(\hat{\mathbf{n}})$. We find the maximum of $G(\hat{\mathbf{n}})$ iteratively by the conjugate gradient algorithm [48a]. To apply the conjugate gradient algorithm we require the derivatives $\partial G / \partial (\hat{\mathbf{n}})_i$, where $(\hat{\mathbf{n}})_i$ is a component of $\hat{\mathbf{n}}$. These are evaluated by a two-point central difference algorithm. This algorithm produces trial values of $\hat{\mathbf{n}}$ that are not normalized, but this is not a problem since all we require is the direction of $\hat{\mathbf{n}}$, so we normalize $\hat{\mathbf{n}}$.

3 Examples

We will illustrate the theory with three examples. The first case corresponds to a CVT rate calculation at 200 K for the reaction $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. The other two correspond to the reaction $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$, and since our goal is just to illustrate the theory we consider only $T = 0$ K for this reaction. At zero temperature [17],

$$G^{\text{GT},0}(T = 0, k, \hat{\mathbf{n}}) = V_0 + \frac{h}{4\pi} \sum_{m=1}^{3N-7} \omega_m. \quad (22)$$

All calculations were performed with a modified version of the POLYRATE computer program, version 7.0 [49–51]

3.1 Example 1

The first case we consider is the reaction $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ with the Dunning-Walch-Schatz-Elgersma [52] potential energy function and with an unconverged MEP. The scaling mass is set equal to $m_{\text{OH}}m_{\text{H}_2}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8$ amu. The MEP was calculated by the Euler method [34, 35] with gradient step size δ and hessian step size 2δ in the range $s = -1.0$ to $+0.3$ a_0 . The value of δ is varied from 0.005 to 0.03 a_0 . For each value of δ , two calculations are carried out. The first uses our standard algorithms [35, 44, 49] including, e.g., interpolation of the free energies of activation by five-point Lagrangian interpolation as the method of searching for the maximum. The second calculation is identical to the first except that V^M and the frequencies are calculated from the Taylor series of Eq. (5), where \mathbf{x}^L is a point on

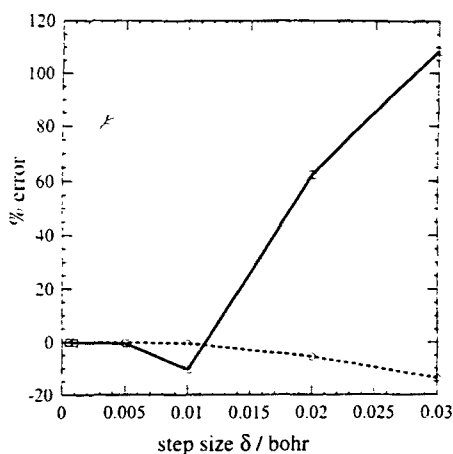


Fig. 1. Percentage error in CVT rate constant for $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ at 200 K as a function of step size δ used to calculate the reaction path. Squares connected by solid-line segments: original algorithm. Circles connected by dashed-line segments: new algorithm

the approximate (unconverged) MEP, by step 1 of the algorithm above, and the orientation of the dividing surface at each hessian point is numerically optimized by step 2 of the algorithm above. Figure 1 compares the calculated CVT rate constant at 200 K as a function of δ for the two procedures. When $\delta = 0.0005 a_0$, the two procedures give essentially identical results – though the second calculation gives slightly lower values for the CVT rate constant. The figure shows the percentage deviation from that converged value as δ is increased. We see that the original algorithm is very sensitive to lack of convergence of the MEP, with an error of 86% when $\delta = 0.025 a_0$. For that same value of δ , the new algorithm gives an error of only -10% .

3.2 Example 2

In the second example, we consider the reaction $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ in the high-pressure limit at the MP2/6-31G(*d,p*) [53] level of electronic structure with an unconverged MEP. We note for completeness that in the MP2/6-31G(*d,p*) approximation, the value of $G^{\text{GT},0}(T = 0, s)$ is below 38.75 kcal at the reactant geometry where the C–H bond length is 2.069 a_0 , increases to 83.42 kcal at the saddle point where the C–H bond distance is 3.523 a_0 , and then decreases to 70.68 kcal at the products where the C–H bond length is ∞ .

We set the scaling mass μ equal to 1 amu. The MEP was calculated with the Gonzalez-Schlegel mass-weighted internal-coordinates reaction-path algorithm [54] with a reaction-path step size of 0.02 a_0 and a hessian calculated every 0.02 a_0 . Again we performed two calculations, one with the original CVT algorithm and one with the new one described above. The results for $G^{\text{GT},0}(T = 0, k, s)$ are compared in the vicinity of the saddle point ($s = 0$) in Fig. 2. The calculation with the original algorithm is very noisy, and the one with the new algorithm is smooth. Based on past experience, we attribute the noise to lack of convergence of the MEP.

The new algorithm is much less sensitive to this than the old one.

3.3 Example 3

This example is again based on the reaction $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ in the high-pressure limit with the MP2 6-31G(*d,p*) electronic structure level. In this case we compare an MEP-based calculation of $G^{GT^0}(T=0,s)$ to two calculations based on a DCP, one of them using the hypersurface normal to the gradient and the other one using the algorithm above (steps 1 and 2).

The MEP-based calculation is the same as the calculation in example 2 that applies the new algorithm. This calculation is shown as the open circles connected by a dashed curve. The second and third calculations in

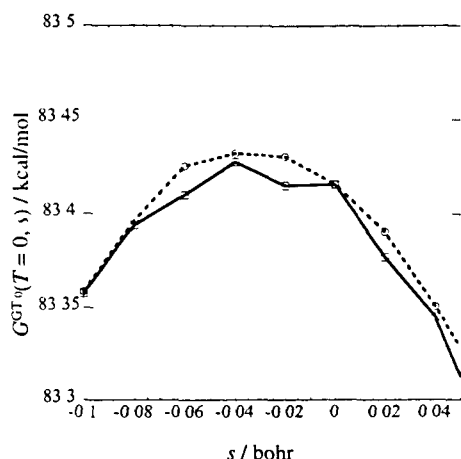


Fig. 2. $G^{GT^0}(T=0,s)$ for $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ as a function of position along the reaction path, which is an unconverged minimum-energy path (MEP). Squares connected by solid-line segments: original algorithm. Circles connected by dashed-line segments: new algorithm.

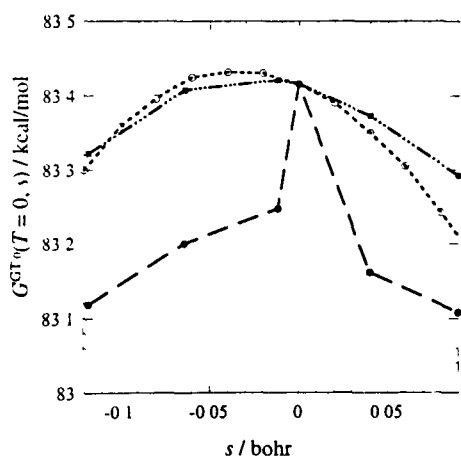


Fig. 3. $G^{GT^0}(T=0,s)$ for $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ as a function of position along the MEP. Circles connected by dashed-line segments: new algorithm with an MEP (same as dashed curve in Fig. 2). Filled circles connected by long dashed-line segments: original algorithm with a distinguished coordinate path (DCP). Filled squares connected by triple-dot-dash line segments: new algorithm with a DCP.

Fig. 3 are DCP calculations. With this algorithm, one can take arbitrarily large step sizes, and the points on the DCP and their corresponding free-energy values can be computed in any order since they do not depend on the other points. The distinguished coordinate is taken to be the bond length of the dissociating C—H bond. This internal coordinate is fixed successively at 1.82, 1.84, 1.86, 1.88 and 1.90 Å (or 3.3439, 3.477, 3.515, 3.553, and 3.590 a_0), and we also include the saddle-point geometry (where the C—H distance is 3.523 a_0) as part of the DCP; so $K=6$. The filled circles connected by a long-dashed line are the results of a DCP calculation using a dividing surface through $x^L(k)$ and normal to the gradient at $x^L(k)$. The filled squares connected by a chain curve in Fig. 3 are the results of a DCP calculation using the new algorithm of Sect. 2, in which the orientation of the dividing surface is optimized. The displacement vector $r^M(k)$ gives the location, relative to $x^L(k)$, of the point of minimum energy in the optimum dividing surface through $x^L(k)$.

The set of points $x^L(k)$ defines the DCP, but the analog of the MEP in this method is the set of re-optimized geometries given by

$$x^M(k) = x^L(k) + r^M(k). \quad (23)$$

which may be called the dynamically optimized DCP. In general one would assign an s value by fitting a curve through the collection of these points and calculating the signed distance from the saddle point along this curve. In the present case, we use the simplest possible curve, namely a sequence of straight-line segments connecting the points on the dynamically optimized DCP, including the saddle point. Note that in order to calculate the distance between $x^M(k)$ and $x^M(k+1)$, we must first be sure that the orientation of the molecular system is consistent [55]. In the present application this was accomplished in an approximate way by simply orienting each point so that its principal axes of inertia line up with the principal axes at the previous point. The straight line segments are used only to calculate s , yielding values of -0.117 , -0.064 , -0.012 , 0.040 , and $0.090 a_0$ for the five points at which a DCP calculation was carried out (recall that $s=0.0 a_0$ at the saddle-point location, which is $k=4$).

The first DCP calculation, namely that obtained with the dividing surface normal to the gradient, has a characteristic dip on both sides of the saddle point. This kind of dip is often found in unconverged MEP calculations, and it has the following origin. If a point on an approximate MEP is too far off the true MEP, the gradient will have a significant component directed toward the MEP in addition to the expected component parallel to the MEP. This is particularly likely to occur if the deviation in geometry has a component along a high-frequency mode, since the potential rapidly becomes steep in those directions. Since the original procedure places the dividing surface normal to the gradient, it effectively moves some of the high-frequency mode into the reaction coordinate, replacing a part of the true reaction coordinate, along which the potential is relatively flat near the saddle point. Similarly a component of the true reaction coordinate is exchanged into the GT dividing

surface, replacing the missing component of the high-frequency mode. As a consequence the calculated frequency of one or more of the modes within the dividing surface is reduced.

The third calculation in Fig. 3 is the DCP calculation improved with the new algorithm above. It is clear that the new algorithm provides a more physical description of the region close to the saddle point. We emphasize that the height of the adiabatic barrier is well described using the new algorithm with the DCP calculation. In particular, if we fit a parabola to the three highest points of the dynamically optimized DCP calculation, we obtain a maximum value of $G^{CVT,0}(T=0) = 83.42$ kcal/mol, whereas if we fit a parabola to the three highest points on the MEP curve in Fig. 3, the maximum is $G^{CVT,0}(T=0) = 83.43$ kcal/mol. In actual practice, based on results like those in Fig. 3, we might decide to calculate more points in the region close to the maximum of $G^{GT,0}(T=0, s)$ in order to refine the determination of the maximum of the curve and hence calculate a more accurate CVT rate constant. This does not appear necessary in the present case.

4 Discussion

We note that the algorithm as presented here is intentionally very simple. We assume, having found the minimum energy of the trial hyperplane, that the geometry so obtained lies within the trust region for the Taylor series of Eq. (5). Clearly one could improve on this. For example one could evaluate the energy directly at \mathbf{r}^M and compare it to the value calculated from the Taylor expansion at $\mathbf{r} = 0$. Or one could consider the algorithm above as the first step in a Newton-Raphson iterative sequence. But either of these alternatives requires additional electronic structure calculations and raises the cost. It seems reasonable to test carefully how far one can proceed with the present simple algorithm and to complicate it only if and when necessary. The results in Sect. 3 show that the new algorithm is quite useful.

We have not addressed the question of tunneling. For ground-state tunneling along the MEP one requires not only the maximum of $G^{GT,0}(T=0, s)$ but also the width and shape of the barrier [19, 20, 35, 44, 56]. As mentioned above, we could convert $\{G^{GT,0}(T=0, k)\}_{k=1}^K$ into $G^{GT,0}(T=0, s)$ by fitting the points $\{\mathbf{x}^M(k)\}_{k=1}^K$ to a curve through $(3N-7)$ -dimensional space and calculating the distance along this curve by numerical integration. In order for the distance along the curve to be meaningful, one will have to be sure that the center of mass and orientation are held constant along the path. The simplest curve (which was used in example 3) is a set of straight lines connecting the points. It would be more accurate to fit the points to a continuous curve. If one does that, one can also attempt to take the derivatives of this curve and calculate its curvature, which allows for a more accurate estimate of tunneling probabilities [35, 49, 57]. It will require careful testing to see if this can be done in a meaningful way without anchoring the path firmly to the MEP. It will be interesting, in future work,

to employ DCP (or GEP) calculations with much larger step sizes and develop the procedures for using these for tunneling calculations.

We think that an important use of the algorithm presented here will be to allow the development of improved versions of interpolated VTST (IVTST) [58–61]. In the polyatomic IVTST algorithm that has been proposed so far [59] one calculates free energies for the reactants, products, and saddle point plus one or a few "extra" points on the MEP, and then one interpolates $G^{GT,0}(T, s)$ to the full range of s . However, since the calculation of the MEP requires small steps, we have been restricted to having the extra points very close to the saddle point. It would be much more useful to have extra points half-way or even a quarter of the way down the hill from the saddle point toward reactants and/or products. The present algorithm could be used to obtain such data since the distinguished-coordinate path can be calculated with arbitrarily large step sizes, and the present algorithm allows one to calculate free energies of activation along a distinguished-coordinate path.

5 Conclusion

We have presented an algorithm that allows one to compute VTST rate constants without calculating the MEP with a converged step size. It should allow one to interface electronic structure theory and dynamics in a more efficient way.

Acknowledgements. This work was supported in part by the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, and in part by the DGICYT ("Ministerio de Educación y Ciencia" of Spain) through Project No. PB5-0637.

References

1. Pechukas P (1982) *Ber Bunsenges Phys Chem* 86:372
2. Truhlar DG, Hase WL, Hynes JT (1983) *J Phys Chem* 87:2664, 5523(E)
3. Truhlar DG, Garrett BC (1984) *Annu Rev Phys Chem* 35: 159
4. Laidler KJ (1987) *Chemical kinetics*, 3rd edn. Harper & Row, New York
5. McKee ML, Page M (1993) *Rev Comp Chem* 4:35
6. Page ML (1994) *Comput Phys Commun* 84:115
7. Garrett BC, Schenter GK (1994) *Int Rev Phys Chem* 13:263
8. Truhlar DG, Garrett BC, Klippenstein SJ (1996) *J Phys Chem* 100:12771
9. Wigner E (1937) *J Chem Phys* 5:720
10. Horiuti J (1938) *Bull Chem Soc Jpn* 13:210
11. Keck JC (1967) *Adv Chem Phys* 13:85
12. Tucker SC, Truhlar DG (1989) In: Bertran J, Czismadia I. (eds) *New theoretical concepts for understanding organic reactivity*, Kluwer, Dordrecht, pp 291–346
13. Truhlar DG, Garrett BC (1992) *J Phys Chem* 96:6515
14. Garrett BC, Truhlar DG (1979) *J Chem Phys* 70:1593
15. Garrett BC, Truhlar DG (1979) *J Phys Chem* 83:1052
16. Garrett BC, Truhlar DG (1979) *J Phys Chem* 83:1079 (1983) 87:4553(E)
17. Garrett BC, Truhlar DG (1979) *J Am Chem Soc* 101:4534
18. Shavitt I (1968) *J Chem Phys* 49:4048
19. Truhlar DG, Kuppermann A (1971) *J Am Chem Soc* 93:1840
20. Truhlar DG, Kuppermann A (1972) *J Chem Phys* 56:2232
21. Fukui K (1974) In: Daudel R, Pullman B. (eds) *The world of quantum chemistry*. Reidel, Dordrecht, p 113

- 22 Truhlar DG, Isaacson AD, Skodje RT, Garrett BC (1982) *J Phys Chem* 86 2252, (1983) 87 4554(E)
- 23 Garrett BC, Truhlar DG (1984) *J Chem Phys* 81 309
- 24 Garrett BC, Truhlar DG, Schatz GC (1986) *J Am Chem Soc* 108 2876
- 25 Garrett BC, Truhlar DG (1991) *J Phys Chem* 95 10374
- 26 Melissas VS, Truhlar DG (1993) *J Chem Phys* 99 3542
- 27 Mielke SL, Lynch GC, Truhlar DG, Schwenke DW (1994) *J Phys Chem* 98 8000
- 28 Mielke SL, Allison TC, Truhlar DG, Schwenke DW (1996) *J Phys Chem* 100 13588
- 29 Natanson GA, Garrett BC, Truong TN, Joseph T, Truhlar DG (1991) *J Chem Phys* 94 7875
- 30 Jackels CF, Gu Z, Truhlar DG (1995) *J Chem Phys* 102 3188
- 31 Nguyen KA, Jackels CF, Truhlar DG (1996) *J Chem Phys* 104 6491
- 32 Truhlar DG, Isaacson AD (1991) *J Chem Phys* 94 357
- 33 Kuhler KM, Truhlar DG, Isaacson AD (1996) *J Chem Phys* 104 4664
- 34 Melissas VS, Truhlar DG, Garrett BC (1992) *J Chem Phys* 96 5758
- 35 Truhlar DG, Isaacson AD, Garrett BC (1985) In Baer M (ed) *Theory of chemical reaction dynamics*, vol 4 CRC Press, Boca Raton Fla, pp 65-137
- 36 Rothman MJ, Lohr LL Jr, Ewig CS, van Wazer JR (1981) Truhlar DG (ed) *Potential energy surfaces and dynamics calculations*, Plenum, New York, pp 653-660
- 37 Steckler R, Truhlar DG (1990) *J Chem Phys* 93 6570
- 38 Heidrich D (1995) In Heidrich D (ed) *The reaction path in chemistry*, Dordrecht, pp 1-10
- 39 Hoffman DK, Nord RS, Ruedenberg K (1986) *Theor Chim Acta* 69 265
- 40 Jorgensen P, Jensen HJA, Helgaker T (1988) *Theor Chim Acta* 73 55
- 41 Shida N, Almlof JE, Barbara PF (1989) *Theor Chim Acta* 76 7
- 42 Quapp W (1989) *Theor Chim Acta* 75 447
- 43 Quapp W (1995) In Heidrich D (ed) *The reaction path in chemistry* Kluwer Dordrecht pp 96-107, Quapp W, Imig O, Heidrich D (1995) In Heidrich D (ed) *The reaction path in chemistry* Kluwer, Dordrecht pp 130-160
- 44 Isaacson AD, Truhlar DG (1982) *J Chem Phys* 76 1380
- 45 Miller WH, Handy NC, Adams JE (1980) *J Chem Phys* 72 99
- 46 Lu Dh, Zhao M, Truhlar DG (1991) *J Comput Chem* 12 376
- 47 Lu Dh, Truhlar DG (1993) *J Chem Phys* 99 2723
- 48 Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, Flannery BP (1992) In *Numerical recipes in FORTRAN*, 2nd edn Cambridge University Press Cambridge (a) 413-417, (b) 57
- 49 Lu Dh, Truong TN, Melissas VS, Lynch GC, Liu Y-P, Garrett BC, Steckler R, Isaacson AD, Rai SN, Hancock GC, Lauderdale JG, Joseph T, Truhlar DG (1992) *Comput Phys Commun* 71 235
- 50 Steckler R, Hu W-P, Liu Y-P, Lynch GC, Garrett BC, Isaacson AD, Melissas V, Lu D-h, Truong TN, Rai SN, Hancock GC, Lauderdale JG, Joseph T, Truhlar DG (1995) *Comput Phys Commun* 88 341
- 51 Steckler R, Chuang Y-Y, Coitiño EL, Hu W-P, Liu Y-P, Lynch GC, Nguyen KA, Jackels CF, Gu MZ, Rossi L, Fast P, Clayton S, Melissas VS, Garrett BC, Isaacson AD, Truhlar DG (1996) POLYRATE, version 7.0, University of Minnesota, Minneapolis, Minn, (unpublished)
- 52 Walch SP, Dunning TH Jr (1980) *J Chem Phys* 72 1303, Schatz GC, Elgersma H (1980) *Chem Phys Lett* 73 21
- 53 Hehre WJ, Radom L, Schleyer PVR, Pople JA (1986) *Ab initio molecular orbital theory* Wiley, New York
- 54 Gonzalez C, Schlegel HB (1990) *J Phys Chem* 94 5523
- 55 Chen Z (1989) *Theor Chim Acta* 75 481
- 56 Garrett BC, Truhlar DG, Grev RS, Magnuson AW (1980) *J Phys Chem* 84 1730, (1983) 87 4554(E)
- 57 Liu Y-P, Lynch GC, Truong TN, Lu D-h, Truhlar DG, Garrett BC (1993) *J Am Chem Soc* 115 2408
- 58 Truhlar DG, Kilpatrick NJ, Garrett BC (1983) *J Chem Phys* 78 2438
- 59 Gonzalez-Lafont A, Truong TN, Truhlar DG (1991) *J Chem Phys* 95 8875
- 60 Melissas VS, Truhlar DG (1993) *J Chem Phys* 99 1013
- 61 Melissas VS, Truhlar DG (1994) *J Phys Chem* 98 875