

CAPÍTOL 3.

Aplicació de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició

Les bases de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició ja han estat exposades en la Introducció, i en aquest capítol ens centrarem en la seva aplicació. Aquesta es pot dur a terme de diverses formes, depenent de com s'arribi al càlcul de les funcions de partició (o de l'energia lliure de Gibbs). En aquesta tesi s'ha utilitzat el que es denomina dinàmica directa. En ella, els resultats dinàmics s'obtenen a partir de càlculs electrònics, sense passar per l'ajust d'una superfície d'energia potencial. Els càlculs electrònics han estat fets amb mètodes *ab initio* de la Mecànica Quàntica.

Dins del nom global, dinàmica directa, es poden trobar diferents estratègies. L'objectiu d'aquest capítol és explicar la implementació de la Teoria Variacional Canònica de l'Estat de Transició que hem utilitzat. Per fer-ho, el capítol està estructurat seguint els passos que es fan en un càlcul estàndard de la constant de velocitat per dinàmica directa. A cada pas s'aprofitarà per introduir alguns aspectes i mètodes relacionats. Alguns d'ells són compartits per altres formes d'implementació de la teoria, de les quals aquí no se'n parlarà. I finalment, s'acabarà el capítol explicant com tractar una reacció amb varis màxims d'energia lliure.

En la pàgina següent es presenta un esquema de quins són els passos a seguir per a una reacció amb un únic estat de transició. L'alçada de cada bloc és indicativa del temps de càlcul que requereix, i també s'hi indica el punt d'aquest capítol en què se'n parla i la informació que se'n treu.

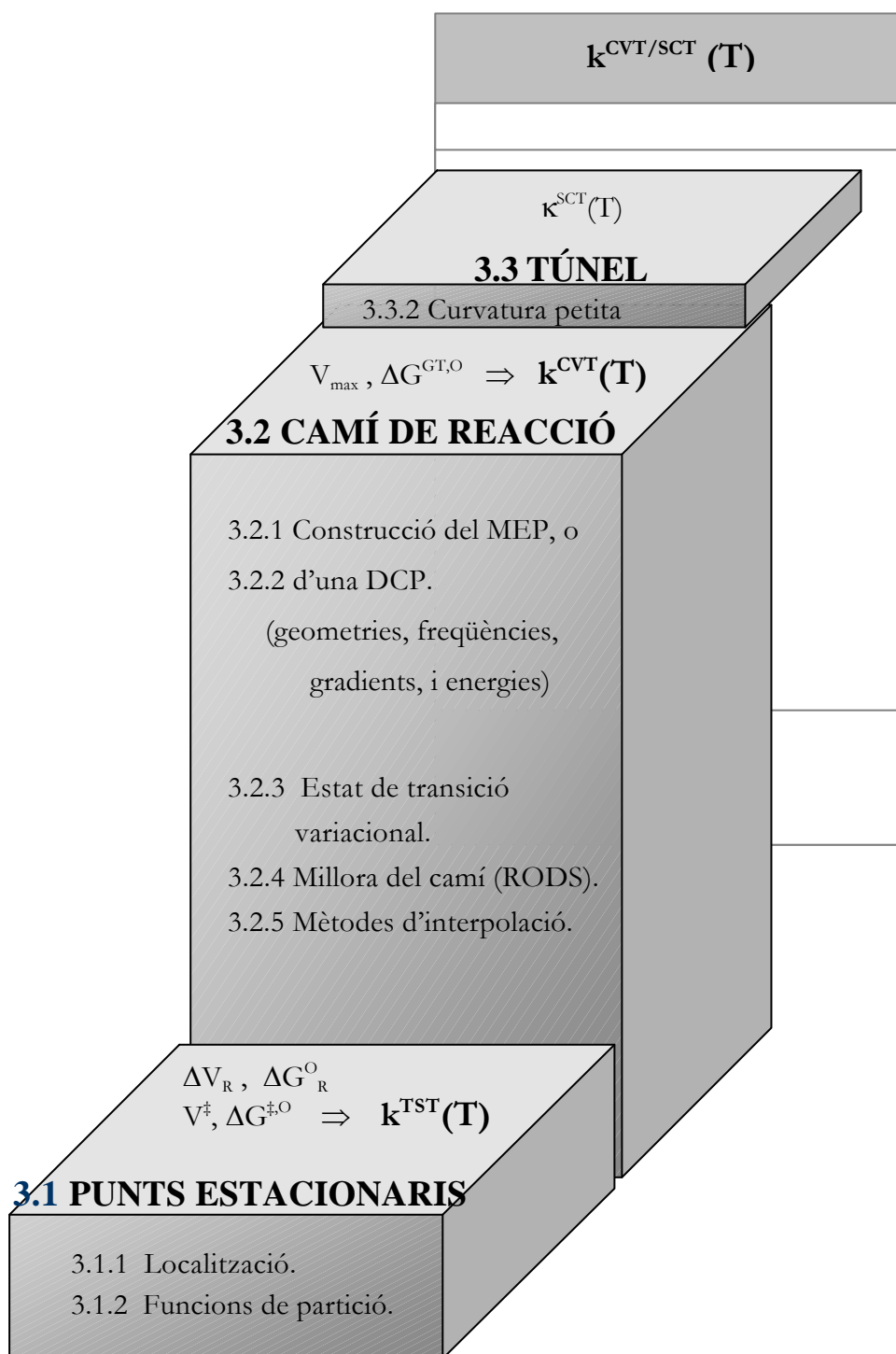


Figura 15. Esquema dels passos que cal fer per calcular la constant de velocitat, $k^{CVT/SCT}(T)$, per a una reacció amb un únic estat de transició. L'alçada de cada bloc és indicativa del temps de càlcul que requereix el pas corresponent.

3.1 Els punts estacionaris.

El primer pas que cal fer per determinar la constant de velocitat és calcular els reactius i el punt sella. Normalment també es vol conèixer l'estructura dels productes i l'energia de la reacció. Per tant, com a mínim es busquen els reactius, el punt sella i els productes.

Amb aquesta informació només es pot calcular la constant de velocitat dins de la Teoria Convencional i els coeficients de transmissió amb mètodes molt simples. La manera d'arribar al càlcul de la constant de velocitat convencional s'explicarà en aquest apartat, però els tipus de correccions que es poden fer per a l'efecte túnel (amb només aquesta informació) s'explicaran en l'apartat 3.3, junt amb altres mètodes per calcular el coeficient de transmissió.

3.1.1 La localització.

L'aproximació de Born-Oppenheimer permet separar el moviment electrònic del nuclear, basant-se en que la massa dels nuclis és molt més gran que la dels electrons i que, per tant, els nuclis són molt més lents³⁴. Aleshores, es considera que els electrons es mouen en el camp de potencial format pels nuclis fixos. Aquesta separació del moviment electrònic i nuclear permet obtenir una equació de Schrödinger només electrònica, de la qual s'obté l'energia electrònica (suma de l'energia potencial electró-electró, l'energia potencial electró-nucli i l'energia cinètica dels electrons).

Si a aquesta energia electrònica se li suma l'energia potencial nucli-nucli s'obté l'anomenada energia potencial del sistema ($V(\mathbf{R})$). Per a cada disposició dels nuclis (\mathbf{R}) s'obté un valor de $V(\mathbf{R})$, que inclou tota l'energia del sistema excepte l'energia cinètica dels nuclis. El conjunt de valors de $V(\mathbf{R})$ per a totes les disposicions possibles dels àtoms d'un sistema és la *hipersuperfície d'energia potencial* (PES), que té $3N$ dimensions en coordenades cartesianes i $(3N-\eta)$ en coordenades internes (on N és el nombre d'àtoms del sistema, i en general $\eta=6$, o 5 per a un sistema lineal). En aquesta tesi a vegades es parlarà d'energia potencial clàssica; ens

estarem referint a la $V(\mathbf{R})$ i li afegim la paraula “clàssica” per remarcar que no conté la correcció d'energia de punt zero.

Sobre la PES, els reactius, el punt sella i els productes són punts estacionaris (gradient zero)^{9,35}.

- Els reactius i productes són mínims, o sigui que tenen tots els valors propis del Hessià positius. El Hessià (o Hessiana) és la matriu de derivades segones i dels seus valors propis, constants de força, se n'obtenen les freqüències vibracionals ($3N-\eta$, doncs s'han eliminat les translacions i les rotacions globals). Així doncs, els mínims tenen totes les freqüències vibracionals reals.
- El punt sella té la particularitat de ser un mínim en totes les direccions excepte en una, en la qual és un màxim. Per tant, té $3N-\eta-1$ valors propis positius (o freqüències reals) i un valor propi negatiu (o freqüència imaginària). El vector propi associat al valor propi negatiu és el vector de transició. La direcció marcada per aquest vector ha de correspondre al moviment que porta de reactius a productes, és a dir, que el punt sella que es localitzi ha de connectar els reactius i els productes de la reacció que s'està estudiant. El punt sella és el màxim d'energia potencial del camí de mínima energia que porta de reactius a productes. La seva localització en aquesta tesi ha estat feta per localització directa, que es basa en el fet que el punt sella és un punt estacionari i té en compte que un dels valors propis ha de ser negatiu.

A més a més dels reactius i dels productes, sobre la superfície d'energia potencial poden existir altres mínims. En el tipus de reaccions estudiades en aquesta tesi sovint apareixen complexos de pont d'hidrogen entre els dos reactius o entre els dos productes³⁶. Des del punt de vista dinàmic, aquests complexos no sempre intervenen en la reacció. Primer caldrà veure si formen part del camí de reacció, és a dir, si estan connectats amb el punt sella. Si és així, s'haurà d'avaluar quin efecte té la seva formació en la constant de velocitat global de la reacció. De moment considerarem que per anar de reactius a productes hi ha un únic coll d'ampolla dinàmic. En l'apartat 3.4 es veurà què cal fer quan n'hi ha més d'un.

La informació que es necessita dels punts estacionaris és: la **geometria**, l'**energia potencial** i la matriu **Hessiana**.

La majoria de vegades, i per una qüestió de cost computacional, el nivell al qual es pot fer l'optimització de les geometries i el càlcul de les derivades segones no és el més adequat per obtenir energies de reacció i barreres suficientment acurades. Per aquest motiu s'acostuma a treballar a un doble nivell (DL): al nivell més assequible, nivell baix (LL, de l'anglès *low level*), es calculen les geometries i els Hessians; i sobre aquestes geometries fixades es fa un càlcul puntual d'energia a un nivell més alt (HL, de *high level*). Aquesta aproximació té els seus inconvenients, però també té clars avantatges. En la part de resultats serà un dels temes que es discutirà.

3.1.2 Les funcions de partició.

En el Capítol 1 s'ha donat l'expressió que permet calcular la constant de velocitat a partir de les funcions de partició dels reactius i de l'estat de transició, tant en la Teoria Convencional (Eq.4) com en la Variacional (Eq.6). Com que la incorporació d'efectes quàntics és indispensable per obtenir constants de velocitat acceptables s'introdueix, en un primer pas, la quantització de l'energia (especialment l'energia de punt zero) a través de les funcions de partició⁸.

Amb la localització dels punts estacionaris només es disposa de la informació per calcular les funcions de partició dels reactius, dels productes i del punt sella. Per tant, només es pot avaluar la constant de velocitat dins de la Teoria Convencional ($k^{\text{TST}}(T)$), i per aquest motiu aquí es farà servir la seva notació ($Q^\ddagger(T)$).

En el **punt sella**, si a més a més de separar la coordenada de reacció de la resta de graus de llibertat, també s'assumeix que no hi ha acoblament entre els graus de llibertat electrònics, vibracionals i rotacionals, llavors es pot escriure la seva funció de partició com:

$$Q^\ddagger(T) = Q_{\text{el}}^\ddagger(T) Q_{\text{vib}}^\ddagger(T) Q_{\text{rot}}^\ddagger(T) \quad (\text{Eq.11})$$

on $Q_{el}^\ddagger(T)$, $Q_{vib}^\ddagger(T)$ i $Q_{rot}^\ddagger(T)$ són les funcions de partició electrònica, vibracional i rotacional, respectivament, avaluades amb el zero d'energia situat a l'energia potencial de l'estat electrònic fonamental del punt sella. La funció de partició translacional no hi surt perquè després es cancel·la amb la de reactius.

- La funció de partició quàntica **electrònica** és: (Eq.12)

$$Q_{el}^\ddagger(T) = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{\ddagger} \exp(-\epsilon_{el}^{\ddagger}(\alpha) / k_B T)$$

on α indica l'estat electrònic amb degeneració d_{α}^{\ddagger} i energia $\epsilon_{el}^{\ddagger}(\alpha)$, k_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura.

- La funció de partició **vibracional** que s'utilitza també és quàntica i es considera que no hi acoblament entre els diferents modes normals de vibració. Aleshores: (Eq.13)

$$Q_{vib}^\ddagger(T) = \prod_{j=1}^{3N-\eta-1} Q_{vib,j}^\ddagger(T)$$

on $Q_{vib,j}^\ddagger(T)$ és la funció de partició pel mode normal j , i $(3N-\eta-1)$ són el nombre total de modes de vibració que té el punt sella.

Si a més a més cada mode normal segueix un potencial harmònic, llavors: (Eq.14)

$$Q_{vib,j}^\ddagger(T) = \sum_v \exp\left(\frac{-(v + \frac{1}{2})h\nu_j}{k_B T}\right)$$

on v és el nombre quàntic de vibració, ν_j és la freqüència de vibració pel mode j , i h és la constant de Planck.

Aquest sumatori s'hauria de limitar a aquells valors de v tals que l'energia vibracional queda per sota de l'energia de dissociació del sistema. Però com l'extensió del sumatori a tots els estats vibracionals permet substituir l'expressió anterior pel seu resultat analític i, de totes maneres, la contribució dels estats vibracionals més alts serà quasi nul·la, queda:

$$Q_{vib,j}^\ddagger(T) = \frac{\exp(-h\nu_j/2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_j/k_B T)} \quad (\text{Eq.15})$$

Normalment es considera que l'aproximació harmònica és aplicable tot i que en realitat els graus de llibertat vibracionals segueixen un potencial anharmònic. En general, l'efecte de l'anharmonicitat en les tensions és més gran per a estats de transició lligats (*tight*) i a temperatures baixes. En el cas de les deformacions, l'efecte es nota més a temperatures elevades⁷. Existeixen algunes formes d'incloure l'anharmonicitat en el càlcul de les funcions de partició. Més endavant se'n veurà una.

- La funció de partició **rotacional** s'acostuma a agafar en la seva expressió clàssica, ja que els nivells rotacionals són normalment molt propers entre sí. Per a una geometria lineal, aquesta ve donada per: (Eq.16)

$$Q_{\text{rot}}^{\ddagger}(T) = \frac{8\pi^2 k_B T I^{\ddagger}}{h^2} \quad \text{on } I^{\ddagger} \text{ és el moment d'inèrcia en coordenades escalades del punt sella.}$$

I en el cas general d'una estructura no lineal: (Eq.17)

$$Q_{\text{rot}}^{\ddagger}(T) = \left[\left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^3 \pi I_A^{\ddagger} I_B^{\ddagger} I_C^{\ddagger} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{on apareix el producte del tres moment d'inèrcia principals del punt sella.}$$

Tal com s'ha comentat, els nombres rotacionals de simetria s'han exclòs de les funcions de partició rotacionals, i es consideren en el factor de simetria (σ en l'Eq.4) que té en compte el nombre de camins equivalents pels quals pot tenir lloc la reacció, i que es calcula segons:

$$\sigma = \frac{n\sigma^R}{\sigma^{\ddagger}} \quad (\text{Eq.18})$$

on n és el nombre d'estats de transició (en aquest cas punts sella) cinèticament equivalents, és a dir, estructures enantiomèriques que no són interconvertibles per rotació global de la molècula; σ^R és el producte dels nombres rotacionals de simetria dels reactius; i σ^{\ddagger} és el nombre rotacional de simetria del punt sella.

Les funcions de partició que s'acaben de veure són les que es fan servir habitualment. Però

en determinats sistemes pot ser necessari modificar-ne alguna, per exemple per introduir l'anharmonicitat. Un tipus d'anharmonicitat és el que s'explica a continuació.

- Alguns dels modes, en principi vibracionals, poden correspondre en realitat a rotacions internes de la molècula. En aquests casos, un cop identificat el mode es pot substituir la seva funció de partició harmònica per una funció de partició de **rotor impedit** (*bindered rotor*), que s'expressa segons³⁷:

$$Q^{\text{HR}} = Q^{\text{HO}} \tanh\left(\frac{Q^{\text{FR}}}{Q^{\text{I}}}\right) \quad (\text{Eq.19})$$

on la funció de partició pel rotor impedit (Q^{HR}) s'obté interpolant entre la funció de partició de l'oscil·lador harmònic (Q^{HO}) i la del rotor lliure (Q^{FR}). Recentment, Chuang i Truhlar³⁸ han presentat un formulisme per tractar les torsions en molècules que tenen varis mínims simètricament no equivalents al llarg de la coordenada de rotació interna. Aquest és el model que s'ha utilitzat en aquesta tesi. En ell es defineix:

$$Q^{\text{FR}} = \frac{(2\pi I k_{\text{B}} T)^{1/2}}{\hbar \sigma} \quad (\text{Eq.20})$$

on I és el moment d'inèrcia efectiu o reduït i σ el nombre de simetria efectiu de la rotació interna (que no s'ha de confondre amb el factor de simetria que s'acaba de veure), que es calculen com una mitjana:

$$I = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^P \sigma_j I_j \quad (\text{Eq.21}) \quad i \quad \sigma = M/P \quad (\text{Eq.22})$$

on P és el nombre de mínims diferents que presenta la rotació, σ_j i I_j són el nombre de simetria i el moment d'inèrcia del mínim j (amb $j=1, \dots, P$), respectivament, i M és el nombre total de mínims.

$$M = \sum_{j=1}^P \sigma_j \quad (\text{Eq.23})$$

La funció de partició harmònica es calcula com la suma de les funcions de partició harmòniques de tots els mínims:

$$Q^{\text{HO}} = \sum_{j=1}^P \frac{\exp\left[-\left(V_j + \left(\frac{h\nu_j}{2}\right)\right)/k_B T\right]}{1 - \exp\left[-h\nu_j/k_B T\right]} \quad (\text{Eq.24})$$

on V_j és l'energia potencial del mínim j , respecte l'energia del mínim més estable.

I finalment,

$$Q^{\text{I}} = \frac{k_B T}{h} \sum_{j=1}^P \frac{\exp(-V_j/k_B T)}{\nu_j} \quad (\text{Eq.25})$$

Dins d'aquest formulisme hi ha diferents maneres d'arribar al càlcul de Q^{HR} . Per exemple, el moment d'inèrcia reduït es pot calcular amb un model rectilini³⁹ o amb un de curvilini⁴⁰, però també es pot obtenir a partir de la freqüència harmònica (ν_j) i de la barrera de rotació (W_j) del mínim corresponent, segons la relació:

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \left(W_j / 2I_j \right)^{1/2} M \quad (\text{Eq.26})$$

Dels tres paràmetres que es relacionen en aquesta equació (ν_j , W_j i I_j) només dos són independents, de manera que d'entrada només cal saber-ne dos. En aquesta tesi s'ha utilitzat l'esquema CW, en el qual el moment d'inèrcia reduït és el curvilini i es parteix de la barrera de la rotació.

En el cas de la funció de partició per unitat de volum dels **reactius** ($\phi^{\text{R}}(T)$) serà la mateixa en la Teoria Convencional i en la Teoria Variacional, i es pot factoritzar en⁸:

$$\phi^{\text{R}}(T) = \phi_{\text{rel}}^{\text{R}}(T) Q^{\text{A}}(T) Q^{\text{B}}(T) \quad (\text{Eq.27})$$

on $\phi_{\text{rel}}^{\text{R}}(T)$ és la funció de partició per unitat de volum de la translació relativa entre els reactius, que surt del fet d'haver cancel·lat les contribucions translacionals de les funcions de

partició de l'estat de transició i dels reactius, i que és:

$$\phi_{\text{rel}}^{\text{R}}(\text{T}) = \left(\frac{2\pi\mu k_{\text{B}}\text{T}}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq.28}) \quad \text{on } \mu \text{ és la massa reduïda del sistema.}$$

$Q^i(\text{T})$ ($i=A$ o B) són les funcions de partició dels dos reactius, anàlogues a $Q^\ddagger(\text{T})$, però avaluades amb el zero d'energia situat a l'energia potencial de reactius (la suma), i tenint en compte que els graus de llibertat vibracionals per a cadascuna d'elles són $3N_i - \eta_i$.

Amb aquesta informació dels reactius, productes i punt sella ja es pot calcular la constant de velocitat convencional ($k^{\text{TST}}(\text{T})$) seguint l'Eq.4, i la termoquímica de la reacció.

3.1.3 Definicions.

Abans de continuar, es definiran algunes magnituds que aniran sortint al llarg d'aquesta tesi. La seva avaluació es pot fer tant en el punt sella com al llarg de tot el camí (per tant també en l'estat de transició variacional), i per això són funció de s (llargada de l'arc al llarg del camí de reacció).

La primera és l'energia adiabàtica de l'estat fonamental, o *energia adiabàtica* ($V_a^{\text{G}}(s)$), que ve donada per⁴:

$$\Delta V_a^{\text{G}}(s) = V(s) + \text{ZPE}(s) - \text{ZPE}(\text{reactius}) \quad (\text{Eq.29})$$

on $V(s)$ és l'energia potencial al llarg del camí (amb el zero d'energia situat a l'energia potencial dels reactius) i ZPE és la correcció de l'energia de punt zero, és a dir, l'energia vibracional amb tots els modes vibracionals en el seu estat fonamental. L'energia adiabàtica equival a l'energia lliure de Gibbs o a l'entalpia a zero graus Kelvin. Per a altres temperatures la seva relació amb l'entalpia és:

$$\Delta H^\circ(\text{T}, s) = \Delta U(s) + \Delta nRT = \Delta V_a^{\text{G}}(s) + \Delta(\text{CT}) + \Delta nRT \quad (\text{Eq.30})$$

on $\Delta U(s)$ és l'increment d'energia interna, R és la constant dels gasos ideals i n és el nombre de molècules que formen el sistema (per a una reacció bimolecular Δn entre reactius i l'estat de transició és -1). L'energia interna és l'energia adiabàtica més les contribucions tèrmiques (CT), que tenen en compte que a $T > 0K$ també es poblaran nivells diferents del fonamental. En aquest punt és important remarcar que $\Delta H^\circ(T,s)$ és inherent a l'estructura corresponent al punt s , és a dir, que no conté cap contribució dels efectes quàntics que es puguin donar al llarg de la coordenada de reacció. Així, per exemple, en el cas d'estar situats en el punt sella $\Delta H^{o\ddagger}(T)$ és la *barrera d'entalpia* (o entalpia d'activació) dins de la Teoria Convencional, lligada directament a l'estructura del punt sella i dels reactius. Truhlar⁴¹ ha introduït la denominació *substantial* per a les magnituds quasitermodinàmiques (o paràmetres d'activació) avaluades en aquestes condicions.

I per últim, recordar la definició de *l'energia d'activació* (E_a) que surt en l'equació d'Arrhenius i que és un paràmetre empíric⁶:

$$E_a = -R \frac{d(\ln k(T))}{d(1/T)} \quad (\text{Eq.31})$$

on $k(T)$ són les constants de velocitat observades experimentalment.

En el cas, i només en el cas, que es compleixin alhora les condicions següents:

1. Que no hi hagi efectes quàntics a la coordenada de reacció.
2. Que no hi hagi efectes variacionals, és a dir, que a totes les temperatures l'estat de transició generalitzat (el màxim d'energia lliure al llarg del camí) coincideixi amb l'estructura del punt sella.

l'energia d'activació estarà relacionada amb la barrera entàlpica avaluada en el punt sella segons (per a una reacció en fase gas):

$$E_a = \Delta H^{o\ddagger} - n_R RT \quad (\text{Eq.32}) \quad \text{on } n_R \text{ és el nombre de molècules que reaccionen.}$$