

En la nostra opinió és allò d'obtenir la resposta correcta (si més no a primera vista) per la via equivocada.

Part de la nostra motivació per fer aquest treball era demostrar que amb un càlcul CVT/MT sense fer cap ajust de la superfície d'energia potencial es podien obtenir bons resultats per a les constants de velocitat d'aquestes sis reaccions i pels efectes cinètics isotòpics, i reafirmar que era important incloure els efectes variacionals i un tractament multidimensional del túnel en els càlculs.

En el moment de començar el nostre treball Truhlar *et al.* havien estudiat aquesta reacció amb un càlcul TST/Eckart l'any 1990⁷⁴, amb un IVTST-2/SCT l'any 1993^{75,76} i amb un *intermediate*-IOC/ μ OMT l'any 1994⁵¹ (en l'apartat 4.2 explicarem perquè hem afegit la paraula *intermediate* a l'esquema d'interpolació IOC). En general els resultats obtinguts eren bastant bons. Nosaltres ens vam proposar fer un càlcul CVT/MT incloent més informació del camí en l'esquema d'interpolació i augmentant, en principi, el nivell del càlcul electrònic. Amb això esperàvem obtenir millors resultats que els que ja hi havia publicats i així aconseguir el nostre objectiu. Com es pot deduir del fet que tinguem tres articles dedicats a aquest tema aviat ens vam adonar que aquest objectiu no era gens fàcil d'assolir.

Com a introducció del que seran els nostres resultats és interessant comentar que durant la finalització d'aquest primer article, Espinosa-García i Corchado⁸⁰ van publicar una superfície d'energia potencial ajustada per a aquest sistema sobre la qual van fer el càlcul de les constants de velocitat CVT/ μ OMT i dels KIEs. Tot i que els seus resultats per a la reacció (1a) estan en molt bon acord amb els resultats experimentals en un interval molt gran de temperatures, indicant que l'ajust de la PES probablement és molt bo, els KIEs obtinguts no acaben de reproduir els valors experimentals.

Mètode de càlcul i Resultats

En aquest article i en el següent s'han utilitzat varis nivells de càlcul electrònic i varis mètodes d'interpolació. Per no perdre'ns en tot aquest volum d'informació aquest apartat 4.1 només

conté els millors resultats de cada article. Com que creiem que la comparació entre els diferents mètodes electrònics i d'interpolació utilitzats ens pot donar informació més general i no només específica d'aquesta reacció, l'hem reservat per a l'apartat 4.2.

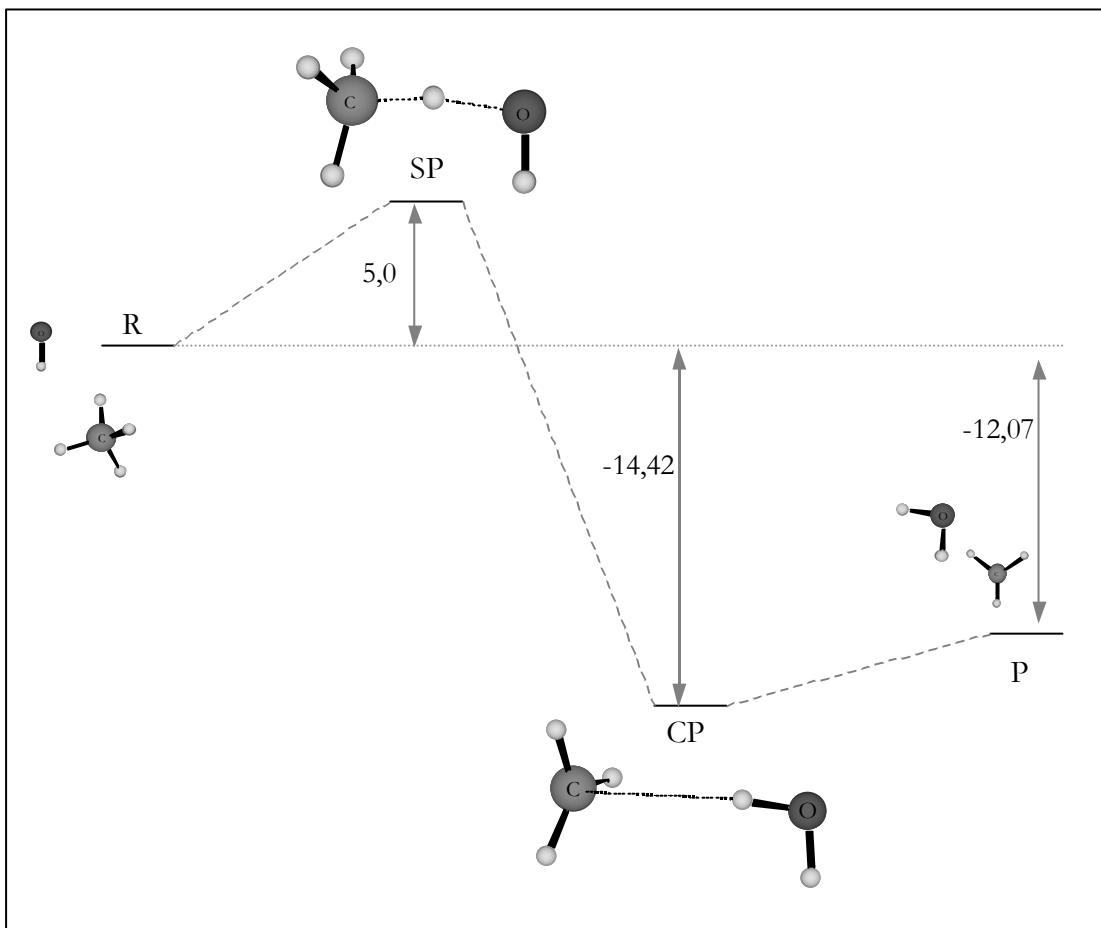


Figura 28. Esquema d'energia potencial clàssica per a la reacció (2a). Els valors que es donen d'energia són en kcal/mol i corresponen al càlcul ISPE-5 a nivell CCSD(T)-SAC//MP2/cc-pVTZ.

Per a la reacció (2a) les geometries, les primeres i les segones derivades de l'energia en els punts estacionaris i al llarg del camí (MEP) han estat calculades a nivell MP2/cc-pVTZ, i s'ha utilitzat un doble nivell (LL i HL) per al càlcul de l'energia. Com mostra la Figura 28, es forma un complex de van der Waals (CP) en el canal de sortida; però donada l'alçada de la barrera de l'abstracció, l'exotermicitat de la reacció, l'estabilitat d'aquest complex i la seva localització al llarg del camí de reacció, hem considerat que no era necessari aplicar la Teoria

Estadística Unificada i que la constant de velocitat global del procés vindria donada únicament per l'abstracció.

Les freqüències vibracionals les hem escalat per un factor de 0.9790. L'anàlisi de modes normals al llarg del camí ha estat fet en coordenades internes redundants⁸¹, utilitzant l'algorisme RODS per tal de millorar-les i tractant tots els modes vibracionals dins de l'aproximació harmònica excepte un, que s'ha tractat com a rotor impedit^{37,38}.

Hem utilitzat tres nivells diferents pel càlcul de l'energia HL i, per comparar amb els treballs anteriors de Truhlar^{51,75,76}, també hem fet el càlcul MP-SAC2//MP2/adj-cc-pVTZ⁸². Com a esquema d'interpolació s'ha utilitzat l'IVTST-M (amb la informació LL i HL de punts al llarg de tot el camí)⁵⁰ i l'ISPE (que aleshores acabava de ser publicat i implementat)⁵³. Les millors constants de velocitat per al conjunt de les reaccions (2a)-(2f) les hem obtingut amb un càlcul ISPE-5 a nivell CCSD(T)-SAC//MP2/cc-pVTZ⁸³. Els mètodes SAC (*scaling all the correlation energy*)^{82,83} es basen en escalar, mitjançant un únic factor, tota l'energia de correlació introduïda per un mètode de càlcul electrònic a una base donada amb l'objectiu d'extrapolar al límit *Full-CI*. En el cas del CCSD(T)-SAC l'energia es calcula com:

$$E_{\text{CCSD(T)-SAC}} = E_{\text{HF}} + \frac{E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{HF}}}{F} \quad (\text{Eq.54})$$

on F és el factor d'escala obtingut en la parametrització per a ajustar 49 energies d'atomització i E_i (on i =HF o CCSD(T)) són càlculs puntuals d'energia.

En la Taula V d'aquest article es donen les constants de velocitat CVT/SCT obtingudes amb aquest mètode i en la Figura 29 d'aquest resum es mostren les corresponents corbes d'Arrhenius.

Les constants de velocitat calculades per a la reacció (2a) s'apropen bastant a les experimentals però són lleugerament més baixes (un factor de 2.8 a 200 K i d'1,1 a 1500 K).

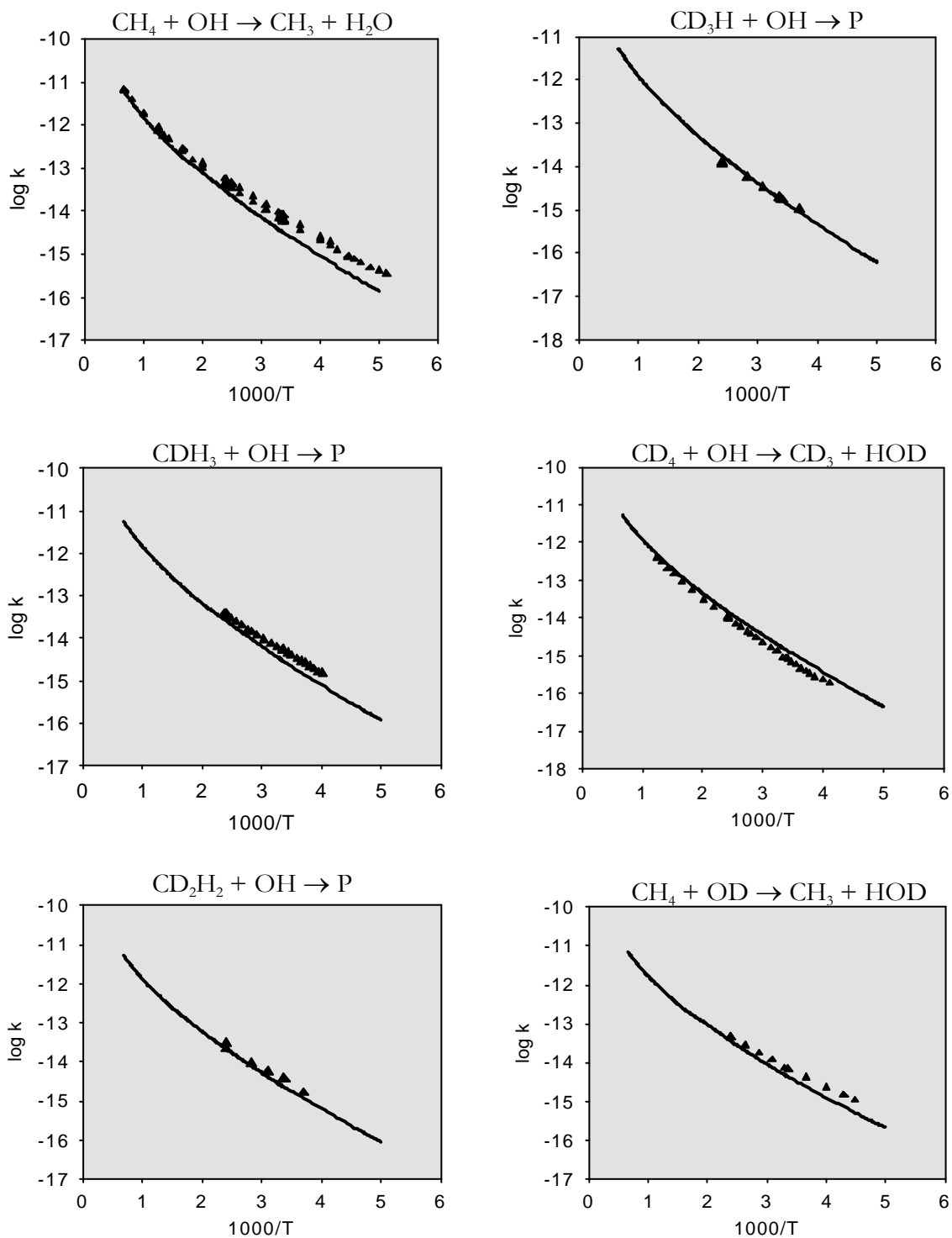


Figura 29. Corbes d'Arrhenius per a les constants de velocitat de les sis reaccions estudiades. Els triangles indiquen els valors experimentals i les línies els obtinguts amb el càlcul ISPE-5 a nivell CCSD(T)-SAC//MP2/cc-pVTZ. Les unitats són $\text{cm}^3 \text{molècula}^{-1} \text{s}^{-1}$ per a les constants de velocitat i K per a les temperatures.

En canvi per a la reacció del CD_4 (reacció (2e)) els valors calculats són majors que els experimentals. En conseqüència a mesura que anem de la reacció (2b) cap a la (2d), com que va augmentant la contribució del trencament de l'enllaç C-D, els nostres resultats s'apropen als resultats experimentals. Per a la reacció (2f) les constants de velocitat calculades tornen a subestimar els valors experimentals.

Els efectes variacionals són importants en totes sis reaccions i van disminuint en augmentar la temperatura i la substitució isotòpica. Per a la reacció (2a) el màxim de l'energia adiabàtica està desplaçat 0,26 bohr cap a reactius respecte al màxim de l'energia potencial, i té una energia de 5,6 kcal/mol (1,9 kcal/mol més que l'energia adiabàtica avaluada en el màxim d'energia potencial). A 200 K la constant de velocitat CVT per a aquesta reacció és dos ordres de magnitud menor que la TST.

Finalment, la comparació entre la constant de velocitat CVT, la CVT/ZCT i la CVT/SCT mostra que la correcció SCT per als efectes quàntics al llarg del camí de reacció és necessària. A 200 K la κ^{SCT} és 8,6 i 6,0 per a les reaccions (2a) i (2e), respectivament, i 7,9 per a la reacció (2f). En el cas de la κ^{ZCT} , els seus valors a aquesta temperatura són aproximadament la meitat.

4.1.4 Article 4.

"The reactions $\text{CH}_n\text{D}_{4-n} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ and $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HOD}$ as a test of current direct dynamics multicoefficient methods to determine variational transition-state rate constants. II." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4515 (2001).

Introducció

En el treball anterior havia quedat palès una vegada més la dificultat dels mètodes de càlcul electrònic per a donar barreres d'energia, i fins i tot energies de reacció, suficientment acurades^{73,79,84,85}. Des del punt de vista de qui vol calcular constants de velocitat aquest és un tema important, doncs la primera condició per obtenir bones constants de velocitat és tenir

ben descrita la superfície d'energia potencial. El mètode amb el qual havíem obtingut les millors constants de velocitat en l'article anterior era un esquema simple del que s'anomena càlcul multinivell (ML, *multilevel*). Són mètodes que combinen diferents nivells de càlcul i que moltes vegades incorporen coeficients o paràmetres semi-empírics (per exemple: G1, G2, G2M, CBS, IB, SAC, SEC, etc.). Molts d'ells estan dissenyats per donar bones entalpies de formació o bones energies d'atomització a un cost computacional assequible. I la veritat és que la majoria ho aconsegueix. Clar que això no implica necessàriament que les barreres d'energia també les donin bé. Per això en aquest treball vam voler fer el càlcul de la constant de velocitat amb alguns d'ells, especialment amb dues noves famílies⁸⁶⁻⁹⁰ de mètodes multinivell que provenen de l'evolució de la metodologia SAC i que ens permetien optimitzar les geometries al nivell que ja havíem utilitzat en el treball anterior (MP2/cc-pVTZ). Amb l'objectiu de poder fer comparacions, també vam utilitzar altres mètodes d'optimització, de càlcul de l'energia i d'interpolació.

Mètode de càlcul i Resultats

Com ja hem fet en l'article anterior reservarem les comparacions entre diferents mètodes per a l'apartat 4.2. Aquí només presentarem els resultats més bons que hem obtingut per a les constants de velocitat de les reaccions (2a)-(2f). Aquests corresponen a un càlcul ISPE-5⁵³ a nivell MCCM-CCSD(T)-1sc (per a detalls sobre el mètode veure l'equació 2 d'aquest article i comentaris adjacents). Els mètodes MCCM⁸⁸ (*multicoefficient correlation methods*) pretenen extrapolar al límit *Full-CI* i també al límit de base infinita. El nom MCCM-CCSD(T)-1sc indica que el càlcul puntual d'energia més elevat que s'ha fet és un CCSD(T) i que s'ha utilitzat el conjunt de coeficients denominat 1sc. A més a més, hem utilitzat la versió d'aquest esquema anomenada Colorado, en la qual el càlcul d'energia de més alt nivell es fa amb la base cc-pVTZ. Aquests resultats es mostren a la Taula IV, a les Figures 2 i 3 d'aquest article.

Com es pot veure a la Figura 30 les constants de velocitat obtingudes a nivell MCCM-CCSD(T)-1sc s'assemblen molt a les obtingudes en el treball anterior a nivell CCSD(T)-SAC//MP2/cc-pVTZ (Figura 29), tot i que els nous valors són lleugerament més propers als valors experimentals.

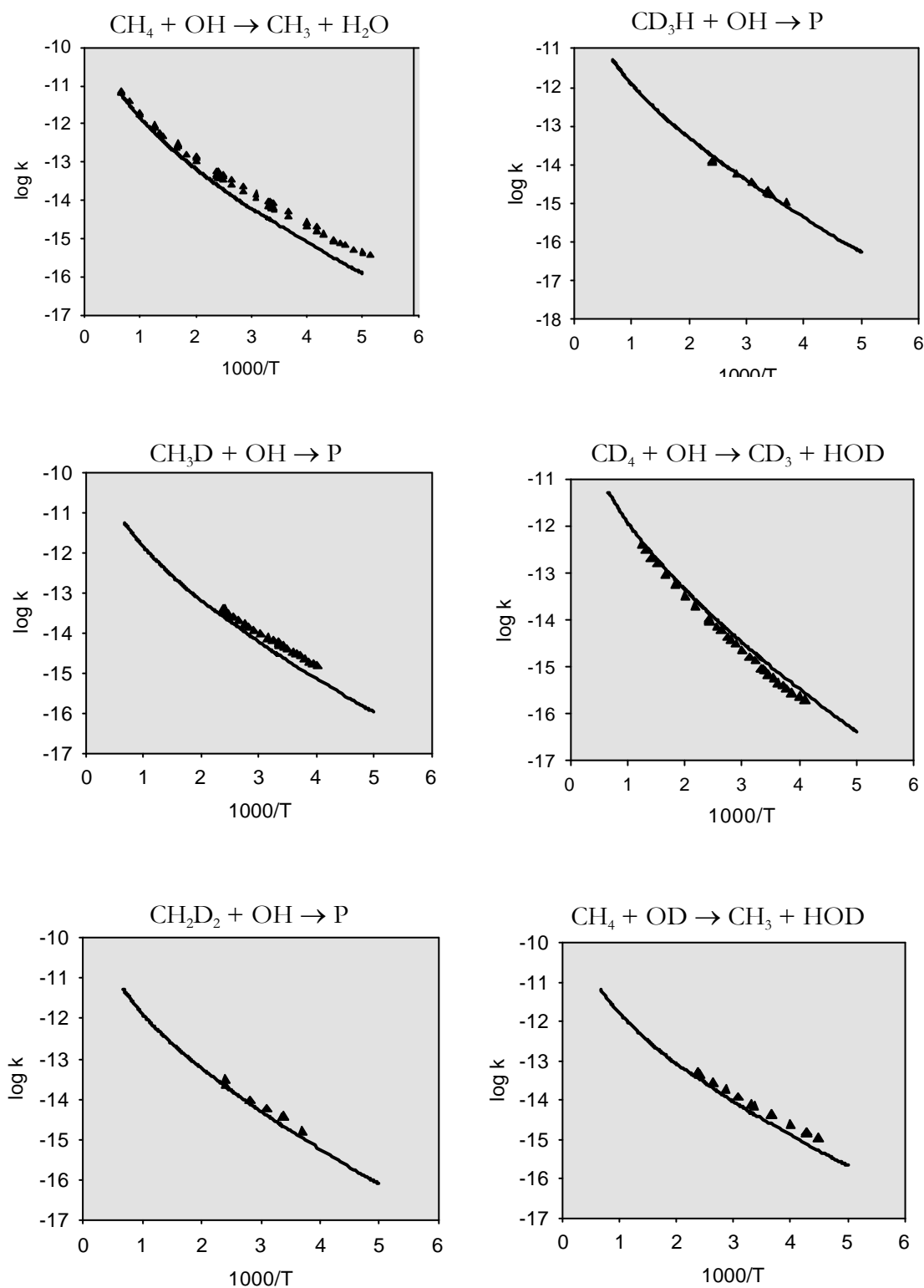


Figura 30. Corbes d'Arrhenius per a les constants de velocitat de les sis reaccions estudiades. Els triangles indiquen els valors experimentals i les línies sòlides els obtinguts amb el càlcul ISPE-5 a nivell MCCM-CCSD(T)- 1σ . Les unitats són $\text{cm}^3\text{molècula}^{-1}\text{s}^{-1}$ per a les constants de velocitat i K per a les temperatures.