En aquest sentit el mètode MP2 a igualtat de base (amb bases petites o mitjanes) sembla donar millors resultats d'exotermicitat, de barrera d'energia i de geometria del punt sella. Però amb bases més grans (p.ex. cc-pVTZ) aquest mètode tendeix a exagerar l'exotermicitat. De totes maneres les barreres MP2/cc-pVTZ i la MP2/adj-cc-pVTZ encara són massa altes.

Igual que en la reacció anterior esperem obtenir resultats millors amb un càlcul de doble nivell d'energia. En la taula següent es dóna el resultat de dos d'aquests càlculs.

Taula 6. Barrera d'energia potencial HL//MEP{LL}, distància de l'enllaç que es trenca i del que es forma en aquest màxim, i energia potencial de reacció per a la reacció (*2a*). Energies en kcal/mol i distancies en Å.

Mètode	V_{max}	R(C--O)	R(H--O)	ΔV
CCSD(T)//MEP{MP2/cc-pVTZ}	7,1	1,21	1,28	-10,9
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MEP{MP2/cc-pVTZ}	5,9	1,18	1,32	-12,5

La barrera d'energia ha baixat considerablement respecte als càlculs mononivell. Amb aquests dos càlculs es pot observar clarament l'efecte de millorar la base en el càlcul CCSD(T). També s'observa que en el cas de l'estructura del màxim CCSD(T)/cc-pVTZ sobre el camí LL hi ha un desplaçament respecte al punt sella LL, i que les dues distàncies obtingudes són molt semblants a les del punt sella QCISD(fc)/cc-pVTZ de la Taula 5. Les energies han millorat considerablement respecte al càlcul QCISD(fc)/cc-pVTZ probablement degut a l'estimació de les excitacions triples (T).

En la Taula 7 es donen els resultats de més mètodes on s'utilitza un doble nivell d'energia. En aquest cas però, l'energia HL està calculada amb un mètode multinivell (ML). Ja hem dit que aquests mètodes multinivell acostumen a donar energies de reacció bastant bones; ara veurem què passa amb les barreres d'energia. Els mètodes multinivell són mètodes que es basen en utilitzar un doble nivell d'energia (geometries optimitzades i freqüències a un nivell baix i energia avaluada a un nivell més alt), on el HL és una combinació de càlculs puntuals d'energia i altres termes. També es pot trobar algun treball on s'ha fet una optimització completa multinivell (ML//ML)[103], per exemple el de Malick *et al.*[102] a nivell CBS-

QCI/APNO//ML. Per a veure en què consisteix exactament cadascun dels mètodes electrònics utilitzats veure els article 3 i 4 i les referències que s'hi donen.

Taula 7. D'esquerra a dreta: mètode de càlcul, barrera d'energia potencial en el màxim HL//MEP{LL}, distància de l'enllaç que es trenca i del que es forma en aquest màxim, i energia potencial de reacció per a la reacció (*2a*). Energies en kcal/mol i distancies en Å.

Mètode	V_{max}	R(C--H)	R(H--O)	ΔV
G2(MP2)//MEP{MP2/6-31G(d)}[102]	7,8	1,14	1,36	-14,1[a]
MC-QCISD//MEP{MP2/6-31G(d)}	7,5	1,12	1,38	-15,5
MC-QCISD//MEP{MP2/cc-pVTZ}	7,3	1,14	1,37	-15,5
MP-SAC2//MEP{MP2/adj-cc-pVTZ}	7,4	1,19	1,30	-13,3
CBS-RAD(Q,Q)//MEP{QCISD(fc)/6-31G(d)}	6,0	1,12	1,41	-12,9
CBS-RAD(Q,Q)//MEP{MP2/cc-pVTZ}	6,2	1,13	1,37	-14,8
CBS-QCI/APNO//MEP{QCISD/6-311G**}[102]	5,5	1,14	1,37	-13,5[a]
CBS-QCI/APNO//ML[b]	5,1	1,17	1,39	-13,5[a]
CCSD(T)-SAC//MEP{MP2/cc-pVTZ}	5,0	1,15	1,35	-12,1
MCSAC-CCSD(T)-*2s*//MEP{MP2/cc-pVTZ}	4,9	1,14	1,37	-12,4
MCCM-CCSD(T)-*1sc*//MEP{MP2/cc-pVTZ}	5,2	1,18	1,32	-12,8
MCCM-CCSD(T)*1sc*//QCISD(fc)/cc-pVTZ[c]	4,9	1,23	1,27	-12,7
Experimental	--	--	--	-13,5

[a] Entalpia de reacció (valor experimental: -14,4 ± 0,2 kcal/mol).
[b] El mètode CBS-QCI/APNO és un mètode multinivell basat en geometries QCISD/6-311G**, però Malick *et al.*[102] va fer l'optimització numèrica multinivell (//ML).
[c] És important remarcar que aquest càlcul és sobre el punt sella LL, no al llarg del MEP.

D'entrada es pot apreciar que la dispersió dels resultats és menor, especialment per a les energies de reacció i per a les geometries de les estructures que corresponen al màxim d'energia ML//MEP{LL}. Fins i tot les diferències en les barreres i les geometries d'un nivell ML//MEP{LL} quan hem canviat de MEP LL són relativament petites.

El mètode G2(MP2) dóna la millor energia de reacció però la barrera és la més alta de totes. Els altres mètodes que destaquen per tenir la barrera alta són els dos càlculs MC-QCISD[104] i el MP-SAC2[82]. En el cas del mètode MC-QCISD sembla que es manté la tendència del MP2 d'exagerar la barrera i l'exotermicitat.

Les barreres d'energia amb els dos càlculs CBS-RAD(Q,Q)[105] també són lleugerament més altes que amb la resta de mètodes, els quals tendeixen a convergir al voltant de 5,0-5,5 kcal/mol.

Pel que fa a geometries destaquen clarament les distàncies en el punt sella QCISD(fc)/cc-pVTZ per ser més *product-like* que la resta (en aquest cas no disposem del MEP LL per a localitzar el màxim ML). Comparant les geometries de la Taula 5 amb els valors geomètrics de les Taules 6 i 7 es pot veure que les geometries MP2/cc-pVTZ (i també les MP2/adj-cc-pVTZ) són les que s'assemblen més a les estructures que són el màxim d'energia potencial HL//MEP{LL}.

És interessant comentar els resultats de Malick *et al.*[102] La geometria obtinguda cercant el màxim d'energia potencial ML//MEP{LL} és molt més propera al valor ML//ML que en el cas de fer un càlcul HL//LL (que donaria R(C--H)=1,24 Å i R(H--O)=1,25 Å). Pel que fa a la barrera d'energia potencial la primera és ≈0,4 kcal/mol massa alta i la segona 0,2 kcal/mol massa baixa, però caldria veure què passa quan afegim l'energia de punt zero ja que la diferència en les geometries portarà associada una diferència de la ZPE.

Arribat aquest punt i amb la informació que tenim fins ara es fa difícil acabar d'escollir un mètode de càlcul electrònic per a dur a terme el càlcul CVT/MT. A més a més hem de tenir en compte que les constants de velocitat obtingudes no depenen només de la barrera d'energia potencial. Per tant, si volem saber si un mètode de càlcul electrònic és l'adequat per calcular les constants de velocitat del nostre sistema el millor que podem fer és el càlcul CVT/MT.

Som conscients que hagués estat millor afegir, com a mínim, les barreres d'energia adiabàtica (V^{AG}) per fer les comparacions ja que la introducció de l'energia de punt zero no té sempre el mateix efecte ni va sempre en el mateix sentit. El problema era que no disposàvem de la mateixa informació amb tots els nivells de càlcul i hem pensat que de la manera com ho hem fet era més entenedor (el lector pot trobar la resta d'informació en els articles 3 i 4).

Així doncs ara veurem quines constants de velocitat donen alguns d'aquests mètodes.

4.2.4 L elecció del mètode electrònic: resultats obtinguts.

Per a la reacció de l'aigua amb el radical hidroxil (article 1) hem vist que els resultats d'energia d'activació i d'efectes cinètics isotòpics calculats al nivell CCSD(T)//MP2/B1 estaven en molt bon acord amb els resultats experimentals, però que les constants de velocitat a 300 K eren un ordre de magnitud massa baixes. En aquesta reacció no hi ha efectes variacionals de manera que l'error prové del càlcul electrònic o del tractament de túnel. En el cas que sigui el mètode electrònic voldria dir que fins i tot la barrera CCSD(T)//MP2/B1 (9,0 kcal/mol) és unes 2 kcal/mol massa alta (en realitat el que sabem de segur és que la barrera d'energia lliure és massa alta i aquí hi contribueixen més coses que la $V^{\ddagger}$).

Per a la reacció del metà amb el radical hidroxil amb alguns dels mètodes hem obtingut constants de velocitat en bon acord amb els resultats experimentals per a la reacció (*2a*) i/o per a la reacció (*2e*) . El problema aquí és reproduir els efectes cinètics isotòpics. Cal tenir en compte que a més a més de l'efecte túnel en aquesta reacció també són importants els efectes variacionals, i això fa que petits errors en la descripció del perfil d'energia lliure de Gibbs es notin molt més en les constants de velocitat i en els efectes cinètics isotòpics.

Dels mètodes mononivell presentats a la Taula 5 hem fet el càlcul MP2/cc-pVTZ i les constants de velocitat obtingudes són molt baixes (tres ordres de magnitud i un factor de 2,73 a 200 i 1500 K, respectivament). Per tant, podem pensar que tots aquests mètodes donen barreres massa altes.

Pels dos càlculs de la Taula 6 els resultats milloren considerablement però cap dels dos és capaç de reproduir les constants de velocitat experimentals. El càlcul ISPE-5 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MEP{MP2/cc-pVTZ} dóna resultats bastant bons per a la reacció (*2e*) però encara subestima els valors experimentals de la reacció (*2a*) (un ordre de magnitud a 200 K i un factor de 1,4 a 1500 K).

No és fins que passem a utilitzar un càlcul multinivell per a l'energia HL que els resultats no comencen a ser comparables als resultats experimentals per a totes dues reaccions. Però això no és així per a tots els càlculs multinivell. Els que donen millors resultats són els càlculs ISPE a nivell CCSD(T)-SAC//MEP{MP2/cc-pVTZ}, MCSAC-CCSD(T)-*2s*//MEP {MP2/cc-pVTZ} i MCCM-CCSD(T)-*1sc*//MEP{MP2/cc-pVTZ} (els resultats són els dels articles 3 i 4).

Les constants de velocitat del càlcul ISPE a nivell MC-QCISD//MEP{MP2/cc-pVTZ} per a la reacció (2a) són molt baixes, i també són baixes les ISPE CBS-RAD(Q,Q)// MEP{MP2/cc-pVTZ}, però un ordre de magnitud menys que les anteriors (a 200 K). Curiosament els resultats MP-SAC2//MEP{MP2/adj-cc-pVTZ} són semblants als CBS-RAD(Q,Q)//MEP{MP2/cc-pVTZ} tot i la diferència en la barrera d'energia potencial; aquests són dos casos on la correcció d'energia de punt zero va en sentit contrari.

Per a la resta de mètodes electrònics que hem utilitzat la comparació és delicada ja que hem fet el càlcul amb l'esquema d'interpolació IOC[51,52] en comptes de l'ISPE[53], i això també introdueix diferències. En tot cas, sembla que només utilitzant un esquema multinivell (algun d'ells) com a mètode electrònic hem aconseguit una descripció de la superfície d'energia potencial que ens ha permès obtenir bones constants de velocitat.

Amb el que hem vist en els punts 4.2.3 i 4.2.4, la nostra impressió és que la majoria de mètodes de càlcul electrònic "tradicionals" donen barreres d'energia lliure de Gibbs massa altes per a aquest tipus de reaccions. En el cas d'una reacció com la (*2a*) on hi ha efectes variacionals importants, el màxim d'energia lliure de Gibbs està desplaçat respecte al punt sella (ja a temperatures baixes) de manera que si avaluem l'energia lliure en el punt sella

aquesta serà substancialment menor que en el màxim. Per tant en fer un càlcul TST/W o TST/Eckart estem corregint indirectament part d'aquest error del mètode electrònic, i aquest pot ser un motiu pel qual moltes vegades aquest tipus de càlcul dóna millors constants de velocitat que un càlcul CVT/MT. Però és evident que si en aquest tipus de reaccions s'utilitza un mètode electrònic que doni constants de velocitat CVT/SCT relativament bones, com per exemple l'MCCM-CCSD(T)-*1sc*//MP2/cc-pVTZ per a la reacció (*2a*), aleshores el resultat TST/W exagerarà els valors experimentals (en aquest cas un factor de 200 a 200 K i de 2 a 1500 K). I no hem d'oblidar que la comparació d'ambdós mètodes amb càlculs quàntics nuclears acurats[24-26], tots tres basats en una mateixa superfície d'energia potencial analítica, mostren que els càlculs CVT/MT tenen un error clarament menor que els TST/W o TST/Eckart.

4.2.5 Mètodes d'interpolació: ISPE i ***intermediate*-IOC.**

Pel que acabem de veure en parlar dels mètodes electrònics és necessari utilitzar un doble nivell de càlcul electrònic (HL i LL), concretament amb algun dels mètode multinivell (ML) com a HL, per obtenir constants de velocitat CVT/SCT acurades. Aleshores disposem principalment de dos esquemes d'interpolació: l'ISPE i l'IOC (punt 3.2.5).

Intermediate-IOC

El mètode IOC[51,52] implica el càlcul del MEP i de la informació al llarg d'aquest MEP a un nivell baix (LL), i la reoptimització dels punts estacionaris a un nivell alt (HL). Si s'utilitza un multinivell (ML) com a HL, estrictament només s'estarà aplicant el mètode IOC si s'ha fet l'optimització ML//ML[103]. Com que normalment aquest no és el cas, en comptes de IOC nosaltres farem servir la paraula ***intermediate*-IOC**.

Arribat aquest punt es fa necessari introduir una nova nomenclatura per distingir entre el nivell baix al qual es calcula tot el MEP, que continuarem designant LL, i el nivell baix al què el mètode multinivell optimitza, que anomenarem OL.

Independentment de quin sigui el LL, torna a sorgir la pregunta: cal considerar com a punt sella HL l'estructura ML//OL (i per tant la barrera serà $V^{\ddagger}$) o l'estructura que és el màxim d'energia potencial ML//MEP{OL}(i la barrera serà V_{max})? (veure Figura 34)

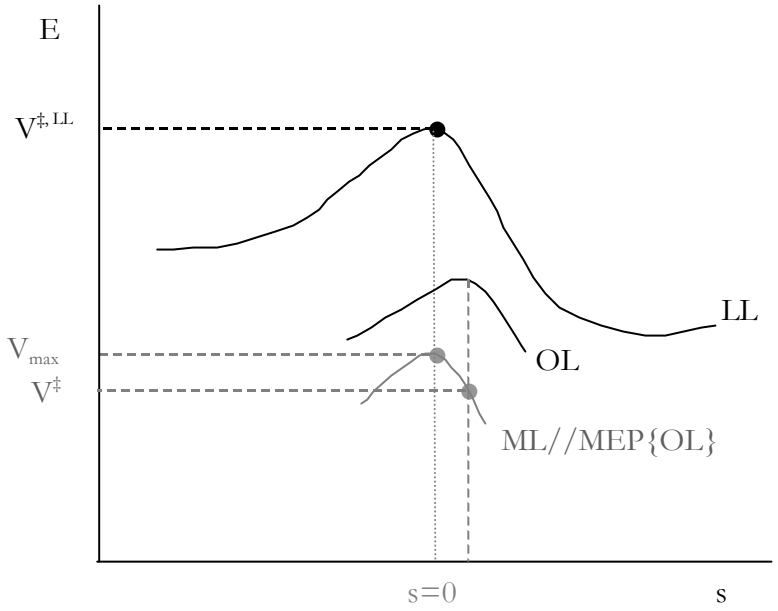

Figura 34. Esquema per a definir diferents termes que s'utilitzen en parlar del mètode *intermediate*-IOC (veure text).

Ja hem dit que nosaltres considerem que cal buscar el màxim d'energia HL//MEP{LL}[101,102], que amb la nomenclatura que estem utilitzant aquí seria el màxim d'energia ML//MEP{OL}. Però de totes maneres, com es veu a la Taula 8, les diferències entre els resultats a $V^{\ddagger}$ i V_{max} dependran de la parella ML-OL que utilitzem.

En la Taula 7 hem vist que geomètricament les estructures corresponents a V_{max} s'assemblen més entre elles que les corresponents a $V^{\ddagger}$. Amb els quatre primers mètodes de la Taula 8 es pot veure que un nivell ML és menys sensible al OL utilitzat si es busca el màxim d'energia ML//MEP{OL}. A nivell de freqüències les diferències són més importants i potser és en això on cal anar més amb compte en escollir el OL.

Per tant, aquesta dependència de la barrera ML amb el nivell de càlcul OL es minimitza si busquem el màxim d'energia potencial ML//MEP{OL}. Probablement exagerem la barrera, però si ens quedem amb el valor $V^{\ddagger}$ la subestimem[101,102] i la dependència ML-OL és més important.

Taula 8. D'esquerra a dreta: mètode de càlcul, energia potencial ML//OL en el punt sella OL, energia adiabàtica en aquest punt, màxim d'energia potencial ML//MEP{OL} i energia adiabàtica en aquest punt. Les unitats són kcal/mol.

Mètode	$V^{\ddagger}$	$V_a^G(V^{\ddagger})$	V_{max}	$V_a^G(V_{max})^*$
MC-QCISD//MP2/6-31G(d)	6,7	6,7	7,5	8,3
MC-QCISD//MP2/cc-pVTZ	7,2	5,8	7,3	6,7
CBS-RAD(Q,Q)//QCISD(fc)/6-31G(d)	4,8	2,9	6,0	--
CBS-RAD(Q,Q)//MP2/cc-pVTZ	6,0	4,6	6,2	6,2
MCCM-CCSD(T)-*1sc*//MP2/cc-pVTZ	5,2	3,8	5,2	3,8
MCCM-CCSD(T)-*1sc*//QCISD(fc)/cc-pVTZ	4,9	3,4	--	--

* Les freqüències utilitzades per calcular-la estan projectades, ja que aquest punt no correspon a un punt estacionari.

En un càlcul *intermediate*-IOC a més a més també existeix una dependència HL-LL[51], ja que es corregeix el MEP LL però se n'arrossega bona part de la informació. El resultat de la interpolació dependrà en gran mesura de la semblança entre el punt sella HL i el punt sella LL.

ISPE

En el cas del ISPE[53], el nivell al qual calculem tot el MEP és el mateix nivell al qual el mètode multinivell optimitza (OL=LL). Aquí, tal com hem fet en els punts anteriors, utilitzarem la nomenclatura LL per a designar aquest nivell. Per tant aquí només tenim una dependència HL-LL.

En referència a la pregunta que ens hem plantejat abans, és important adonar-se que amb el ISPE la barrera d'energia potencial que tindrem serà V_{max} (veure Figura 20 del punt 3.2.5 i Figura 33 del punt 4.2.3).

Igual que en el IOC els resultats finals dependran del LL ja que se n'arrossega bona part de la informació. El ISPE no és res més que un càlcul a doble nivell d'energia al llarg d'un camí de reacció. Tornant a la Figura 33 de la pàgina 117, el que fa el ISPE és estalviar-nos el càlcul de tot el camí HL//MEP{LL}. En comptes d'això, només fem un nombre determinat de càlculs HL al llarg del camí LL. Per exemple, en l'article 3 aquests càlcul d'energia estan fets en els tres punts estacionaris i en cinc punts més del camí (ISPE-5), i amb això hem reproduï t les constants de velocitat obtingudes calculant l'energia CCSD(T)/cc-pVTZ a tots els punts del camí (Taula 3, article 3).

Entre els dos mètodes d'interpolació l'elecció no és senzilla. Al final, la capacitat dels dos mètodes per reproduir el perfil HL sembla ser una qüestió d'escollir bé la parella HL-LL per a l'ISPE i el conjunt ML-OL-LL per a l'*intermediate*-IOC. En tots dos casos s'ha d'intentar optimitzar les geometries i calcular les freqüències a un nivell mínimament acurat i no confiar en què ja fem la correcció del camí.

En general el ISPE té menys dependències entre els nivells de càlcul utilitzats i és més senzill, tant conceptualment com d'aplicació. A més a més, pel tipus de càlcul electrònic multinivell que nosaltres fem considerem que l'ISPE és més adequat, ja que estem calculant el MEP al LL amb el qual el multinivell ha estat parametritzat[88].