

Práctico 11

Mejorando el nivel de descripción de la cinética con cálculos VTST-IC o Dual-Level

Objetivos:

- Discutir la conveniencia de emplear distintos tipos de combinaciones de niveles altos y bajos.
- Analizar la estructura de los archivos de entrada fu5 y fu50 y otros auxiliares requeridos para llevar a cabo cálculos VTST-IC Dual-Level, considerando ejemplos que incluyen el empleo de superficies analíticas; dinámica directa o IVTST-M como nivel bajo.
- Comparar los resultados obtenidos con tres tipos distintos tipos de aproximaciones Dual-Level para la reacción $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$

Los cálculos VTST-IC (teoría variacional del estado de transición con correcciones interpoladas o cálculos Dual Level) combinan la practicidad de los métodos computacionalmente poco exigentes para calcular la cinética a partir del conocimiento de las características de especies químicas en una región amplia de una superficie de energía potencial con la exactitud en el cálculo de la cinética que usualmente se logra solamente con niveles de cálculo de la estructura electrónica computacionalmente mucho más costosos. En cierto modo este tipo de enfoque es dentro del capítulo de modelado de la cinética química, lo que las estrategias CBS o G1/G2/G3 representan para el cálculo preciso de la termodinámica de especies químicas o las estrategias QM/MM y ONIOM representan para la descripción exacta de la estructura electrónica y geométrica de un sistema molecular complejo.

En la estrategia Dual-Level se emplean dos niveles de cálculo:

- a) un nivel alto (*High Level*)** que es empleado para determinar estructuras, energías, gradientes y Hessianos de reactivos, productos y estado de transición empleando programas de estructura electrónica especializados en métodos con correlación electrónica y estrategias tipo G2 o CBS, tales como los paquetes Gaussian, Gamess, Hondo o Aces, o incluso uno puede plantearse el empleo de información experimental de alta calidad disponibles,
- b) un nivel bajo (*Low Level*)** que se emplea para calcular regiones de la superficie de energía potencial más amplias. Dentro de este nivel es posible emplear desde superficies analíticas de energía potencial (cuando las mismas están disponibles); superficies generadas punto a punto con métodos poco costosos (por ej. semiempíricos adaptados a la reacción NDDO-SRP o cálculos SCF con bases pequeñas) o incluso canales de reacción generados por interpolación con métodos IVTST de datos obtenidos con programas de estructura electrónica.

En este procedimiento, partiendo de cálculos VTST realizados sobre la base de información de superficies o canales de energía potencial aproximados se realizan correcciones sobre las energías clásicas, frecuencias vibracionales y determinantes de momentos de inercia de algunos puntos estacionarios ubicados a lo largo del camino de mínima energía (MEP) con resultados generados a un nivel alto de cálculo (p. ej CBS o QCISD(T) o CCSD). Cuando las correcciones involucran datos provenientes de optimizaciones de puntos estacionarios a un nivel alto, el método es denominado VTST-IOC (interpolated optimized correction), que es un caso especial de VTST-IC. El método VTST-IOC puede ser usado tanto con superficie de energía potencial analítica o con una entrada de datos de estructura electrónica para la superficie de bajo nivel. En ambos casos la información calculada a partir de la SEP o leída a partir de un archivo con la estructura electrónica será corregida por los valores de alto nivel de cálculo.

En cuanto a los archivos de entrada, todo cálculo Dual-Level con Polyrate requiere de un archivo principal fu5, en el que se determinan los aspectos centrales relativos al tipo de corrección e interpolación a realizar, y por otra parte un archivo auxiliar fu50, en el que se introduce la información correspondiente al nivel bajo. Dependiendo de la elección realizada para el nivel bajo, se requerirán otros archivos auxiliares (por ej. un cálculo de dinámica directa

requerirá archivos fu30 o fu40 para introducir la información correspondiente a las estructuras a lo largo del camino de reacción calculadas a nivel bajo; por su parte si se realiza una interpolación IVTST-M sobre esa información antes de corregir con el nivel alto, se requerirá un archivo fu31).

1. Estructura del archivo de entrada fu5 representativo para cálculos Dual-Level que emplean SEP analíticas como nivel bajo.

⇒ Edite el archivo *ch5fu50tr3.dat*.

Él mismo corresponde a un cálculo IVTST-IOC para la reacción $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ utilizando una superficie analítica J1 como nivel de cálculo bajo. La información de la estructura electrónica calculada al nivel UHF/STO-3G es leída del archivo *fu50* y la información de la superficie analítica es obtenida del archivo *potch5j1.dat*

Para realizar un cálculo IVTST-IOC es necesario indicar la opción IOC en el comando DL de la sección **General* en el archivo *fu5*. Observe que en el archivo *ch5fu50tr3.dat* no aparece este comando, puesto que esta opción se activa automáticamente si se agrega la lista de comandos IOCOPT. Busque en el manual las distintas opciones de este comando (pag. 114) y analice las opciones especificadas en este archivo.

2. Estructura general de los archivos .fu50

⇒ Edite el archivo *ch5fu50tr3.fu50*.

Los archivos fu50 tienen una única sección, **VTSTIC*, que obligadamente debe ser la línea inicial de su contenido.

La siguiente tabla contiene una descripción de los comandos posibles a incluir en el archivo fu50.

Comando	Tipo	Por defecto	Descripción
0IVTST	Switch	Off	Cálculos IVTST de orden cero.
(NO)DETEMI	List	No correction	Correcciones de det. II
ENERXN	Variable	Required	Exoergonicidad corregida.
ENESAD	Variable	Required	Altura de la barrera clásica corregida.
(NO)FREQMAT	List	No matching	Información del matching frecuencias.
(NO)HRRMI	Variable	99	Corrige el momento reducido de inercia.
FREQUIMAG	Variable	Required	Frecuencias imaginarias del punto de ensilladura.
LOWFREQ	List	No correction	Tratamiento IVTST de bajas frecuencias.
MEPTYPEP	Variable	Two	Tipo de reactivo.
MEPTYPEP	Variable	Two	Tipo de producto.
LCTCOR	Variable	No	Correcciones de V en la región no adiabática en cálculos LCE.
PCFREQA	List	Not used	Frecuencias corregidas hacia la región de productos.
PCFREQS	List	Not used	Frecuencias de nivel mas bajo hacia la región de productos.

Mas información sobre cada comando podrá ser encontrada en el manual del Polyrate 8.0. (pág. 221- 231).

⇒ Con la información del manual analice el contenido del archivo de *ch5fu50tr3.fu50*

3. Estructura de los archivos de entrada fu5, fu40 y fu50 requeridos para cálculos Dual-Level que emplean información de estructura electrónica leída de los archivos fu30 o fu40.

⇒ Edite el archivo *ch5icfu40tr1.dat*.

El mismo corresponde a un cálculo IVTST-IOC para la reacción $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ utilizando datos UHF/STO-3G como nivel bajo, leídos del archivo *fu40* y con un nivel alto QCISD/6-311G(d,p) proporcionado en el archivo *fu50*. Analice las opciones propias del cálculo en bajo nivel, especialmente en la sección *ENERGETICS d el archivo *fu5*.

Los archivos *fu40* contienen varias secciones en las que se especifica la estructura, posición sobre la coordenada de reacción, energía relativa, Hessiano o frecuencias de puntos sobre el camino de reacción de mínima energía.

La siguiente tabla contiene una descripción de los comandos posibles a incluir en el archivo *fu40*.

Nombre de la sección	Descripción
*GEN40	datos generales, como opciones para la entrada y la extrapolación
*EXTRAP40	información de extrapolación para los reactivos y productos
*R140	información del primer reactivo
*R240	información del segundo reactivo
*P140	información del primer producto
*P240	información del segundo producto
*WR40	información del pozo del lado de los reactivos
*WP40	información del pozo de los productos
*SADDLE40	información del punto de ensilladura
*POINT40	información a lo largo de la MEP

Mas información sobre cada comando podrá ser encontrada en el manual del Polyrate 8.0. (pág. 204- 220).

⇒ Con la información del manual analice el archivo de *ch5icfu40tr3.fu40*

⇒ Analice también el archivo *fu50* correspondiente

4. Estructura de los archivos de entrada fu5, fu31 y fu50 representativos para cálculos Dual-Level que emplean información de estructura electrónica con interpolación mapeada (IVTST-M) leída del archivos fu31.

⇒ Edite el archivo *ch5icfu31tr1.dat*.

El mismo corresponde a un cálculo IVTST-IC para la reacción $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ utilizando datos IVTST-M-56/6 sobre resultados leídos del archivo *fu31* correspondiente como nivel bajo, corregidos con resultados QCISD/6-311G** leídos del archivo *fu50*.

Analice las opciones propias del cálculo en bajo nivel, especialmente en la sección *ENERGETICS del archivo *fu5*.

Los archivos *fu31* y las características de los cálculos con interpolación mapeada ya han sido objeto del Práctico N°3 de este curso.

⇒ Analice también en este caso el archivo *fu50* correspondiente

5. Comparación de los resultados obtenidos con los distintos esquemas de corrección Dual-Level para la reacción en estudio.

- ⇒ Corra los cálculos correspondientes a los archivos analizados en las secciones anteriores.
- ⇒ A partir de los archivos *fu15 correspondientes, proceda a comparar los resultados obtenidos en la estimación de las constantes de velocidad de la reacción con y sin efecto túnel. Discuta con su instructor dichos resultados.