

PRACTICO 2

Estructura del archivo de entrada general del programa POLYRATE v8.0 (.fu5)

Objetivo:

- Analizar la estructura de las distintas secciones y comandos que especifican las generalidades de un cálculo TST/VTST en el archivo de entrada principal del programa POLYRATE v8.0.
- Emplear el manual del programa para acceder a información sobre las bases de la teoría, opciones que afectan a cada comando, y obtener acceso a ejemplos de aplicación concreta.

1. POLYRATE v8.0.

Polyrate es un programa que permite el análisis termodinámico (entalpías, entropías, energía libre) de reactivos, productos, estados de transición y otros puntos no estacionarios sobre los caminos correspondientes a reacciones químicas elementales (unimoleculares y bimoleculares) y la determinación de las constantes de velocidad asociadas a los procesos directo y reverso aplicando la Teoría del Estado de Transición tanto en su forma convencional (TST) como en la formulación variacional (VTST) incluyendo la posibilidad de realizar distintas aproximaciones para el cálculo de efecto túnel.

Las constantes de velocidad VTST pueden ser calculadas usando la teoría variacional canónica (CVT) o microcanónica (μ VT), según el tipo de ensemble que se emplee para representar a las distintas especies participantes en el proceso químico. En general para las reacciones bimoleculares trabajaremos con la primer aproximación, que permite describir propiedades en términos de la temperatura del sistema en equilibrio térmico. Por su parte los procesos unimoleculares, serán en general descriptos en forma microcanónica, trabajándose a valores de energía representativos.

Dependiendo del tipo de cálculo a realizar (TST, VTST, IVTST) y en particular del tipo de aproximación empleada para evaluar el efecto túnel (ZCT para superficies de curvatura nula, SCT para pequeña curvatura y LCT para gran curvatura, según el grado de acoplamiento existente entre los modos transversales de vibración-rotación interna y la coordenada de reacción s) a incluir en el coeficiente de trasmisión κ se requerirá información sobre la estructura, energía, y derivadas de la energía respecto a las coordenadas nucleares de distinto orden (primeras, segundas, terceras, etc.) para los puntos estacionarios, puntos no estacionarios sobre el camino de reacción que pasa por el punto de ensilladura de primer orden, o incluso de regiones más amplias de la superficie de energía potencial que conectan el canal de los reactivos con el canal de los productos a través de caminos rectos que no pasan por el estado de transición convencional.

El primer paso en un cálculo de este tipo consiste así en identificar la estructura (átomos, isotópos, geometría nuclear) y energética de reactivos, productos, eventuales complejos intermediarios y punto de ensilladura del proceso (nótese que este último no necesariamente tiene que existir como tal, es posible estudiar reacciones en las que el complejo activado es definido sólo cuando trabajamos en términos de energía libre), que corresponden a los puntos estacionarios sobre una superficie de energía potencial. Se evalúan las frecuencias para determinar las ZPE correspondientes en primer instancia y las funciones de partición correspondientes *a posteriori*. La manera de obtener esta información, permite diferenciar entre cálculos realizados sobre una superficie de energía potencial analítica, o cálculos en los que la información se obtiene punto a punto con un método de determinación de la estructura electrónica. En este último caso, es posible a su vez distinguir entre cálculos de dinámica directa en los que la información calculada en forma independiente se introduce a través de archivos auxiliares (fu29, fu30, fu40, fu50) o en los que a través del empleo de programas de

interfase que solicita a un programa externo (Gaussrate, para emplear el Gaussian) que realice la tarea a medida que esa información va siendo necesaria dentro del cálculo Polyrate.

El segundo paso consiste en generar el camino de reacción empleando métodos de integración numérica. La construcción del camino de reacción y el cálculo de las características termodinámicas correspondientes a los puntos no estacionarios que lo componen puede ser llevada a cabo en forma detallada, o en forma interpolada/extrapolada.

El cálculo de las funciones de partición correspondientes a los modos transversales de vibración-rotación puede ser realizado empleando la aproximación armónica (en coordenadas rectilíneas o curvilíneas) e incluso pueden calcularse los efectos de anarmonicidad y la existencia de rotaciones internas.

2. Estructura del archivo de entrada .fu5

El archivo de entrada .fu5 consiste de 12 secciones :

Nombre de la sección	Descripción
*GENERAL	Datos generales (título, identificación de átomos/isótopos involucrados)
*ENERGETICS	Opciones para calcular la energía potencial y las derivadas primeras.
*SECOND	Opciones para calcular las derivadas segundas.
*OPTIMIZATION	Métodos para la optimización de geometría.
*REACT1	Definición y propiedades del primer reactivo.
*REACT2	Definición y propiedades del segundo reactivo.
*PROD1	Definición y propiedades del primer producto.
*PROD2	Definición y propiedades del segundo producto.
*WELLR	Intermediario
*WELLP	Intermediario
*START	Definición y propiedades del punto de ensilladura o de la estructura de partida.
*PATH	Opciones para calcular el camino de reacción MEP
*TUNNEL	Opciones para calcular las correcciones del efecto túnel.
*RATE	Opciones para calcular la constante de velocidad de la reacción.

- Explore la información que presenta el manual *on-line* sobre cada una de las secciones mencionadas. (pág. 107-181).
- Vaya al sub-directorio *testrun* ubicado bajo el directorio *Polyrate8.0* presente en el espacio principal de trabajo de su cuenta en el servidor linux. Allí encontrará varios archivos y directorios. Escoja el directorio *ch5* (el mismo contiene una serie de ejemplos de cálculo aplicables a la reacción $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$)
- Una vez que se haya posicionado dentro del directorio *ch5*, abra y analice junto con el instructor del curso el archivo de entrada **ch5j2tr3.dat**.