

### PRACTICO 8

## Inclusión de efectos cuánticos en los modos transversales y su influencia sobre la determinación de las $k_{vel}$

#### Objetivos:

- Analizar el efecto sobre las constantes de velocidad de los distintos tratamientos posibles (armónicos y anarmónicos) para la descripción de las energías vibracionales.
- Analizar el efecto de las rotaciones internas sobre las constantes de velocidad.
- Analizar el efecto de la consideración del acomplamiento spin-órbita.

En la Práctica N°5 hemos considerado la influencia de los efectos cuánticos correspondientes a la coordenada de reacción sobre la evaluación de constantes de velocidad, introduciendo estos efectos mediante un coeficiente de transmisión dependiente de la temperatura y el tipo de modelo elegido para calcular  $k_{vel}(T)$ . En la práctica presente nos centraremos en considerar que tipo de influencia puede tener sobre la evaluación de  $k_{vel}(T)$  el uso de modelos más realistas para la descripción de las funciones de partición molecular de las especies participantes en el proceso. En esta categoría se incluye el tratamiento armónico/anarmónico de las vibraciones moleculares, y la consideración de movimientos de rotación interna y estados electrónicos de energía similar. El control de las diferentes opciones se maneja desde las secciones del archivo de entrada \*.fu5 en las que se introduce la información relativa a reactivos, productos y estados de transición.

### 1. Efectos de la anarmonicidad vibracional en el cálculo de constantes de velocidad usando la VTST.

Dentro del programa POLYRATE existen varias alternativas para describir los movimientos vibracionales de moléculas diatómicas y poliatómicas. La opción más simple, tomada por defecto en el programa, corresponde a describir armónicamente todos los modos normales de vibración de las moléculas o especies moleculares involucradas. En el caso de sistemas con enlaces débiles, en los que la profundidad del pozo de energía potencial es pequeña (y por tanto la energía de disociación correspondiente también lo es) este tipo de aproximación introduce errores significativos en el cálculo de las constantes de velocidad usando la VTST. El hecho de no utilizar una buena descripción para los movimientos vibracionales del sistema se refleja no solamente en la evaluación de las funciones de partición vibracionales, sino que también afecta el cálculo de las ZPE, y por tanto la forma de las curvas de  $V_a^0(s)$  y la ubicación de los puntos de retorno clásicos  $s_<$  y  $s_>$  empleados para evaluar las integrales de acción imaginaria indispensables para evaluar la probabilidad de transmisión a lo largo de la coordenada de reacción.

Entre los modelos posibles para el tratamiento anarmónico de las vibraciones, el programa POLYRATE incluye varias alternativas que se diferencian en el orden de truncación en el desarrollo de la energía potencial en el entorno del punto considerado (reactivos, productos, punto de ensilladura de primer orden y estados de transición generalizados). Una de estas posibilidades consiste en utilizar un desarrollo de la energía con términos de tercer orden, basado en potenciales de Morse; otra alternativa consiste en incluir en la expresión de la energía términos cuadráticos-cuárticos). Todas estas aproximaciones trabajan sobre el supuesto que los distintos modos normales no están acoplados entre sí (modelo INM) y que se trabaja en coordenadas rectilíneas.

Como primer ejemplo, trabajaremos con el archivo *h3tr1.dat*, correspondiente a la reacción la reacción  $H_2 + H' \rightarrow HH' + H$ , trabajando con una superficie de energía potencial analítica y calculando constantes de velocidad CVT e ICVT con coeficientes de transmisión evaluados en las aproximaciones ZCT y SCT a tres temperaturas diferentes. Como se muestra en las siguientes figuras, el archivo de entrada emplea dos aproximaciones diferentes para tratar la anarmonicidad presente en la molécula de  $H_2$  (que oficia de reactivo y de producto), y en el estado de transición:

```

*REACT1
GEOM
 1  0.000000  0.000000  0.000000
 2  1.4010502  0.000000  0.000000
END
CONSTANT
 1  x  y  z
 2  y  z
END
SPECIES  LINRP
DEMIN  0.1744744
ANTLR  0.00000001
MORMODEL  morseiiia
NOPROJECT
VANHAR
 1  MORSE
END

*REACT2
STATUS  2
GEOM
 3  60.0000  0.000000  0.000000
END
SPECIES  ATOMIC
ELEC
 2  0.0
END

```

```

*START
GEOM
 1  0.0000000  0.000000  0.000000
 2  1.7546341  0.000000  0.000000
 3  3.5092682  0.000000  0.000000
END
CONSTANT
 1  x  y  z
 2  y  z
 3  y  z
END
SPECIES  LINTS
DEMIN  0.1744744
ANTLR  0.00000001
DQQP  0.1  0.4
MORMODEL  morseiiia
NOPROJECT
VANHAR
 1  MORSE
 2  QQSEMI
 3  QQSEMI
END

```

Recuerde que en dicho cálculo se emplea una superficie analítica y el integrador de Page-McIver para generar los puntos a lo largo del camino de reacción, empleando un paso adecuado para asegurarse que el camino generado mediante métodos numéricos haya convergido. En virtud del hecho que el enlace H-H es débil, es de esperar que al vibrar se de para el mismo un apartamiento significativo del comportamiento armónico, tanto en reactivos como en productos, y en los estados de transición generalizados. Esto lleva a plantear un tratamiento de tipo anarmónico que en este caso concreto es abordado empleando las aproximaciones *MorseIIa* y *QQSemi*.

- ⇒ A continuación corra el cálculo correspondiente empleando el ejecutable **./h3tr1.jc &**.
- ⇒ Haga una copia de los archivos *h3tr1.dat* y *h3tr1.jc* y modifíquelos (por ej. nombrándolos como *h3tr1arm.dat* y *h3tr1arm.jc*) para realizar el cálculo tratando en forma armónica todos los modos normales. Para ello elimine en las secciones de reactivos y productos los siguientes comandos:

```

DEMIN
ANTLR
MORMODEL
NOPROJECT

```

y la lista VANHAR;

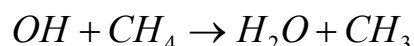
análogamente, en la sección \*START elimine los mismos comandos y el comando DQQP.

- ⇒ A continuación corra el cálculo correspondiente empleando el ejecutable **./h3tr1arm.jc &**.
- ⇒ Compare las constantes de velocidad obtenidas en ambos casos empleando los archivos *\*.fu15* generados.

⇒ Si el tiempo es suficiente, repita la comparación, trabajando esta vez con el ejemplo presente en el directorio testrun/oh3, bajo el nombre de oh3tr5.dat.

## 2. Efecto de las rotaciones internas sobre la evaluación de la constante de velocidad.

En algunos casos, además de considerar la rotación de una especie química como un todo a través del cálculo de las funciones de partición rotacionales es necesario incluir en nuestro modelo la influencia de las rotaciones de grupos internos (rotaciones internas). Esas rotaciones internas pueden ser libres (i.e. rotación libre de un grupo metilo) o impedidas, como en el caso de la rotación del grupo hidroxilo respecto al grupo metilo en el estado de transición de la reacción:



En este caso hablamos de rotor impedido y tratamos a dicha rotación interna como una vibración con una pequeña constante de fuerza (vibración flexible). Al trabajar con las rotaciones impedidas como vibraciones lo que estamos afectando es la evaluación de las funciones de partición vibracionales.

Usaremos para esta parte de la práctica el archivo del Test run *ch4ohtr1*. Dicho archivo tiene las opciones para realizar un cálculo interpolado de orden O (IVTST-O) a 19 temperaturas. Los datos *ab initio* se proporcionan a través del archivo auxiliar .fu50. El efecto túnel es considerado bajo el modelo ZCT.

Analice el archivo de entrada *ch4ohtr1.dat* en busca de las opciones para el estado de transición con la ayuda del manual del Polyrate página 136 y 140 como se muestra en la siguiente imagen:

```
*START
GEOM
 1  0.000000  0.000000  0.000000
 2  0.000000  0.000000  0.000000
 3  0.000000  0.000000  0.000000
 4  0.000000  0.000000  0.000000
 5  0.000000  0.000000  0.000000
 6  0.000000  0.000000  0.000000
 7  0.000000  0.000000  0.000000
END

CONSTANT
 1  x  y  z
 2  y  z
 3  z
END

SPECIES  NONLINTS

ELEC
 2  0.0
END

HINROT
 14  3  4  1  2  3  4
END

VANHAR
 14  hinrot
END
```

⇒ Corra el archivo.

⇒ Copie el archivo `ch4ohtr1.dat` (.fu5), `ch4ohtr1.jc` (script) y `ch4ohic.dat` (.fu50) con un nombre nuevo y modifique el archivo de entrada (.dat) sacando las listas HINROT y VANHAR. De esta manera todos los modos normales de vibración serán tratados armónicamente por defecto. Tendrá que modificar también el archivo auxiliar `ch4ohic.dat` (.fu50) para quitar la lista RMITS ya que no se requiere del cálculo de un momento de inercia reducido.

Corra este nuevo archivo y compare las constantes de velocidad obtenidas con cada tratamiento (archivo .fu15). Analice los resultados junto al instructor del práctico.

### **3. Comparación de los resultados obtenidos con las distintas aproximación.**

Una vez finalizados los cálculos proceda a abrir los archivos `h3tr1.fu15` y `h3tr2.fu15` y realice la corrección del formato de los datos necesaria para poder graficarlos en Excel.

Con los valores obtenidos proceda a graficar  $\ln k$  (logaritmo de la constante de velocidad) vs.  $1/T$  (en grados Kelvin) y discuta con el docente los resultados.