



Transitivity user's manual

Version 1.0

Transitivity: A program for calculating Rate
Constant in the Gas Phase and in Solution, Generate
Input Files for Molecular Dynamics and Fit
Experimental Rate Parameters

1. Getting Started

1.1 How to obtain *Transitivity*

O código *Transitivity* em linguagem python está disponível para download no endereço eletrônico: <https://fatioleg.wixsite.com/vhcs/transitivity>.

1.2 Citations

If you use *Transitivity* for your research or for the preparation of publications, please cite the next reference:

CARVALHO-SILVA, VALTER H.; SANCHES-NETO, FLÁVIO OLÍMPIO; MACHADO, H. G.; Mundim, Kleber C. *Transitivity* software - Chemical reaction rate constant from a deformed and Bell formulation, 2018.

1.3 Bug Reports

Ao utilizar o *Transitivity*, caso perceba algum erro ou comportamentos estranhos com seus resultados, por favor reporte isso ao nosso grupo de pesquisa.

Descreva o seu problema detalhadamente e anexe os resultados (arquivos de saída, gráficos ou outros arquivos relacionados). Você também pode mandar perguntas e sugestões para melhorar a performance do *Transitivity* para o professor Valter Carvalho ou para Hugo Machado.

- Professor Valter Carvalho: fatioleg@gmail.com

- Hugo Machado: hugogontijomachad@gmail.com

1.4 Requiriments

O *Transitivity* pode ser executado em qualquer sistema operacional que tenha o *python3* (versão 3.5 ou superior) instalado. O download do *python3* pode ser feito pelo endereço eletrônico: <https://www.python.org/downloads/> para diversas plataformas (a função de ajustebz do *Transitivity* por enquanto funciona apenas na plataforma *Windows*, esta questão será abordada com detalhes na sessão XX).

Após o download e instalação do *python3* para sua plataforma, duas bibliotecas precisam ser instaladas antes da execução do *Transitivity*, são elas: *Matplotlib* (<https://matplotlib.org/>) e *NumPy* (<http://www.numpy.org/>). Os downloads e instruções de instalação podem ser encontrados em seus respectivos endereços eletrônicos ou você pode instalar essas duas bibliotecas facilmente utilizando o *pip* (instalador de pacotes do *python*). Pra isso, abra o terminal de comando do seu sistema operacional, e digite os seguintes comandos:

```
py -m install matplotlib
py -m install numpy
```

Ao digitar os comandos acima as duas bibliotecas serão instaladas e o *Transitivity* já estará pronto pra ser executado.

Para utilizar as funções do *Transitivity* você precisará dos arquivos de saída do programa *Gaussian* (*.out, *.log). Para mais informações sobre o *Gaussian* acesse <https://www.gaussian.com>.

1.5 How to install

Com o *python3* e as bibliotecas *matplotlib* e *numpy* instaladas, realize o download do código no endereço: <https://fatioleg.wixsite.com/vhcs/transitivity>, coloque todos os arquivos baixados em uma pasta e execute o arquivo *Transitivity.py*.

2. How to run *Transitivity*

Ao executar o código *Transitivity* através do arquivo *Transitivity.py* será exibido uma janela com três abas: *Rate Constant*, *Molecular Dynamic* e *Fitting*. Cada aba representa uma das funções do *Transitivity*:

Rate Constant: Cálculo da constante de velocidade para reações no estado gasoso e em fase de solvente.

Molecular Dynamic: Criação de arquivos de entrada (inputs) para dinâmicas moleculares.

Fitting: Ajuste de parâmetros experimentais para constante de velocidade da reação.

2.1 Rate Constant

Na aba *Rate Constant* selecione os arquivos de *output* do *Gaussian* (*.out ou *.log) de cada uma das espécies envolvidas na reação clicando nos botões *Open File* de cada espécie. Obrigatoriamente pelo menos 1 reagente, o estado de transição e 1 produto devem ser selecionados.

Após selecionar os arquivos de *output* e, se necessário, alterar as opções disponíveis, clique no botão *Calculate* e serão ativados os seguintes botões:

- *Species Properties* (sessão 2.1.2)
- *Reaction Properties* (sessão 2.1.3)
- *Solvent Properties* (sessão 2.1.4)

Figura 1: ABA Rate Constant.

Para ativação dos botões *Species Properties* e *Reaction Properties* a única exigência para os arquivos de *output* do *Gaussian* é o cálculo de frequência, utilizando *keyword: freq* (espécies atômicas dispensam esta exigência). Para ativar o botão *Solvent Properties* é necessário que os cálculos de todas as espécies tenham sido realizados utilizando a *keyword: volume*.

2.1.1 Opções

2.1.1.1 Quick check of specie properties

Caso você queira checar rapidamente as propriedades de uma espécie em específico, clique em *Quick check of specie properties* e selecione o arquivo de *output* desta espécie. Será aberto uma janela para análise das propriedades da espécie (Sessão 2.1.2).

2.1.1.2 Geometria e Energia

Todas as informações necessárias para os cálculos são extraídas diretamente do arquivo de *output* de cada espécie, entretanto, existe a opção de declarar: (1) a geometria e (2) a energia eletrônica da espécie em questão.

- (1) Caso queira declarar o tipo de geometria, selecione a opção *Set degree of freedom* da espécie em questão e selecione uma das opções disponíveis: *Not Linear*, *Linear*, *Atom*.
- (2) Caso queira declarar a energia eletrônica, selecione a opção *Set Energy (a.u.)* da espécie em questão e escreva o valor da energia em unidades atômicas no campo logo abaixo. Esta opção é bastante útil em caso de métodos híbridos onde

pretende-se fazer o cálculo da constante de velocidade utilizando a geometria de um método com a energia de outro.

Quando as opções *Set degree of freedom* ou *Set Energy (a.u.)* não sejam selecionadas o programa funcionará normalmente e irá extrair estas informações diretamente do arquivo de *output*.

2.1.1.3 Temperatura

O cálculo da taxa será realizado para um *range* de temperatura. Os valores *default* do *range* são:

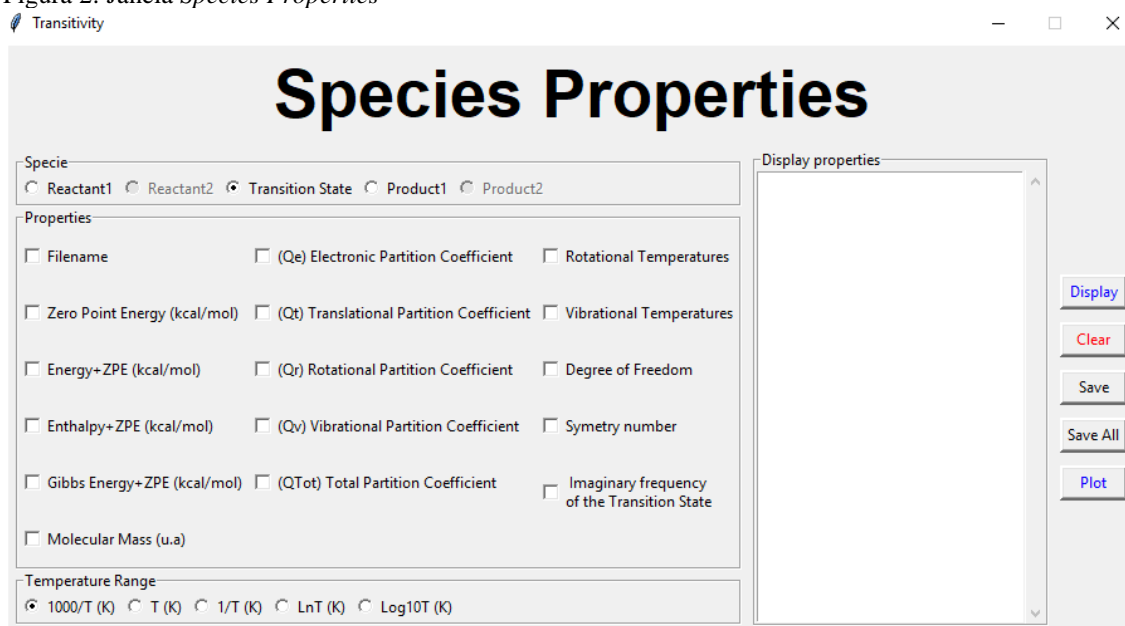
273,15; 298,15; 300,0; 400,0; 500,0; 600,0; 700,0; 800,0; 900,0; 1000,0; 1200,0; 1400,0; 1600,0; 1800,0; 2000,0; 2200,0; 2400,0; 2600,0; 2800,0; 3000,0; 3200,0; 3400,0; 3600,0; 3800,0 e 4000,0.

Caso você queira declarar um *range* de temperatura específico desmarque a opção *Default Temperature Range* e escreva as temperaturas desejadas no campo *Set Temperature* com cada temperatura em uma linha.

2.1.2 Species Properties

A janela *Species Properties* é a parte do programa onde se analisa as propriedades de cada uma das espécies individualmente (Figura 2).

Figura 2: Janela *Species Properties*



Selecione no quadro *Specie* qual a espécie pretendida e selecione no quadro *Properties* as propriedades a serem avaliadas. Caso a propriedade pretendida varie com a temperatura é possível selecionar diferentes formatos de temperatura no quadro *Temperatura Range*. Após selecionar a espécie e as propriedades é possível: (1) ver os valores na tela, (2) salvar em um arquivo de texto e (3) gerar um gráfico caso a propriedade varie com a temperatura:

- (1) Para ver os valores na tela clique no botão *Display* e os valores serão mostrados no quadro *Display of Properties*. Caso queira limpar o quadro para inserir novas propriedades, clique no botão *Clear*.
- (2) Para salvar em um arquivo de texto clique no botão *Save* e escolha o local e o nome do seu arquivo. Alternativamente pode-se também utilizar o botão *Save All* para que seja salvo todas as propriedades disponíveis.
- (3) Para gerar um gráfico clique no botão *Plot*. As propriedades que variam com a temperatura são: (Q_t) *Translational Partition Coefficient*, (Q_r) *Rotational Partition Coefficient*, (Q_v) *Vibrational Partition Coefficient* e (Q_{Tot}) *Total Partition Coefficient*. As propriedades *Zero Point Energy*, *Energy*, *Enthalpy* e *Gibbs Energy* são calculadas a 298.15K.

2.1.3 Reaction Properties

A janela *Reactions Properties* é a parte do programa onde se analisa as propriedades da reação em fase gasosa (Figura 3). Nesta janela é possível ver as constantes de velocidade, propriedades termodinâmicas da reação dentre outros parâmetros.

Figura 3: Janela *Reaction Properties*

Selecione as constantes de velocidade com a teoria desejada no quadro *Rate constant theory* e/ou as propriedades reacionais desejadas no quadro *Reaction Properties*. Para as constante de velocidade selecione as opções de preferência (sessão 2.1.3.1). Após a seleção, é possível: (1) ver os valores na tela, (2) salvar em um arquivo de texto e (3) gerar um gráfico caso a propriedade varie com a temperatura:

- (1) Para ver os valores na tela clique no botão *Display* e os valores serão mostrados no quadro *Display of Properties*. Caso queira limpar o quadro para inserir novas propriedades, clique no botão *Clear*.
- (2) Para salvar em um arquivo de texto clique no botão *Save* e escolha o local e o nome do seu arquivo. Alternativamente pode-se também utilizar o botão *Save All* para que seja salvo todas as propriedades disponíveis.
- (3) Para gerar um gráfico clique no botão *Plot*. As constantes de velocidade e a propriedade *Beta* são as propriedades que variam com a temperatura.

2.1.3.1 Constantes de velocidade da reação

Ao selecionar as constantes de velocidades com a teoria desejada, é possível escolher os formatos: k , $\ln(k)$ e $\log_{10}(k)$ no quadro *Rate constant* e o formato de temperatura no quadro *Temperature range*.

Para reações Unimoleculares a unidade da constante de velocidade é l/s . Para reações Bimoleculares aparecerá um quadro chamado *Rate constant unity* onde poderá ser selecionado as unidades $mol/cm\ s$ e $molecule/cm\ s$.

No quadro *Experimental (compare plots)* é possível inserir dados experimentais de constantes de velocidade e temperatura (K) para serem comparados às constantes de velocidade teóricas calculadas (esta comparação é mostrada em forma de gráfico utilizando o botão *Plot*). Utilizando o botão *Open file* é possível importar os valores experimentais de um arquivo de texto ao invés de digitá-los. O arquivo deve conter apenas duas colunas contendo os valores de: temperatura e constante de velocidade, os valores devem separados por: espaço (), vírgula (,) ou ponto e vírgula (;).

2.1.4 Solvent Properties

A janela *Solvent Properties* é a parte do programa onde se analisa as propriedades da reação em fase de solvente (Figura 4). Nesta janela é possível obter as constantes de velocidade nas teorias de *Kramer* e *Collins-Kimball* além de diversas propriedades relacionadas a essas duas teorias. Também é possível obter a viscosidade do solvente.

Figura 4: Janela *Solvent Properties*

Selecione uma das opções dentre as teorias de *Kramer* e *Collins-Kimball* no quadro *Solvent Theories*. Os quadros *Kramers Properties* e *Collins-Kimball Properties* contem parâmetros relacionados a suas teorias e ficarão ativos ou inativos dependendo da

teoria selecionada. Obs: A teoria de *Collins-Kimball* só pode ser aplicada em reações bimoleculares, para reações unimoleculares esta opção não estará disponível.

Selecione uma dentre as teorias para o cálculo da constante de velocidade no quadro *Rate Theories*, selecione um formato de temperatura no quadro *Temperature Range* e selecione também o formato da constante de velocidade no quadro *Reaction rate observed*. Adicionalmente também pode ser selecionado a viscosidade do solvente utilizado no quadro *Viscosity*.

No quadro *Solvent Type* estará selecionado a água como solvente da reação. Caso queira utilizar outro solvente, ao selecionar a opção *other*, será aberto uma nova janela onde o usuário deverá digitar os parâmetros do solvente em questão de acordo com a equação da teoria de viscosidade utilizada.

Após a seleção, é possível: (1) ver os valores na tela, (2) salvar em um arquivo de texto e (3) gerar um gráfico caso a propriedade varie com a temperatura:

- (1) Para ver os valores na tela clique no botão *Display* e os valores serão mostrado no quadro *Display of Properties*. Caso queira limpar o quadro para inserir novas propriedades, clique no botão *Clear*.
- (2) Para salvar em um arquivo de texto clique no botão *Save* e escolha o local e o nome do seu arquivo. Alternativamente pode-se também utilizar o botão *Save All* para que seja salvo todas as propriedades disponíveis, deste modo serão salvos no arquivo todas as informações para ambas teorias de solvente.
- (3) Para gerar um gráfico clique no botão *Plot*. Todas as propriedades desta janela variam com a temperatura portanto todas podem ser analisadas na forma de gráfico.

2.2 Molecular Dynamic

Nesta aba o usuário poderá criar arquivos de *inputs* pra dinâmicas moleculares através dos arquivos de *input* ou de *output* do *Gaussian* (Figura 5).

Figura 5: Aba *Molecular Dynamic*

Transitivity

Help

Rate Constant Molecular Dynamic Fitting

Molecular Dynamic

Open file (.xyz, .gif, .out, .log)

Dynamic

☒ Car Parrinello (CPMD) ☐ Path Integral (PIMD) ☐ Surface Hopping (TSH)

☐ Meta Dynamics (MTD) ☐ Born Oppenheimer (BOMD)

Options

Functional	Charge	Max Step
PBE	0	500000
Temperature (K)		Time Step
300.0		5.0

Lattices

a	b	c
10.0	10.0	10.0
cos(a)	cos(b)	cos(c)
0.0	0.0	0.0

Generate Input

Nesta aba selecione o arquivo do seu sistema químico clicando no botão no quadro *Open File*. Os formatos de arquivo suportado são: *.xyz, *.gjf, *.out e *.log.

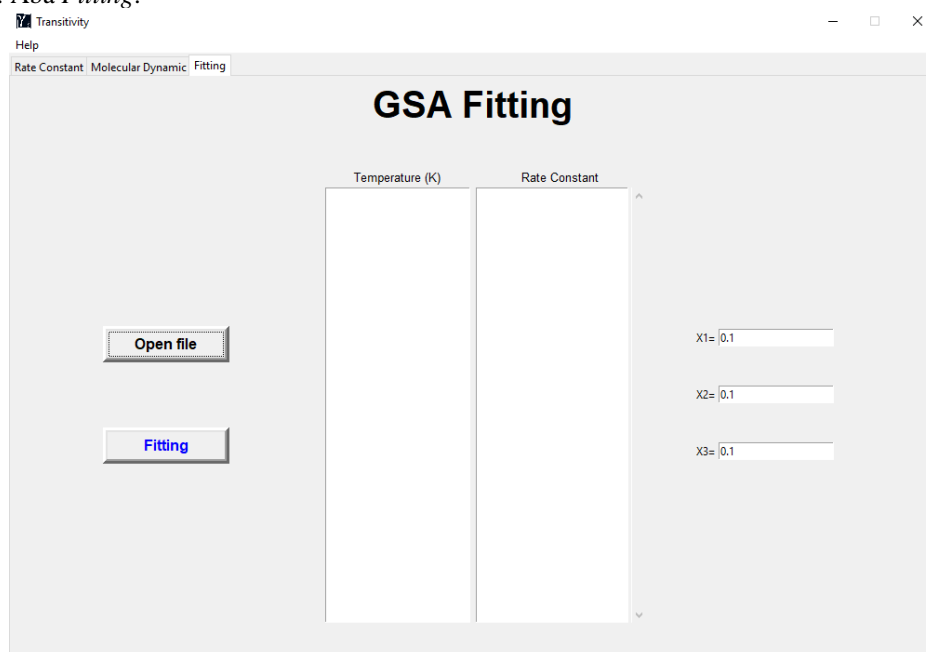
Selecione no quadro *Dynamic* o tipo de dinâmica entre: *Car Parrinello (CPMD)*, *Path Integral (PIMD)*, *Surface Hopping (TSH)*, *Meta Dynamics (MTD)* e *Born Oppenheimer (BOMD)*. No quadro *Options* altere as opções desejadas e no quadro *Lattices* altere as dimensões da caixa.

Clicando no botão *Generate Input* serão criados arquivos de input (*.inp) para as dinâmicas escolhidas na mesma pasta onde se encontra o arquivo do sistema químico em questão.

2.3 Fitting

Nesta aba (Figura 6) o usuário poderá ajustar parâmetros de equações da constante de velocidade da reação para 6 teorias (*Arrhenius*, *d-Arrhenius*, *SATO*, *Kooji*, *VFT* e *ASCC*) a partir de dados experimentais utilizando o algoritmo *GSA* (mais detalhes acesse www.cursosvirtuais.pro.br/GSA/). Esta função está disponível apenas para Windows.

Figura 6: Aba *Fitting*.



Digite os valores da temperatura e da constante de velocidade da reação obtidos experimentalmente nos quadros *Temperature (K)* e *Rate Constant*. Utilizando o botão *Open file* é possível importar os valores experimentais de um arquivo de texto ao invés de digitá-los. O arquivo deve conter apenas duas colunas contendo respectivamente os valores de: temperatura e constante de velocidade. Os valores devem estar separados por: espaço (), vírgula (,) ou ponto e vírgula (;). Nos campos *X1*, *X2* e *X3* selecione o valor inicial que será atribuído aos parâmetros das equações para constante da velocidade (sessão 2.3.1).

Para realizar o ajuste clique no botão *Fitting*. Escolha a teoria para ser realizado o ajuste e aguarde. Ao final do ajuste será criado na pasta *Fit* (localizada na mesma pasta do *Transitivity*) um arquivo de texto contendo os parâmetros ajustados.

2.3.1 Parâmetros cinético ajustáveis

(1) *Arrhenius*

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$X1 = A$$

$$X2 = E_0$$

(2) *d-Arrhenius (Aguillanti-Mundim)*

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(\frac{1}{d}\right) * \ln\left[1 - \left(\frac{dE_0}{RT}\right)\right]$$

$$X1 = A$$

$$X2 = E_0$$

$$X3 = d$$

(3) *SATO*

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_0}{R\sqrt{T^2 - T_0^2}}$$

$$X1 = A$$

$$X2 = E_0$$

$$X3 = T_0$$

(4) *Kooji*

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{B}{T}\right) + C * \ln(T)$$

$$X1 = A$$

$$X2 = B$$

$$X3 = C$$

(5) *VFT*

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

$$X1 = A$$

$$X2 = B$$

$$X3 = T_0$$

(6) *ASCC*

$$d = \left(-\frac{1}{3}\right) * \left(\frac{E_v}{2E_0}\right)$$

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(\frac{1}{d}\right) * \ln\left(1 - \frac{dE_0}{RT + E_v}\right)$$

$$X1 = A$$

$$X2 = E_0$$

$$X3 = E_v$$