

# PRACTICAS DE INTRODUCCION A LA QUIMICA CUANTICA

*Juan Carlos Paniagua y Fernando Mota*

Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona

Con la colaboración de Albert Solé, Ramón Sayós, Francesc Illas y los demás profesores, ayudantes y becarios que han intervenido en la impartición de las prácticas recogidas en este guión aportando sugerencias para mejorar su contenido.

Septiembre de 2008

Primera edición: mayo de 2001, basada parcialmente en el guión de prácticas de la asignatura *Introducció a la Química Quàntica* editado por primera vez en mayo de 1994

Este documento está sujeto a una licencia de Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (by-nc-sa) Creative Commons. Para más información véase [http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/deed.es\\_CO](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/deed.es_CO).



## INDICE

INTRODUCCIÓN	3
Fundamento teórico	3
Objetivos	3
Hardware y software a utilizar	3
Práctica 1: SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL. GEOMETRÍAS DE EQUILIBRIO. ANÁLISIS DE ORBITALES MOLECULARES	5
1.1 Cálculo HF-LCAO de la molécula HCl a geometría fija	5
1.2 Curva de energía potencial de la molécula HCl	9
1.3 Geometría de equilibrio y energía de disociación de la molécula HCl	11
1.4 Geometría de equilibrio de la molécula H <sub>2</sub> O. Análisis de sus orbitales moleculares canónicos y localizados	12
Práctica 2: BARRERA DE ROTACIÓN INTERNA DEL ETANO	15
Práctica 3: CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN	17
Práctica 4: MODOS NORMALES	21
Apéndice: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRACTICAS	25

# INTRODUCCION

## Fundamento teórico

Los métodos químico-cuánticos de estudio de la estructura molecular persiguen resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de una molécula:

$$\hat{H}\Psi(A,i) = E \Psi(A,i)$$

donde ‘A’ representa las coordenadas de los núcleos e ‘i’ las de los electrones. Para ello se recurre, normalmente, a la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en tomar como función de onda molecular el producto de una función electrónica por una función nuclear

$$\Psi(A,i) = \Psi_{nuc}(A)\Psi_{el,A}(i)$$

que se calculan en dos etapas sucesivas. En la primera se resuelve una *ecuación de Schrödinger electrónica* para unas posiciones fijas de los núcleos (A):

$$\hat{H}_{el,A}\Psi_{el,A}(i) = E_{el,A}\Psi_{el,A}(i) \quad \text{con} \quad \hat{H}_{el,A} = \hat{T}_{el} + V_{el} + V_{nuc-el,A}$$

Cada solución  $\{\Psi_{el,A}(i), E_{el,A}\}$  de esta ecuación representa un estado electrónico y, para cada uno de éstos, se puede proceder al estudio del movimiento de los núcleos resolviendo la *ecuación de Schrödinger nuclear* correspondiente:

$$\hat{H}_{nuc}\Psi_{nuc}(A) = E\Psi_{nuc}(A) \quad \text{con} \quad \hat{H}_{nuc} = \hat{T}_{nuc} + U(A) \quad \text{y} \quad U(A) = E_{el,A} + V_{nuc}(A)$$

donde  $U(A)$  es la energía potencial efectiva que rige el movimiento de los núcleos (la “superficie de energía potencial”). Esta función se determina punto a punto calculando la energía electrónica ( $E_{el,A}$ ) para distintas geometrías nucleares (A) y sumándole, en cada caso, la repulsión internuclear correspondiente. Para un sistema de  $N$  núcleos,  $U$  depende de  $3N-6$  coordenadas independientes, salvo en el caso de las moléculas diatómicas que tienen una sola coordenada nuclear independiente: la distancia internuclear ( $R$ ).

## Objetivos generales

Las prácticas que se describen a continuación consisten en resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de distintos sistemas para diferentes geometrías, interpretar los resultados de estos cálculos y determinar, a partir de la superficie de energía potencial correspondiente, algunos parámetros relacionados con el movimiento nuclear.

## Hardware y software a utilizar

Para alcanzar los objetivos anteriores utilizaremos exclusivamente software gratuito en PCs con sistema operativo GNU/Linux. Los cálculos mecanocuánticos se efectuarán con la aplicación o programa **GAMESS**, que permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica mediante diferentes métodos (Hartree-Fock *ab initio* o semiempírico, interacción de configuraciones, Möller-Plesset, etc.), así como calcular diversas propiedades moleculares, determinar modos

normales de vibración, etc. Los datos que especifican el sistema a estudiar y el método de cálculo a utilizar deben ser suministrados al programa a través de un fichero con extensión **.inp** (por ejemplo, **nombre.inp**). Cuando el GAMESS efectúa un cálculo con estos datos crea un fichero con el mismo nombre y extensión **.out (nombre.out)** en el que graba los resultados.

El sistema operativo y los programas que utilizarás se hallan en un CD de arranque (*live CD*) que hemos denominado *QQuantix*. Este disco permite arrancar el ordenador y trabajar con él sin necesidad de instalar ningún software en su disco duro ni utilizar, siquiera, dicho disco. Cualquier información que queramos guardar para otra sesión de trabajo deberá grabarse en un *disquet* o en un *dispositivo de memoria USB (pen drive o memory stick o memoria flash, disco duro externo, etc.)*.

Los PCs que vais a usar en el aula están configurados de modo que arrancan de la unidad de CDs (antes que del disco duro) cuando hay en ella un CD de arranque.

Si el PC está arrancado con sistema operativo Windows has de abrir la unidad de CDs, colocar en ella el QQuantix, cerrarla y reiniciar el ordenador.

Si el PC está apagado has de pulsar la tecla de encendido de la torre (deberá estar encendido el interruptor de la parte posterior) y la del monitor si está apagado. Aparecerá una pantalla con un cuadro rojo en el que deberás cambiar, con las flechas del cursor, la selección de sistema operativo por defecto de *DebianLinux* a cualquier otro. Con esto conseguirás que el arranque automático se pare. A continuación abre la unidad de CDs, coloca el *live CD*, ciérrala y reinicia el ordenador (con el botón de *reset* o pulsando simultáneamente las teclas CTRL+ALT+SUPR). Si de todas formas no consigues que arranque del CD, pide al profesor un *disquet* de arranque que te permitirá elegir la unidad de CD como dispositivo de arranque.

Una vez finalizado el arranque verás una pantalla con los iconos de los discos a los que tienes acceso. En la barra inferior hay algunos menús y los iconos de los programas que vas a utilizar:

**KWrite** Abre el editor de textos que utilizarás para ver y modificar los ficheros de datos o de resultados (viene con el sistema operativo).

**Consola** Abre una ventana en modo texto (una *terminal o consola*) para ejecutar instrucciones del sistema operativo.

**Molekel** Abre una aplicación que permite visualizar gráficamente los resultados de los cálculos

**OpenOffice** Abre la hoja de cálculo del paquete *OpenOffice*, que utilizarás para representar funciones (el paquete contiene también un editor de textos y un programa de presentaciones, todos ellos compatibles con MS-Office).

**Inici** Muestra la carpeta (o directorio) del usuario, la cual contiene otra carpeta, llamada **QFIII**, que contiene una copia de este guión y los ficheros de datos de cada práctica; en ella guardarás los ficheros de resultados que generes.

**KCalc** Abre una calculadora científica.

El programa **GAMESS** se ejecuta escribiendo la instrucción **runqms** en una consola.

**Importante:** Si copias ficheros en un **disquet** o en un **dispositivo de memoria USB** has de desmontarlo antes de expulsarlo (clica sobre el icono del disquet o sobre el del dispositivo USB con el botón de la derecha y selecciona **Desmunta**). Si al intentar escribir en el disquet o en el dispositivo USB os dice que no ha sido posible tendréis que poner el disco en modalidad de lectura/escritura clicando con el botón derecho del ratón sobre el icono del disco y seleccionando **Accions** → **Canviar mode lectura/escritura**.

Si quieres trabajar en un PC que sólo tiene sistema operativo Windows puedes utilizar el **Bloc de notas** en lugar del **KWrite** para editar ficheros y el **Excel** en lugar del **Open\_Office**. Para trabajar en un Macintosh puedes utilizar el editor del sistema **TextEdit** y el **Excel**. El **GAMESS** puede conseguirse a través de las páginas web:

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>

(versión para Linux)

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/dist.pc.html>

(versión para Windows)

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/dist.mac.html>

(versión para MacOs)

El **Molekel** (para Linux o Windows) se puede descargar de la web: <http://www.cscs.ch/molekel>

Para MacOS puede utilizarse el visualizador **MacMolPlt**, (*freeware*) disponible en la web:

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/Graphics/MacMolPlt.shtml>

## **Práctica 1. SUPERFICIES DE ENERGIA POTENCIAL. GEOMETRIAS DE EQUILIBRIO. ANALISIS DE ORBITALES MOLECULARES**

El objetivo de esta práctica es aprender lo esencial sobre el manejo del software que se utilizará para crear o modificar ficheros de datos, ejecutar cálculos y visualizar e interpretar resultados. Los cálculos consistirán en resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para geometrías fijas de moléculas de dos o tres átomos mediante el método Hartree-Fock restringido (RHF), buscar geometrías de equilibrio, analizar los orbitales moleculares canónicos y localizados y determinar la energía de disociación de una molécula diatómica. Con el fin de mejorar el valor obtenido para la energía de disociación se efectuarán también cálculos de tipo “interacción de configuraciones”.

### **1.1 Cálculo HF-LCAO de la molécula HCl a geometría fija**

Para facilitarte estas prácticas te daremos los ficheros de datos ya confeccionados (cuando termines estas prácticas serás capaz de crear tus propios ficheros para cálculos sencillos). Es importante que comprendas lo esencial de su contenido y seas capaz de introducir las modificaciones que te indicaremos.

Clica sobre los iconos **Inici** y, después, **QFIII** y se abrirá una ventana con una carpeta para cada práctica (las carpetas **Desktop** y **scratch** y **tmp** no se usarán). Clica sobre la carpeta **practical1** y verás que contiene 3 ficheros de datos. Clica sobre el fichero **HCl.inp** y se abrirá automáticamente con el editor **KWrite**. Este fichero contiene instrucciones para que el programa GAMESS resuelva la ecuación de Schrödinger electrónica de la molécula neutra HCl mediante el método RHF-LCAO (o HF-Roothaan) con una base mínima STO-3G para una distancia internuclear de 1,3 Å.

En las dos primeras líneas (desde \$CONTROL hasta \$END) se indica el tipo de cálculo a efectuar y algunas características de la molécula y de la forma en que se especificará su geometría: se utilizará el método RHF-LCAO (SCFtyp=RHF); se calculará la energía  $U$  para la geometría especificada (RUNtyp=energy); las coordenadas de los núcleos se indicarán mediante coordenadas internas, es decir, distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulos dihedros entre distintos enlaces, etc. (Coord=Zmt; la geometría especificada de este modo se conoce como *Z-matrix* en el *argot* químico-cuántico); y la molécula es neutra (iCharg=0).

En la tercera línea (\$SYSTEM ... \$END) se indica la memoria RAM que debe reservarse para efectuar el cálculo (no lo modificaremos).

En la siguiente (\$BASIS ... \$END) se especifica la base de orbitales atómicos (OAs) a utilizar: una base mínima de tipo STO-3G (GBasis=STO nGauss=3). El GAMESS tiene guardadas las especificaciones de los principales tipos de bases, de modo que basta indicarle la denominación de uno de estos tipos para que construya la base.

A continuación (\$GUESS ... \$END) se indica la forma de obtener los orbitales moleculares (OMs) de partida para iniciar el proceso autocococonsistente; en todos los cálculos que efectuaremos se parte de los orbitales obtenidos mediante un cálculo semiempírico de tipo Extended-Hückel (Guess=Huckel).

Finalmente hay un bloque de líneas (\$DATA ... \$END) que contiene:

- una primera línea (Cálculo . . .) de texto informativo que no afecta al cálculo;
- una segunda línea (C1 0) con información sobre la simetría de la molécula (no detallaremos cómo se especifica esta información);
- la relación de núcleos que contiene la molécula junto con sus posiciones relativas expresadas en coordenadas internas:

```
Cl
H 1 1.3
```

La primera de estas dos líneas indica que hay un átomo de Cl y la segunda que hay un H a una distancia de 1,3 Å del Cl (que es el átomo 1). La línea en blanco siguiente indica que no hay más átomos.

a) Antes de efectuar tu primer cálculo, escribe en tu libreta la relación de OAs de la base que va a utilizarse ( $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$ ), el número de electrones de la molécula y el número de OMs que se obtendrán al resolver la ecuación de Roothaan. Teniendo en cuenta que la configuración electrónica de la molécula es de capas cerradas, indica cuantos OMs estarán ocupados y cuantos serán virtuales.

b) Para efectuar el cálculo has de abrir una consola clicando sobre el icono **Consola**. Si tecleas la instrucción `ls -l` (`-l` significa menos ele y no menos uno) y la ejecutas (tecla ↵) aparecerá una lista con las mismas carpetas o directorios que estás viendo en la ventana que has abierto hace un momento (la cual muestra el contenido del directorio del usuario: `/ramdisk/home/knoppix`). Pasa al subdirectorio `/QFIII/practica1` ejecutando en la consola la instrucción (¡recuerda que el sistema GNU/Linux distingue entre mayúsculas y minúsculas!):

```
cd QFIII/practical
```

(puedes volver a ejecutar la instrucción `ls -l` para ver su contenido) y teclaa la instrucción:

```
runqms HCl.inp
```

Al ejecutarla se pone en funcionamiento el programa **GAMESS** con los datos del fichero **HCl.inp**. En la ventana del subdirectorio **practica1** aparecerá enseguida un nuevo fichero, llamado **HCl.out**, en el que se irán grabando los resultados del cálculo. Espera a que aparezca el *prompt* en la consola, lo cual indica que el cálculo ha finalizado, y clicas entonces sobre este fichero **HCl.out** para ver la información que contiene. Convendrá que aumentes la altura de la ventana (arrastrando hacia abajo con el ratón su esquina inferior derecha) para ver una porción mayor del fichero. Con la barra de *scroll* vertical (a la derecha de la ventana) puedes ir hacia el final o el principio del fichero. Desciende un poco la barra hasta que aparezca un recuadro con información sobre la versión del programa, sus autores etc. Un poco más abajo verás una transcripción del fichero de datos, y poco después aparece la geometría especificada en dicho fichero expresada en coordenadas internas (**YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS**) y cartesianas (**COORDINATES (BOHR)**), así como la matriz de distancias internucleares expresadas en angstroms. Las unidades de los resultados que se muestran en este fichero son, siempre que no se especifique otra cosa, atómicas. Indica cómo está orientada la molécula en relación con los ejes cartesianos.

Después hay información sobre la base utilizada para el cálculo (**ATOMIC BASIS SET**). Primero se describe la forma en que se construirá cada OA STO-3G a partir de orbitales de tipo gaussiano (GTOs), descripción que no detallaremos. A continuación aparece una relación de propiedades del sistema a estudiar. Prescinde del **TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS** y comprueba que los valores de los demás parámetros son los que corresponden al sistema considerado: el número de funciones de base (**NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS**), el número de electrones (**NUMBER OF ELECTRONS**), la carga de la molécula (**CHARGE OF MOLECULE**), la multiplicidad del estado (**SPIN MULTIPLICITY**), el número de espinorbitales  $\alpha$  y  $\beta$  ocupados (**NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA/BETA)**), el número de átomos (**TOTAL NUMBER OF ATOMS**) y la repulsión internuclear (**NUCLEAR REPULSION ENERGY**).

c) Baja la barra de scroll hasta llegar al epígrafe **RHF SCF CALCULATION**. Bajo éste se encuentra la información sobre la resolución de la ecuación de Roothaan ( $\mathbf{fc}_i = \epsilon_i \mathbf{Sc}_i, i=1, \dots, m$ ), cuyas soluciones permitirán expresar cada OM Hartee-Fock como combinación lineal de los OAs de la base:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{s=1}^m c_{si} \chi_s(\vec{r})$$

La evolución del proceso iterativo autoconsistente (SCF) que conduce a dichas soluciones se resume en la tabla que tiene por encabezamiento ITER ... Observa como va convergiendo la energía  $U$  (TOTAL ENERGY) hacia un valor mínimo. ¿Cuántas iteraciones ha requerido este cálculo HF-LCAO?

d) A continuación aparecen los coeficientes de los OMs (EIGENVECTORS) agrupados en forma de matriz: cada columna ( $\mathbf{c}_i$ ) contiene los coeficientes  $c_{1i} \dots c_{mi}$  de la combinación lineal que define un OM  $\phi_i$  en función de los OAs  $\chi_m$ ; por ejemplo, los coeficientes de la primera columna permitirán expresar el primer OM en la forma:

$$\phi_1 = c_{11} \chi_1 + c_{21} \chi_2 + \dots + c_{m1} \chi_m$$

y así sucesivamente. El OA al que corresponde cada coeficiente se indica a la izquierda de la fila correspondiente: número de orden del OA, átomo sobre el que está centrado y numeración de éste, y número cuántico  $l$  del OA designado mediante la notación  $s, p, d, \dots$  (el primero de los  $s$  será el  $1s$ , el segundo será el  $2s$ , etc.). Así, el OM  $\phi_7$  será, redondeando sus coeficientes a una cifra decimal,

$$\phi_7 \approx 0,1\chi_{2s}(\text{Cl}) - 0,2\chi_{2pz}(\text{Cl}) - 0,5\chi_{3s}(\text{Cl}) + 0,7\chi_{3pz}(\text{Cl}) + 0,5\chi_{1s}(\text{H})$$

Encima de cada columna aparece la energía ( $\epsilon_i$ ) del OM correspondiente. Teniendo en cuenta que los OMs aparecen en orden creciente de energías, identifica los OMs ocupados y los virtuales.

e) Tanto los OAs como los OMs de las moléculas lineales pueden clasificarse como  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  según correspondan a valores  $0, 1, 2, \dots$  de  $|ml|$ . Se puede demostrar que los  $\sigma$  tienen simetría de revolución en torno al eje internuclear y que los  $\pi$ , si se escogen reales, son antisimétricos (es decir, cambian de signo) frente a una rotación de  $180^\circ$  en torno a dicho eje. Utiliza este criterio para clasificar los OAs de la base como  $\sigma$  o  $\pi$  (las coordenadas cartesianas de los núcleos, al principio del fichero de resultados, te indican cuál es el eje internuclear). Teniendo en cuenta que un OM  $\sigma/\pi$  ha de ser combinación lineal de OAs  $\sigma/\pi$ , clasifica también los OMs en  $\sigma$  o  $\pi$ . Numera las subcapas (conjuntos de OMs degenerados) formadas por OMs  $\sigma$  en orden creciente de energías ( $1\sigma, 2\sigma, \dots$ ) y haz lo mismo con las subcapas formadas por OMs  $\pi$  ( $1\pi, 2\pi, \dots$ ). Utiliza esta notación para escribir la configuración electrónica del estado electrónico fundamental de la molécula y su determinante de Slater (utilizando la notación abreviada en la que sólo se indica la diagonal principal). Comprueba que la configuración electrónica es de capas cerradas.

f) Clasifica cada OA de la base como interno o de valencia. Clasifica también los OMs ocupados en internos o de valencia según sean internos o de valencia los OAs que más peso (mayor coeficiente en valor absoluto) tengan en la combinación lineal. Observa la gradación que existe en sus energías. Esta clasificación no es estricta (por ejemplo, un OM de valencia puede

tener pequeñas contribuciones de OAs internos), a diferencia de lo que ocurre con la clasificación  $\sigma/\pi$ .

g) Interpreta los dos desgloses de la energía que aparecen a continuación, bajo el epígrafe ENERGY COMPONENTS (la energía electrónica aparece desglosada en un término monoelectrónico, que incluye la energía cinética de los electrones y la de atracción con los núcleos, y otro bielectrónico, que representa la repulsión interelectrónica; TOTAL ENERGY es la energía potencial efectiva para el movimiento nuclear ( $U$ )). Prescinde del dato VIRIAL RATIO y del desglose que aparece bajo el epígrafe PI ENERGY ANALYSIS.

h) A continuación aparece el análisis poblacional (MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES). El único resultado de este análisis que consideraremos es el reparto de la densidad electrónica total entre los átomos de la molécula que aparece bajo el epígrafe TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS. Este reparto conduce a unas “poblaciones” electrónicas para cada átomo (MULL.POP. y LOW.POP.), las cuales, multiplicadas por la carga del electrón ( $-1$  u.a.) y sumándoles la carga del núcleo correspondiente ( $Z$  u.a.) producen las “cargas netas localizadas” sobre cada átomo (CHARGE). Estas cargas son ficticias (aunque se utilizan mucho en discusiones cualitativas), y existen varios métodos para obtenerlas. Los más sencillos y populares son los de Mulliken y Löwdin, en los que las poblaciones se calculan a partir de los coeficientes de los OMs ocupados y de las integrales de solapamiento entre los OAs. Observa que las cargas netas localizadas sobre los átomos de H y Cl calculadas mediante uno y otro método son sensiblemente diferentes, aunque ambos métodos producen cargas del mismo signo que concuerdan cualitativamente con las expectativas basadas en la diferencia de electronegatividades de los átomos. ¿Cual cabe esperar que sea la dirección preferida en un ataque a la molécula por parte de un reactivo electrófilo? ¿Y si el atacante es nucleófilo?

i) Casi al final del fichero de resultados aparecen las componentes cartesianas ( $DX$ ,  $DY$ ,  $DZ$ ) y el módulo ( $|D|$ ) del momento dipolar eléctrico de la molécula para la distancia internuclear considerada ( $\langle \Phi^{\text{HF}} | d_x | \Phi^{\text{HF}} \rangle$ , etc.) expresados en unidades de debye. Teniendo en cuenta la orientación de la molécula sobre los ejes cartesianos, comprueba que este momento es un vector dirigido desde el átomo con carga neta localizada negativa hacia el de carga positiva (en discusiones cualitativas se suele utilizar el convenio inverso para representar el momento dipolar de los enlaces: con el extremo del vector dirigido hacia el átomo con carga negativa).

## 1.2 Curva de energía potencial de la molécula HCl

Calcularemos la función  $U(R)$  para el estado electrónico fundamental de la molécula HCl resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica mediante el método RHF-LCAO con base mínima STO-3G para las distancias internucleares indicadas en la tabla adjunta.

$R/\text{\AA}$	$U/\text{hartree}$	$V_{nuc}/\text{hartree}$
0.7		
0.8		
1.0		
1.3		
1.6		
2.0		
3.0		
4.0		

Para cambiar la distancia tendrás que editar el fichero **HCl.inp**, modificar el dato correspondiente (utilizando un punto para separar los decimales), grabar el fichero modificado (opción **Desa** del menú **Fitxer**), ejecutar de nuevo el programa **GAMESS** (puedes recuperar la instrucción `run gms HCl.inp` con la tecla de mover el cursor hacia arriba). Tras finalizar el cálculo abre el fichero de resultados **HCl.out** (cada vez que ejecutas un nuevo cálculo tienes que cerrar y volver a abrir el fichero de resultados para ver su nueva versión). Construye una tabla con los valores de la distancia  $R$  en Angstroms y las energías  $U$  (TOTAL ENERGY) y  $V_{nuc}$  (NUCLEAR REPULSION ENERGY) con tres decimales. Una vez completada la tabla abre el **OpenOffice** clicando sobre su icono (tarda un ratito). Aparecerá una ventana con una tabla vacía, en la que deberás introducir los datos de las columnas  $R$ ,  $U$  y  $V_{nuc}$  (utilizando puntos para separar los decimales de la parte entera). Guarda la tabla de datos (**Anomena i desa...** del menú **Fitxer**) en la carpeta **practica1**. Para obtener los valores de la energía electrónica correspondiente a cada distancia ( $E_{el}$ ), resta la columna  $V_{nuc}$  de la  $U$  (puedes hacer doble clic sobre una casilla vacía a la derecha de la primera fila de datos e introducir la fórmula; por ejemplo, =B2-C2; luego tecleas  $\rightarrow$ , clicas de nuevo sobre la casilla para que quede recuadrada en negro, y arrastras hacia abajo el extremo inferior derecho del recuadro para extender la fórmula a toda la columna). Representa gráficamente las energías  $E_{el}$ ,  $V_{nuc}$ ,  $U$  en función de  $R$ . Para ello clicas en cualquier casilla de la tabla y seleccionas la opción **Diagrama...** del menú **Insereix**. En la ventana que aparece, clicas en el botón **Següent...**, seleccionas el **Diagrama XY** (el de cuadraditos de colores) y clicas en **Següent**. Clicas en el dibujito de **Spline cúbic amb símbols**, en **Següent** y en **Crea**. Identifica las tres curvas. Como las variaciones de estas funciones son relativamente pequeñas se aprecia mal la forma de cada una de ellas, y conviene ampliarlas de una en una. Para ampliar cada curva anota el intervalo de energías que abarca, haz doble clic sobre el eje vertical, clic en **Escala**, clics para “deschequear” el mínimo y el máximo automáticos, introduce nuevos valores para éstos y clicas en **D’acord**. ¿A qué límites ha de tender la repulsión internuclear para  $R \rightarrow 0$  y para  $R \rightarrow \infty$ ? Observa que la energía electrónica de la molécula disminuye cuando lo hace la distancia internuclear. ¿A la energía electrónica de qué átomos deberá tender para  $R \rightarrow 0$  y para  $R \rightarrow \infty$ ? La curva de  $U$  ha de presentar un mínimo a una distancia que se conoce como distancia internuclear de equilibrio ( $R_e$ ).

### 1.3 Geometría de equilibrio y energía de disociación de la molécula HCl

Subdividiendo el intervalo de distancias que contiene a  $R_e$  en intervalos más pequeños y recalculando los valores de  $U$  en cada punto podríamos ir acotando el valor de  $R_e$ . Como este procedimiento es poco práctico (sobre todo para moléculas más complicadas), utilizaremos una opción del GAMESS que permite localizar automáticamente la geometría de equilibrio a partir de una geometría aproximada indicada en el fichero de datos (este tipo de cálculo se conoce, en el argot químico-cuántico, como “optimización de geometría”). Para utilizar esta opción basta substituir `RUNtyp=energy` por `RUNtyp=optimize` en la primera línea del fichero de datos **HCl.inp**; la optimización será más rápida si se pone como distancia internuclear de partida para el proceso de optimización el valor que corresponde a la energía  $U$  más baja de las recogidas en la tabla del apartado 1.2. Ejecuta el GAMESS con el fichero de datos modificado y abre el fichero **HCl.out** para ver los resultados.

a) Observa que, tras un listado de resultados similar al que se obtiene en un cálculo a geometría fija (un cálculo “puntual”), se inicia (donde pone `NSERCH= 1`) un nuevo cálculo HF con una geometría modificada automáticamente por la aplicación GAMESS en base a los gradientes de  $U$  obtenidos en el primero (`NSERCH= 0`). El parámetro `NSERCH` es un contador de cálculos HF. Observa que la información presentada sobre el segundo cálculo es más breve que la del primero. Los cálculos HF se suceden hasta que se localiza el mínimo de la función  $U$  (`EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED`), tras lo cual se indica la geometría, energía total y OMs correspondientes al mínimo. ¿Cuántos cálculos HF han sido necesarios para encontrar la geometría de equilibrio?

b) Apunta la distancia internuclear de equilibrio obtenida y compárala con el valor experimental: 1,275 Å. ¿A qué factores puedes achacar la discrepancia entre ambos valores?

c) Tomando  $U(4\text{Å})$  como aproximación de  $U(\infty)$  (el enlace H-Cl se puede considerar prácticamente roto a 4 Å), haz una estimación de la energía de disociación  $D_e = U(\infty) - U(R_e)$  y comprueba que se obtiene un valor mucho mayor que el experimental  $D_e = 4,62$  eV (1 Hartree = 27,211 eV). Esto se debe a que, cuando  $R \rightarrow \infty$ , un cálculo HF de capas cerradas no puede converger al límite correcto (como “mete” dos electrones en cada orbital no puede describir el sistema formado por un átomo de H, con un electrón  $1s$ , y otro de Cl, que también tiene un electrón desapareado), y conduce a una energía muy elevada para el sistema disociado. En cambio, una función de onda de tipo CI (interacción de configuraciones) que incluya, además del determinante HF ( $\Phi^{\text{HF}}$ ), otros ( $\Phi_1, \Phi_2, \dots$ ) en los que se hayan substituido espinorbitales ocupados por virtuales:

$$\Psi^{\text{CI}} = C_0 \Phi^{\text{HF}} + C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + \dots$$

reproduce correctamente la disociación. Para comprobarlo ejecuta el GAMESS con el fichero de datos **HCl\_CI.inp**, que efectúa un cálculo puntual CI a una distancia internuclear de 4 Å. No detallaremos la forma en que se especifica la forma de la función CI. En el fichero de resultados

generado aparece la información sobre el cálculo HF seguida de la del cálculo CI (GUGA CI RUN OPTIONS, etc.). Pasa a donde figura la energía  $U$  obtenida en este último (STATE # 1 ENERGY = ...) y comprueba que es inferior a la resultante del cálculo HF para la misma geometría (puedes verla en el mismo fichero, al final de proceso iterativo SCF). Inmediatamente después de la energía CI aparecen los coeficientes optimizados de los distintos determinantes en la función de onda CI; éstos se indentifican mediante los números de ocupación de los tres OMs ocupados de mayor energía del determinante HF y del OM virtual: 2220 para el determinante HF ( $1... 2\pi_x\alpha 2\pi_x\beta 2\pi_y\alpha 2\pi_y\beta 5\sigma\alpha 5\sigma\beta$ ), 2202 para un determinante en el que se ha substituido el OM ocupado de mayor energía (es decir, la pareja de espinorbitales:  $5\sigma\alpha$  y  $5\sigma\beta$ ) por el OM virtual de energía más baja (espinorbitales  $6\sigma^*\alpha$  y  $6\sigma^*\beta$ ) y 2211 para el determinante en el que sólo se ha substituido uno de los espinorbitales  $5\sigma$  (en realidad hay dos determinantes de este tipo:  $1... 5\sigma 6\sigma^*\beta$  y  $1... 5\sigma\beta 6\sigma^*\alpha$ ). Observa que el determinante disubstituido 2202 tiene un peso (cuadrado del coeficiente) similar al del determinante HF en la función CI y bastante mayor que el del determinante monosubstituido; es decir,

$$\Psi^{CI} \approx 0,7 |... 5\sigma\alpha 5\sigma\beta| - 0,7 |... 6\sigma^*\beta 6\sigma^*\alpha|$$

Optimiza la geometría con el método CI, partiendo de la distancia H-Cl obtenida mediante el método HF, y recalcula  $D_e$  “a nivel” CI; verás que se obtiene un valor mucho mejor que el obtenido a nivel HF (pese a lo pequeña que es la base utilizada y a que el enlace H-Cl no se ha roto completamente para  $R = 4 \text{ \AA}$ ). ¿Por qué disminuye  $D_e$  al pasar del método HF al CI?

En el fichero de resultados, los coeficientes de la función CI para la geometría optimizada aparecen un poco antes de donde se indica que la optimización de geometría ha convergido. Se observa que el peso de  $\Phi^{HF}$  en  $\Psi^{CI}$  es mucho mayor que el peso de cualquier otro determinante:

$$\Psi^{CI} \approx |... 5\sigma\alpha 5\sigma\beta|$$

## 1.4 Geometría de equilibrio de la molécula $H_2O$ . Análisis de sus OMs canónicos y localizados

El fichero **H2O.inp** contiene los datos necesarios para efectuar una optimización geométrica de la molécula  $H_2O$  a nivel HF-LCAO con base mínima STO-3G. Observa como se ha especificado la geometría aproximada de partida:

```

O
H 1 1.0
H 1 1.0 2 105.0

```

El primer átomo es un O, el segundo un H a distancia de  $1,0 \text{ \AA}$  del primero (el 1), y el tercero un H a la misma distancia del 1 y formando un ángulo de  $105,0^\circ$  con el 1 y el 2 (ángulo 3-1-2).

a) Escribe en tu libreta la relación de OAs de la base que va a utilizarse, el número de electrones de la molécula y el número de OMs que se obtendrán, desglosándolos en ocupados y virtuales

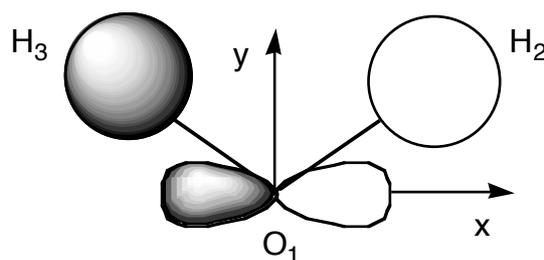
b) Ejecuta el GAMESS con los datos del fichero **H2O.inp**. Abre el fichero de resultados y comprueba que los valores que has anotado en la libreta son correctos. Compara la geometría resultante de la optimización con la experimental:  $R_{\text{OH}} = 0,957 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{\text{HOH}} = 104,5^\circ$  (para ver directamente los resultados del último cálculo HF puedes buscar la palabra LOCATED utilizando la opción **Cerca...** del menú **Edita**; mira a continuación de THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS). Calcula el porcentaje de error de los valores obtenidos. ¿Cuántos cálculos HF han sido necesarios para localizar la geometría de equilibrio? Haz una representación esquemática de la molécula sobre un sistema de ejes cartesianos a partir de las coordenadas cartesianas que se indican un poco más arriba, indicando la numeración de los átomos (1, 2 y 3). Comprueba que el momento dipolar de la molécula tiene la dirección y sentido previsible y compara su módulo con el valor experimental (1,838 debye). ¿Qué causas pueden explicar la diferencia observada?

c) Los OAs de una molécula *plana* se pueden clasificar como  $\sigma$  o  $\pi$  según sean simétricos o antisimétricos respecto de una reflexión sobre el plano molecular. Teniendo en cuenta que los OMs  $\sigma/\pi$  han de ser combinaciones lineales de OAs  $\sigma/\pi$ , clasifica también los primeros. Numera los OMs de cada simetría en orden creciente de energías y escribe la configuración electrónica de la molécula. Comprueba que es de capas cerradas.

d) Para cada OM de la geometría optimizada anota (con dos decimales) los coeficientes mayores que 0,1 en valor absoluto y haz una representación esquemática de las principales contribuciones de los OAs a cada OM, teniendo en cuenta la orientación de la molécula respecto de los ejes cartesianos. Por ejemplo, el tercer OM es:

$$\phi_3 = 0,61 \chi_{2px}(\text{O}) + 0,45 \chi_{1s}(\text{H}_2) - 0,45 \chi_{1s}(\text{H}_3)$$

y la representación esquemática de sus contribuciones atómicas es la indicada en la siguiente figura:



Ten presente que el programa GAMESS sólo usa funciones de base atómicas sin nodos radiales. Cuando un orbital molecular tiene una contribución de un orbital 2s, por ejemplo, el programa lo simula con una combinación de signos opuestos de orbitales de tipo 1s. Clasifica los OMs como ocupados y virtuales, y los primeros como internos y de valencia. En el esquema del OM  $\phi_3$  se aprecia que este orbital tiene contribuciones atómicas importantes y del mismo signo (“solapamiento positivo”) por parte de OAs de valencia de los átomos contiguos O y H<sub>2</sub>, por un lado, y de los átomos O y H<sub>3</sub>, por otro; decimos, por ello, que es *enlazante* entre el O y cada átomo H. Si un OM tiene contribuciones atómicas importantes y de distinto signo (“solapamiento negativo”) entre dos átomos contiguos decimos que es *antienlazante*, y si sólo tiene

contribuciones importantes por parte de un átomo (o de varios alejados entre sí) será *no enlazante*. Clasifica los OMs de acuerdo con este criterio (clasificación que no es, en absoluto, estricta) y observa la ordenación energética de unos y otros.

e) Clica sobre el icono de la aplicación **Molekel** (aunque el dibujito rojo y azul tarda un rato en desaparecer se puede empezar a trabajar con la aplicación). Clica sobre la ventana con el botón derecho del ratón y selecciona **Load gamess (us) log**. En la ventana que aparece clica sobre **QFIII** y en **Accept**, sobre **practical1** y en **Accept** para pasar a este directorio y clica sobre el fichero de resultados **H2O.out** y en **Accept** para leer o “cargar” la información que contiene. Aparecerá un dibujo de la molécula que puede girarse clicando sobre ella y arrastrando el ratón. Puedes cambiar el tipo de representación con los botones de la parte superior del menu gris que está a la derecha de la ventana (**ball&sticks** es el que queda mejor). Para cambiar el tamaño de la molécula hay que mover el ratón hacia arriba o hacia abajo mientras se mantienen pulsadas las teclas **Mayúscula** y **Ctrl**.

Puedes ver cómo ha ido cambiando la geometría de la molécula a lo largo de la optimización seleccionando –con el botón derecho del ratón– **Animate Series of coords** y clicando en **first** y **play>**.

Para representar uno de los OMs calculados selecciona con el botón derecho del ratón **Compute Orbital**, clica sobre el orbital y en **Accept**, e introduce un nombre para el fichero donde se guardarán los datos necesarios para representarlo (aunque la expresión del OM se determinó al ejecutar el GAMESS ahora se necesita calcular el valor del orbital sobre una malla de puntos para poder dibujarlo). Al clicar en **Accept** verás el OM representado mediante dos superficies, una gris y la otra azul, sobre las que el orbital toma los valores  $\pm 0,05$  u.a., respectivamente. Para cambiar este valor selecciona, con el botón derecho, **Surface**, cambia el **cutoff** y clica en **create surface**. Aparta la ventana **Surface** para ver mejor la molécula y haz que la superficie representada sea transparente clicando en **surface option** (de la ventana **Surface**), en **transparent** y en **cancel**. Para borrar el orbital representado clica en **delete surface** (de la ventana **Surface**). Representa cada OM y comprueba que la forma de éstos se corresponde con los esquemas que has dibujado en la cuestión anterior.

f) Un determinante no cambia si a una fila (columna) se le suma una combinación lineal de las demás filas (columnas). De acuerdo con esto, podemos substituir los OMs ocupados en un determinante de Slater por combinaciones lineales ortonormales de ellos sin que cambie el valor del determinante, es decir, sin que cambie la función de onda total del sistema. Esto permite substituir los OMs ocupados que se obtienen en un cálculo HF (los OMs *canónicos*) por OMs localizados en las zonas de la molécula en las que el modelo empírico de Lewis ubicaría los enlaces y los pares no enlazantes (OMs *localizados*). A partir de los esquemas de la cuestión d) o de las representaciones obtenidas con la aplicación Molekel para los dos OMs (canónicos) enlazantes ( $\phi_2$  y  $\phi_3$ ), haz una representación esquemática de la suma ( $\lambda_2 \approx \phi_2 + \phi_3$ ) y la diferencia ( $\lambda_3 \approx \phi_2 - \phi_3$ ) de aquellos OMs y comprueba que se obtienen OMs cuya densidad de probabilidad está concentrada sobre un enlace O-H. La inclusión del dato **Local=Boys** en el fichero **H2O.inp** hace que se calculen los OMs localizados (una vez calculados los canónicos) para la geometría

optimizada. Para representarlos aparta el dibujo del H<sub>2</sub>O hacia una esquina de la ventana negra (arrastrando el ratón con la tecla de mayúsculas pulsada) y carga el fichero **H2Oloc.out** (es una copia del **H2O.out** en la que hemos cambiado los coeficientes de los OMs canónicos por los de los localizados). Comprueba que la forma de los OMs localizados enlazantes se corresponde con los esquemas que habíais dibujado. Visualiza también los dos OMs no enlazantes, que son aproximadamente la suma y la diferencia de los dos OMs canónicos ocupados de mayor energía, y comprueba que la disposición de los cuatro OMs localizados de valencia se corresponde con las líneas que se utilizan para representar los cuatro pares electrónicos de valencia en la estructura de Lewis del H<sub>2</sub>O.

Para representar la densidad electrónica total –que es la suma de los cuadrados de los OMs ocupados (canónicos o localizados)– selecciona con el botón derecho del ratón **Compute El. density**, introduce un nombre para el fichero de datos necesarios y clicas en **Accept**. Haz que la superficie de densidad constante representada sea transparente para poder ver el esqueleto de la molécula. La densidad electrónica total puede determinarse experimentalmente, a diferencia de lo que ocurre con las densidades asociadas a cada OM por separado. Los OMs canónicos y los localizados proporcionan distintas particiones de la densidad electrónica total.

g) Repite la optimización geométrica del H<sub>2</sub>O utilizando una base extendida de tipo doble Z de valencia con una función de polarización sobre el O, la cual, en el *argot* químico-cuántico, se denomina 6-31G\* o 6-31G(d); para ello tendrás que cambiar la especificación de la base en la línea correspondiente del fichero de datos **H2O.inp**:

```
cambiar la línea   $BASIS GBasis=STO nGauss=3           $END
por                $BASIS GBasis=n31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
```

(ndFunc=1 añade, de hecho, un conjunto de funciones gaussianas de tipo *d* centradas en el O). También puedes cambiar la geometría inicial por otra en la que las dos distancias O–H sean diferentes, para comprobar que el proceso de optimización conduce a una geometría simétrica. Calcula los porcentajes de error de los nuevos valores de equilibrio obtenidos para la distancia OH y el ángulo HOH y compáralos con los correspondientes a los cálculos efectuados con base mínima. ¿Por qué desciende la energía electrónica al aumentar la dimensión de la base?

*Observación:* cuando hay muchos orbitales virtuales, el programa GAMESS sólo muestra, para la geometría optimizada, un número de OMs virtuales igual al doble del número de ocupados.

## Práctica 2. BARRERA DE ROTACION INTERNA DEL ETANO

El objetivo de esta práctica es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de la molécula de etano para distintas geometrías que representen sucesivos estadios de la rotación de

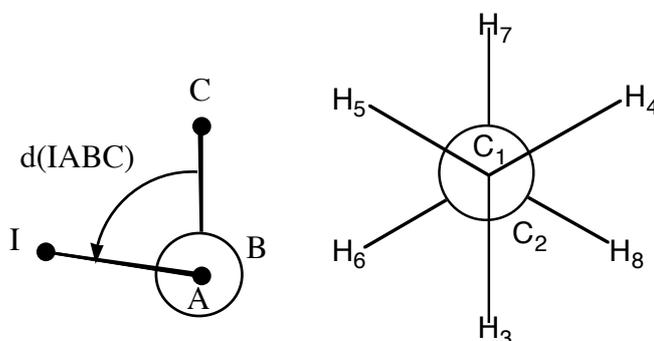
uno de los grupos metilo respecto del otro, con el fin de evaluar la barrera energética que debe superarse para efectuar dicha rotación interna.

Para estudiar los cambios energéticos que conlleva la rotación de un grupo metilo del etano respecto del otro calcularemos la energía potencial  $U$  (a nivel RHF-LCAO con base STO-3G) para distintos ángulos de rotación optimizando, para cada ángulo, el resto de las coordenadas nucleares. El fichero **C2H6.inp** del subdirectorio **practica2** contiene los datos para efectuar cada cálculo, a falta únicamente de sustituir el doble interrogante ?? por el valor del ángulo de rotación interna. La especificación de la molécula y de su geometría inicial se efectúa del siguiente modo (los caracteres en negrita no aparecen):

```

I  X  A  r  B  a  C  d
1  C
2  C  1  1.5
3  H  1  1.0  2  100.0
4  H  1  1.0  2  100.0  3  120.0
5  H  1  1.0  2  100.0  3  -120.0
6  H  2  1.0  1  100.0  3  ??
7  H  2  1.0  1  100.0  6  120.0
8  H  2  1.0  1  100.0  6
-120.0
1  Figura 2

```



El primer átomo es un C y el segundo el otro C, separado una distancia 1,5 Å del primero. El tercero es un H situado a una distancia 1,0 Å del primero y formando un ángulo de 100° con éste y el segundo. A partir del cuarto átomo la especificación se efectúa del modo siguiente:

*especificación del átomo I:* X A R(IA) B  $\alpha$ (IAB) C d(IABC)

donde X es el símbolo químico del I-ésimo átomo, R(IA) es la *distancia* entre los núcleos I y A,  $\alpha$ (IAB) es el *ángulo* formado por los núcleos I, A y B, y d(IABC) es el *ángulo diedro* formado por los planos IAB y ABC, con el sentido positivo indicado en la figura 1 mediante el sistema de proyección de Newman. Por ejemplo, el cuarto átomo es un H situado a una distancia de 1,0 Å del primero (que es un C); el ángulo del enlace 4-1-2 (HCC) es de 100,0° y el diedro 4-1-2-3 (HCCH) es de 120,0°.

a) Escribe en tu libreta la relación de OAs de la base que va a utilizarse, el número de electrones de la molécula y el número de OMs que se obtendrán, desglosándolos en ocupados y virtuales.

b) Substituye el doble interrogante del fichero **C2H6.inp** (ángulo diedro 6-2-1-3) por 60.0 y efectúa el cálculo correspondiente (cambia de directorio en la terminal antes de ejecutarlo: `cd ..` y `cd practica2`). Abre el fichero de resultados **C2H6.out** y comprueba que los valores anotados en tu libreta (apartado a) son correctos. Carga el fichero de resultados sobre el

**Molekel** para visualizar la geometría de la molécula. Conviene mostrar la numeración de los átomos seleccionando con el botón derecho **Labels** y clicando sobre **atom labels, L** (para que se vean un poco grandes) y **cancel**. La geometría considerada corresponde a una conformación alternada del etano (figura 2).

La especificación  $nzVar=18$  de la segunda línea del fichero **C2H6.inp** junto con el bloque \$ZMAT ... \$END (que no detallaremos) hacen que se “congele” el ángulo diedro 6-2-1-3 durante la optimización geométrica (optimización “restringida”). Las demás coordenadas internas se optimizan independientemente. ¿Cuántas variables independientes se habrán optimizado? Anota los valores obtenidos (para la geometría optimizada) para  $U$  y  $V_{nuc}$  (con cuatro decimales), la distancia C-C (con tres decimales) y el ángulo H-C-C correspondiente al H cuyo diedro ha sido fijado (con un decimal) (busca LOCATED y, mira la tabla INTERNAL COORDINATES: STRETCH son distancias, BEND ángulos de enlace y TORSION ángulos diedros).

c) Repite la optimización restringida para los siguientes valores del ángulo de rotación interna:  $45^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $15^\circ$  y  $0^\circ$  (conformación eclipsada), anotando en cada caso los valores obtenidos para  $U$  y  $V_{nuc}$ , la distancia C-C y uno de los ángulos H-C-C (escoge siempre el mismo). Interpreta las pequeñas variaciones que se producen en estos dos parámetros al pasar de la conformación alternada a la eclipsada. Representa las energías  $U$ ,  $V_{nuc}$  y  $E_{el}$  en función del ángulo de rotación interna (en el caso de que las representes todas en la misma gráfica, tendrás que hacer ampliaciones independientes de cada curva para verlas mejor; si prefieres, puedes hacer una representación diferente para cada magnitud, en ese caso es útil saber que para seleccionar columnas no consecutivas hay que mantener la tecla CTRL apretada). ¿Cómo serían las curvas completas (ángulo dihedro desde 0 hasta  $360^\circ$ )?. Observa que la repulsión internuclear es mínima para la conformación eclipsada, lo cual, a primera vista, puede resultar chocante (es la de mayor impedimento estérico). Interpreta este hecho teniendo en cuenta las variaciones que experimentan la distancia C-C y el ángulo H-C-C, antes anotados. Indica si el impedimento estérico que origina la barrera es un efecto debido fundamentalmente a la repulsión interelectrónica o a la repulsión internuclear. Calcula la diferencia entre los valores de  $U$  para las conformaciones eclipsada y alternada y compárala con el valor experimental de la barrera rotacional: 2,93 kcal / mol (1 hartree = 627,51 kcal / mol).

d) Piensa cómo deberías modificar el fichero **C2H6.inp** para calcular la variación de  $U$  con la rotación interna del 1,2-difluoroetano. ¿Qué intervalo de ángulos diedros tendrías que recorrer para determinar las barreras de rotación interna de esta molécula? Si estás en tu segundo día de prácticas y has llegado hasta aquí, efectúa los cálculos necesarios para obtener la curva de  $U$  en función del ángulo de rotación interna; basta que aumentes este parámetro de  $30^\circ$  en  $30^\circ$ . Observarás que la conformación más estable no es la que tiene los fluors en posiciones opuestas (*anti*), como cabría esperar en base al mayor volumen de estos átomos en comparación con el de los hidrógenos, sino la que los tiene en posiciones vecinas (*gauche*). Este “efecto gauche” se produce en moléculas con grupos X-C-C-Y en los que X e Y son muy electronegativos (F, OH, ...).

### Práctica 3. CAMINO DE REACCION. ESTADO DE TRANSICION

El objetivo de esta práctica es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de un sistema reaccionante formado por dos reactivos para distintas geometrías que representen sucesivos estadios de la reacción, con el fin de obtener el perfil energético de la reacción y evaluar la barrera energética que deben superar los reactivos para que se produzca la reacción directa y los productos para la inversa.

Para estudiar una reacción química bajo la aproximación de Born-Oppenheimer deberemos empezar por calcular la zona pertinente de la “superficie” de energía potencial  $U$  que rige el movimiento de todos

los núcleos de las especies reaccionantes -la “supermolécula”-. Esto exige resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para diferentes geometrías de dicha “supermolécula”. Los reactivos

corresponderán a geometrías de ésta en las que la separación entre las moléculas reaccionantes sea elevada y los productos a geometrías en las que las especies producidas en la reacción estén muy separadas. Llamamos *coordenada de reacción* a la sucesión de geometrías de mínima energía potencial ( $U$ ) que conecta reactivos y productos. Si la reacción transcurre en una sola etapa elemental, habrá un único punto de esta trayectoria para el cual la energía  $U$  sea máxima; este corresponderá a un “punto de silla” de  $U$  y se conoce como *estado de transición*.

En general no podemos visualizar la función  $U$  debido a que depende de  $3N-6$  coordenadas, siendo  $N$  el número de átomos de la supermolécula (se necesitaría un espacio de  $3N-6+1$  dimensiones para representarla). En la figura 3 se ha representado el *perfil energético de la reacción*, que es la representación de  $U$  a lo largo de la coordenada de reacción. La diferencia entre los valores que toma  $U$  en las zonas de reactivos y de productos proporciona información sobre la *termodinámica*

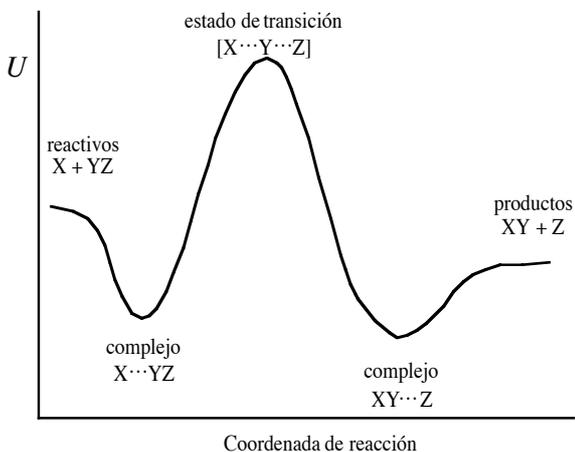


Figura 3

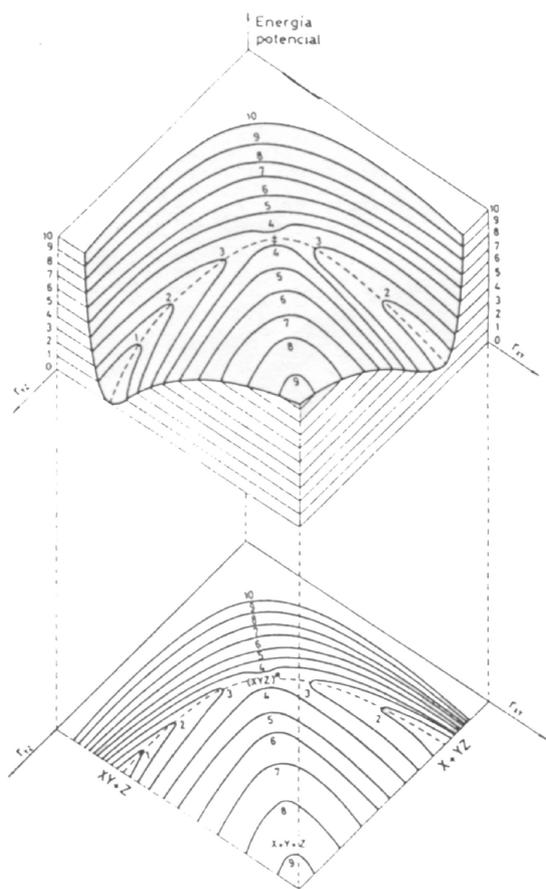
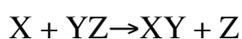


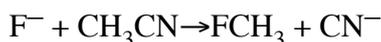
Figura 4

del proceso y la altura de la barrera energética que separa el estado de transición de aquellas zonas nos informa sobre la *cinética* de las reacciones directa e inversa. Para una reacción del tipo



podemos representar la superficie  $U$  si fijamos la dirección de acercamiento del átomo X a la molécula YZ, lo cual deja  $3N-6-1 = 2$  coordenadas nucleares independientes (figura 4).

El objetivo de esta práctica es obtener el perfil energético de la reacción  $S_N2$  (substitución nucleófila de orden 2):



en fase gaseosa. Para ello, efectuarás varios cálculos RHF-LCAO para la supermolécula  $(FCH_3CN)^-$  a diferentes geometrías: partiendo de una geometría próxima a la de equilibrio para la molécula  $CH_3CN$  y una distancia grande entre ésta y el núcleo F (reactivos), irás disminuyendo esta distancia en cálculos sucesivos hasta alcanzar un valor próximo al de equilibrio para la molécula  $FCH_3$ . Para cada valor de aquella distancia deberán optimizarse las demás coordenadas internas de la supermolécula. Con el fin de reducir el tiempo de cálculo, utilizarás el método semiempírico MNDO, lo cual se indica incluyendo la línea

`$BASIS GBasis=MNDO $END`

en el fichero de datos. Este método sólo considera explícitamente los electrones de valencia, suponiéndose que los internos, junto con los núcleos, forman un “core” rígido. La base de AOs está fijada para cada átomo (base mínima de STOs), por lo que no es preciso especificarla. El método proporciona, además de  $U$ , la entalpía de formación del sistema a 298 K ( $\Delta H_f^{298}$ ). Esta está relacionada con  $U$  a través de un cambio de escala, por lo que se pueden utilizar ambas magnitudes indistintamente para representar el perfil energético de la reacción.

a) Empezaremos determinando la entalpía de reacción a partir de cálculos independientes de la entalpía de formación de cada reactivo y cada producto. Antes de efectuar estos cálculos, escribe, para cada especie reaccionante, la relación de OAs de base, el número de electrones *de valencia* y el número de OMs que se obtendrán, desglosándolos en ocupados y virtuales. Los datos para optimizar las geometrías de cada reactivo y cada producto se encuentran en los ficheros de datos siguientes:

<b>F-.inp</b>	para el anión $F^-$ (en este caso no hay optimización)
<b>CH3CN.inp</b>	para la molécula $CH_3CN$
<b>FCH3.inp</b>	para la molécula $FCH_3$
<b>CN-.inp</b>	para el anión $CN^-$

Observa la especificación de la carga negativa en los aniones. En la especificación de la geometría del  $CH_3CN$  aparece una línea de más con símbolo atómico “X”. Esta no representa ningún átomo; sólo define un punto de referencia en el espacio (un *dummy*) que será útil para completar la especificación de la geometría molecular (si el átomo I es colineal con el A y el B, no se puede definir un ángulo dihedral). Dibuja la molécula indicando la numeración de los

átomos. Ejecuta el **GAMESS** con cada uno de los ficheros de datos indicados y comprueba que las anotaciones previas que habías hecho (relación de OAs, etc.) son correctas. Comprueba que, de acuerdo con los valores obtenidos para las cargas localizadas sobre los átomos del  $\text{CH}_3\text{CN}$  (MOPAC CHARGES), cabe esperar que el C metilénico sea el átomo preferido para el ataque nucleófilo del  $\text{F}^-$ . Anota los valores de  $\Delta H_f^{298}$  correspondientes a las geometrías optimizadas de cada molécula (en cada fichero de resultados has de asegurarte de que anotas el valor correspondiente al último mensaje HEAT OF FORMATION) y del  $\text{F}^-$  (para éste se han especificado las coordenadas cartesianas `-Coord=cart-` dado que la Zmatriz de un solo átomo no está definida). Suma las entalpías de formación estándar de reactivos, por un lado, y productos, por otro, las cuales determinarán las asíntotas del perfil energético de la reacción. Calcula el cambio de entalpía estándar que acompaña a la reacción e indica si es endotérmica o exotérmica.

b) Para obtener un esbozo del perfil energético de la reacción efectuarás siete optimizaciones restringidas de la supermolécula  $(\text{FCH}_3\text{CN})^-$  fijando la distancia F-C en sucesivos valores decrecientes de 0,25 en 0,25 Å; empieza a una distancia de 3 Å (a la que aún no se ha formado el enlace F-C) y termina a 1,5 Å (valor próximo a la distancia F-C en la molécula  $\text{FCH}_3$ ). El fichero **FCH3CN-.inp** tiene los datos necesarios, a falta de substituir el doble interrogante ?? por el valor que quieras dar a la distancia F-C. Para cada cálculo anota el calor de formación correspondiente a la geometría optimizada (con dos decimales), la distancia C-C (con dos decimales) y el ángulo HCF (con un decimal). Estas coordenadas están en la tabla INTERNAL COORDINATES (observa que el *dummy* no se tiene en cuenta en la numeración de los átomos). Representa los calores de formación obtenidos en función de la distancia F-C, incluyendo también los de los reactivos y los de los productos calculados en la cuestión a) (aunque la distancia F-C debería ser infinita para los reactivos, puedes incluirlos en la gráfica tomando un valor grande comparado con la distancia F-C en la molécula  $\text{FCH}_3$ ; por ejemplo, 4 Å). La representación que obtendrás es la proyección del perfil energético de la reacción sobre un plano vertical cuyo eje horizontal representa la distancia F-C; esta proyección provoca la distorsión que habrás observado en el perfil. Se puede obtener una representación más simétrica utilizando como abscisa el cociente entre las distancias C-C y F-C (este cociente aumenta a lo largo de la reacción directa). Analiza e interpreta los cambios energéticos y geométricos que acompañan a la reacción.

c) El perfil obtenido en b) pone de manifiesto que el anión  $\text{F}^-$  forma un complejo de van der Waals al acercarse a la molécula  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ya que la función  $U$  presenta un mínimo a una distancia F-C grande comparada con los valores típicos del enlace F-C. Optimiza la geometría de este mínimo partiendo de una distancia F-C próxima al mínimo (por ejemplo, 3 Å). En el fichero de datos **FCH3CN-.inp** tendrás que eliminar la indicación `iFreez(1)=1` de la línea que comienza por `$STATPT`, para que la optimización geométrica sea completa (si no se mantendría congelada la distancia F-C durante la optimización). Comprueba que la geometría de cada reactivo en el complejo es muy parecida a la de las moléculas aisladas, como corresponde a un

complejo de van der Waals. Los productos también forman un complejo de este tipo. Compruébalo optimizando (sin restricciones) la geometría de la supermolécula partiendo de una distancia F-C próxima a la de los productos (por ejemplo, 1,5 Å). Añade los puntos correspondientes a ambos complejos a la gráfica del perfil de reacción. A partir de estos resultados y de los de la cuestión a) calcula la entalpía de estabilización del complejo de reactivos relativa a los reactivos infinitamente alejados (entalpía del complejo – suma de entalpías de los reactivos), y la del complejo de productos relativa a éstos.

d) El máximo que presenta el perfil de la reacción entre los complejos de reactivos y de productos corresponde al estado de transición. Para precisar mejor la geometría de este “punto de silla” (*saddle point*) de la función  $U$  debe minimizarse la norma del gradiente de esta función partiendo de una geometría de la supermolécula lo más próxima posible a la buscada (aunque el estado de transición no es un extremo de  $U$ , es un punto estacionario y, por lo tanto, de gradiente nulo). Para llevar a cabo esta minimización debe ponerse `RUNtyp=sadPoint` en la primera línea del fichero de datos **FCH3CN-.inp**, asignar a la distancia F-C el valor que corresponde al punto más elevado del perfil (1,75 Å) y substituir `iFreez(1)=1` por `Hess=calc` en la línea que comienza por `$STATPT` (en general, la localización de estados de transición es una tarea bastante más complicada de lo que este sencillo ejemplo pueda sugerir). Ejecuta el **GAMESS** con estos datos y anota el calor de formación correspondiente al punto de silla (SADDLE POINT LOCATED) y las distancias F-C y C-C. Comprueba que los valores de estas distancias reflejan la formación de un enlace F-C simultánea con la ruptura del enlace C-C. Añade este punto a la gráfica del perfil de reacción. Compara la carga localizada sobre el F en el estado de transición, en los reactivos y en los productos e interpreta los cambios que experimenta en el transcurso de la reacción.

e) A partir de las energías del estado de transición, de los reactivos separados y de los productos separados, calcula la altura de las barreras energéticas que deben superar los primeros en la reacción directa y los segundos en la reacción inversa. Utiliza estas barreras como estimaciones de las energías de activación para determinar la relación entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa a 25°C mediante la ecuación de Arrhenius ( $k = Ae^{-E_a/RT}$ ) (supón que la constante  $A$  es del mismo orden de magnitud para ambos procesos).

## Práctica 4. MODOS NORMALES

En las prácticas anteriores nos hemos limitado a resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de una molécula o un sistema reaccionante y analizar la información que puede extraerse de las funciones de onda electrónicas y sus correspondientes energías. En esta práctica calcularemos la hessiana de la superficie de energía potencial de distintos sistemas en sus respectivas geometrías de equilibrio y la diagonalizaremos para obtener los modos normales de vibración y sus frecuencias, información relevante para el estudio del movimiento nuclear.

A temperaturas moderadas, los  $N$  núcleos de una molécula “rígida” (una molécula sin barreras conformacionales de baja energía) efectúan movimientos vibracionales de pequeña amplitud en torno a sus posiciones de equilibrio, a parte de los movimientos traslacional y rotacional que pueda tener la molécula como un todo. De acuerdo con la mecánica clásica, dichos movimientos vibracionales pueden descomponerse en  $3N-6$  ( $3N-5$  en el caso de geometrías de equilibrio lineales) movimientos simples que se conocen como *modos normales de vibración*. En cada uno de éstos (por ejemplo, el modo normal  $i$ ) todos los núcleos oscilan sinusoidalmente con la misma frecuencia ( $\nu_i$ ) y la misma fase (pasan por sus posiciones de equilibrio al mismo tiempo). Para determinar la dirección y amplitud de las oscilaciones de cada núcleo en cada modo normal, así como la frecuencia de las mismas, debe calcularse la matriz de derivadas segundas (*matriz hessiana*) de la energía  $U$  expresada en función de las coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas [ $q_1 = (X_1 - X_{1e})\sqrt{m_1}$ , ...  $q_{3N} = (Z_N - Z_{Ne})\sqrt{m_N}$ ]:  $U_{kl} = [\partial^2 U / \partial q_k \partial q_l]_e$ . Si llamamos  $\mathbf{L}$  a la matriz que diagonaliza la matriz  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{L}^t \mathbf{U} \mathbf{L} = \lambda$$

cada columna de  $\mathbf{L}$  (cada vector propio de  $\mathbf{U}$ ) determina un modo normal; por ejemplo, los elementos de la columna  $i$  ( $L_{1i}$ , ...  $L_{3Ni}$ ) determinan las amplitudes relativas de la oscilación de las coordenadas  $q_1$ , ...  $q_{3N}$  en el modo normal  $i$ , lo cual permite obtener inmediatamente los desplazamientos de cada núcleo en dicho modo normal:

$$\text{desplazamiento del núcleo 1: } X_1 - X_{1e} = L_{1i} / \sqrt{m_1}, \quad Y_1 - Y_{1e} = L_{2i} / \sqrt{m_1}, \quad Z_1 - Z_{1e} = L_{3i} / \sqrt{m_1},$$

$$\text{desplazamiento del núcleo 2: } X_2 - X_{2e} = L_{4i} / \sqrt{m_2}, \quad Y_2 - Y_{2e} = L_{5i} / \sqrt{m_2}, \quad Z_2 - Z_{2e} = L_{6i} / \sqrt{m_2},$$

etc.

Cada elemento diagonal de  $\lambda$  (cada valor propio de  $\mathbf{U}$ ) determina la frecuencia de un modo normal:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$$

a) El fichero **H2O\_HF.inp** contiene los datos para determinar los modos normales de la molécula  $\text{H}_2\text{O}$  a nivel Hartree-Fock con la base utilizada en el apartado 1.4 de la primera práctica (6-31G\*). Antes de efectuar un cálculo de este tipo se ha de optimizar la geometría de la molécula con el mismo método de cálculo que se va a utilizar para determinar los modos normales, ya que, en el fichero de datos para este cálculo debe ponerse la geometría optimizada. No es preciso que efectúes la optimización previa, ya que el fichero **H2O\_HF.inp** contiene ya la geometría optimizada. La opción `RUNtyp=hessian` (primera línea del fichero) indica a **GAMESS** que ha de calcular la hessiana de  $U$  y diagonalizarla. Ejecuta el **GAMESS** con esos datos. En el fichero de resultados **H2O\_HF.out** busca, después de la información sobre el cálculo HF, la relativa al cálculo de la matriz hessiana (CARTESIAN FORCE CONSTANT MATRIX) y su diagonalización (NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION). Los elementos de la matriz  $\mathbf{L}$  (divididos por la raíz de la masa del núcleo correspondiente) aparecen un poco más abajo (los bloques de datos que se inician con las etiquetas TRANS. SAYVETZ y ROT. SAYVETZ no corresponden a aquella matriz). En el encabezamiento de cada columna aparece la frecuencia del modo normal (expresada como número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$ ) y el factor de

probabilidad que determina la intensidad de la banda correspondiente en el espectro IR de la molécula. Los modos normales que corresponden a traslaciones y rotaciones de la molécula sin deformarla son los seis primeros, y deberían tener frecuencias nulas, aunque la imprecisión de los cálculos puede hacer que aparezcan con frecuencias de decenas de  $\text{cm}^{-1}$  (o incluso mayores).

Dibuja la molécula sobre unos ejes cartesianos indicando la numeración de cada átomo y representa aquellos modos normales mediante flechitas que parten de cada núcleo, dibujadas a partir de los coeficientes de la matriz **L** (puedes redondearlos a una cifra decimal). Observa que, en las rotaciones, las flechas indican la dirección *inicial* del movimiento. Representa también los modos normales de vibración, que tienen frecuencias claramente positivas e implican deformación de la molécula.

Para comprobar que las representaciones que has efectuado son correctas, carga el fichero de resultados sobre el **Molekel** y selecciona con el botón derecho **Animate Frequency**. Selecciona y visualiza un modo normal (**choose** clic sobre una frecuencia **Accept animate**). Páralo (**stop**) y selecciona otro, y así hasta verlos todos (en el caso de las traslaciones y rotaciones se muestra un movimiento oscilatorio, aunque el movimiento real sea una traslación o rotación uniformes). Las amplitudes de oscilación se representan de una forma exagerada para que se vea bien el tipo de movimiento. Compara las frecuencias vibracionales calculadas con las experimentales: 1648,5 (flexión), 3832,2 (tensión simétrica) y 3942,5 (tensión asimétrica).

Teniendo en cuenta que el momento dipolar de la molécula puede considerarse como una resultante de momentos dipolares de enlace, expresables a su vez como productos de cargas atómicas por distancias de enlace, indica si es previsible que varíe el momento dipolar de la molécula en cada modo normal de vibración. ¿Cabe esperar que estos modos sean activos en el infrarrojo?

b) Las frecuencias vibracionales calculadas en la cuestión anterior presentan errores del orden de las centenas de  $\text{cm}^{-1}$ . Estos errores se deben esencialmente a las aproximaciones inherentes al método HF, a la incompletitud de la base y a imprecisiones en la localización de la geometría de equilibrio. Uno de los métodos más sencillos que permiten mejorar la aproximación orbital es el método perturbacional Möller-Plesset. Se basa en que la función de onda HF es propia del operador  $\hat{H}^{HF}$ , suma de operadores de Fock:

$$\hat{H}^{HF} \Phi^{HF} = \left( \sum_{i=1}^n \epsilon_i \right) \Phi^{HF} \quad \text{con} \quad \hat{H}^{HF} \equiv \sum_{i=1}^n \hat{f}(\vec{w}_i) \quad \text{y} \quad \hat{f}(\vec{w}_i) = \hat{h}(\vec{r}_i) + \hat{v}_{re}(\vec{w}_i)$$

donde  $\hat{h}$  es la suma del operador energía cinética de un electrón y el de atracción con los núcleos y  $\hat{v}_{re}$  es el operador que representa, en el método HF, la repulsión promedio entre un electrón y los demás;  $\vec{r}_i$  es el vector de posición del electrón  $i$  y  $\vec{w}_i$  representa sus coordenadas de posición y de espín. Si tomamos  $\hat{H}^{HF}$  como hamiltoniano electrónico no perturbado y, como perturbación, la diferencia entre el operador de repulsión exacto y el que contiene el operador  $\hat{H}^{HF}$ :

$$\hat{H}' = \hat{H}_{el} - \hat{H}^{HF} = \left( \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) - \left( \sum_{i=1}^n \hat{v}_{re}(\vec{w}_i) \right)$$

podremos utilizar el método perturbacional para calcular correcciones a la energía y/o la función de onda HF. Para calcular con el **GAMESS** la corrección de segundo orden a la energía (*método MP2*) se ha de incluir la opción **MPlevl=2** en la primera línea del fichero de datos. El fichero de

datos **H2O\_MP2.inp** incluye esta opción, junto con la geometría optimizada a nivel MP2 (también incluye una línea extra en la que se exige más precisión de lo estándar en el cálculo de **U**). Ejecuta el **GAMESS** con estos datos y comprueba que los errores en las frecuencias resultantes son del orden de las decenas de  $\text{cm}^{-1}$ .

c) El fichero **CO2\_HF.inp** contiene los datos necesarios para calcular los modos normales del  $\text{CO}_2$  a nivel HF/6-31G (la misma base que en el caso del  $\text{H}_2\text{O}$  pero sin funciones de polarización), con la geometría optimizada a este nivel. Esta se ha especificado en coordenadas cartesianas. Ejecuta el **GAMESS** con estos datos y comprueba que hay  $3N-5$  modos normales de vibración de los cuales dos están degenerados entre sí. Haz un esquema de cada modo normal de vibración y compáralo con las representaciones obtenidas mediante el **Molekel**. Compara las frecuencias obtenidas con las experimentales: 673,2 (flexión), 1354,0 (tensión simétrica) y 2396,3 (tensión asimétrica). ¿Cuáles de estos modos serán activos en el infrarrojo?

d) La separación del movimiento nuclear en modos normales puede aplicarse a puntos estacionarios de la función  $U$  que no sean mínimos, aunque sólo los modos con  $\lambda_i > 0$  representan vibraciones. En particular, un estado de transición es un punto estacionario de la función  $U$  de la supermolécula que se caracteriza por tener un único modo con  $\lambda_i < 0$ . Este modo indica la dirección de la coordenada de reacción en el estado de transición, es decir, las direcciones en las que deben ser desplazados los núcleos para tomar el camino de mínima energía hacia los reactivos o hacia los productos (según el sentido en que se orienten las flechas).

El fichero **FCH3CN-ET\_MNDO.inp** contiene los datos necesarios para calcular los modos normales del estado de transición de la reacción estudiada en la práctica 3. Observa que se ha utilizado una variante del sistema Zmatriz de especificación de la geometría que es práctica cuando hay varios parámetros iguales: se asigna un nombre al parámetro y se indica el valor que toma después de las líneas que “definen” la Zmatriz. Ejecuta el **GAMESS** con estos datos y mira el análisis de los modos normales. El primer modo es el de  $\lambda_i$  negativo: su “frecuencia vibracional” es un número imaginario, por lo que su valor aparece seguido de la letra I (como no se trata de un movimiento oscilatorio este parámetro no representa una frecuencia propiamente dicha). Como en el caso de las traslaciones y las rotaciones, la opción **Animate** del **Molekel** representa el modo de frecuencia imaginaria como una vibración, aunque no exista fuerza recuperadora que produzca tales oscilaciones (un desplazamiento a lo largo del modo hace disminuir la energía potencial de los núcleos). Los 6 modos siguientes representan las traslaciones y las rotaciones (algunas de sus frecuencias tienen valores del orden de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que existe un error de, por lo menos, este orden), y los demás corresponden a vibraciones propiamente dichas.

## Apéndice: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRACTICAS

### Práctica 1

#### Fichero HCl.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=energy
          Coord=Zmt iCharg=0          $END
$SYSTEM Memory=300000                $END
$BASIS   GBasis=STO nGauss=3         $END
$GUESS   Guess=Huckel                $END
$DATA
Calculo HF/STO-3G del HCl a geometria fija
Cl  0
Cl
H   1  1.3

$END
```

#### Fichero HCl\_CI.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=energy
          Coord=Zmt iCharg=0 Cityp=GUGA $END
$SYSTEM Memory=300000                $END
$BASIS   GBasis=STO nGauss=3         $END
$GUESS   Guess=Huckel                $END
$CIDRT   iExcit=2 nFzC=6 nDOc=3 nVal=1 $END
$DATA
Calculo CI/STO-3G del HCl a geometria fija
Cl  0
Cl
H   1  4.0

$END
```

#### Fichero H2O.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=0 Local=Boys $END
$SYSTEM Memory=500000                $END
```

```

$BASIS GBasis=STO nGauss=3          $END
$GUESS Guess=Huckel                 $END
$DATA
Optimizacion geometrica HF/STO-3G del H2O (con localizacion de
los OMs)
C1  0
O
H  1  1.0
H  1  1.0  2  105.0

$END

```

## Práctica 2

### Fichero C2H6.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=0 nzVar=18 $END
$SYSTEM Memory=500000                $END
$BASIS GBasis=STO nGauss=3          $END
$GUESS Guess=Huckel                 $END
$DATA
Optimizacion HF/STO-3G del C2H6 para un angulo de rotacion
interna fijo
C1  0
C
C  1  1.5
H  1  1.0  2  100.0
H  1  1.0  2  100.0  3  120.0
H  1  1.0  2  100.0  3 -120.0
H  2  1.0  1  100.0  3  ??
H  2  1.0  1  100.0  6  120.0
H  2  1.0  1  100.0  6 -120.0

$END
$STATPT iFreez(1)=12                 $END
$ZMAT   izmat(1)=
          1,  2,  1,
          1,  3,  1,
          2,  3,  1,  2,
          1,  4,  1,

```

```

2, 4, 1, 2,
3, 4, 1, 2, 3,
1, 5, 1,
2, 5, 1, 2,
3, 5, 1, 2, 4,
1, 6, 2,
2, 6, 2, 1,
3, 6, 2, 1, 3,
1, 7, 2,
2, 7, 2, 1,
3, 7, 2, 1, 6,
1, 8, 2,
2, 8, 2, 1,
3, 8, 2, 1, 7,

```

\$END

### Práctica 3

#### Fichero F-.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=energy
          iCharg=-1          $END
$SYSTEM Memory=500000      $END
$BASIS  GBasis=MNDO        $END
$GUESS  Guess=Huckel       $END
$DATA
Calculo MNDO del F-
Cn  3

F  9  0.0  0.0  0.0
$END

```

#### Fichero CH3CN.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=0      $END
$SYSTEM Memory=500000      $END
$BASIS  GBasis=MNDO        $END
$GUESS  Guess=Huckel       $END

```

```

$DATA
Optimizacion MNDO del CH3CN
C1  0
C
C  1  1.5
H  2  1.1  1  104.0
H  2  1.1  1  104.0  3  120.0
H  2  1.1  1  104.0  4  120.0
X  1  1.0  2   90.0  5   0.0
N  1  1.15  6   90.0  2  180.0
$END

```

### Fichero FCH3.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=0      $END
$SYSTEM Memory=500000             $END
$BASIS  GBasis=MNDO               $END
$GUESS  Guess=Huckel              $END
$DATA
Optimizacion MNDO del FCH3
C1
F
C  1  1.4
H  2  1.1  1  105.0
H  2  1.1  1  105.0  3  120.0
H  2  1.1  1  105.0  4  120.0
$END

```

### Fichero CN-.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=-1     $END
$SYSTEM Memory=500000             $END
$BASIS  GBasis=MNDO               $END
$GUESS  Guess=Huckel              $END
$DATA
Optimizacion MNDO del CN-
Cn  3

```

N

```
C 1 1.15
$END
```

### Fichero FCH3CN-.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
          Coord=Zmt iCharg=-1 nzVar=15 $END
$SYSTEM Memory=500000 $END
$BASIS GBasis=MNDO $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Optimizacion MNDO del (FCH3CN)- para rCF fija
C1
F
C 1 ??
H 2 1.1 1 90.0
H 2 1.1 1 90.0 3 120.0
H 2 1.1 1 90.0 4 120.0
C 2 1.7 5 90.0 1 180.0
X 6 1.0 2 90.0 5 0.0
N 6 1.2 7 90.0 2 180.0
$END
$STATPT nStep=30 iFreez(1)=1 $END
$ZMAT izmat(1)=
    1, 2, 1,
    1, 3, 2,
    2, 3, 2, 1,
    1, 4, 2,
    2, 4, 2, 1,
    3, 4, 2, 1, 3,
    1, 5, 2,
    2, 5, 2, 1,
    3, 5, 2, 1, 4,
    1, 6, 2,
    2, 6, 2, 5,
    3, 6, 2, 5, 1,
    1, 7, 6,
    2, 7, 6, 5,
    3, 7, 6, 5, 1,
$END
```

## Práctica 4

### Fichero H2O\_HF.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=hessian
          Coord=Zmt iCharg=0          $END
$SYSTEM Memory=500000                $END
$BASIS   GBasis=n31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
$GUESS   Guess=Huckel                $END
$DATA
Modos normales HF/6-31G* del H2O (geometria optimizada)
Cnv  2

O
H  1  0.9473251
H  1  0.9473251  2  105.5194247

$END
```

### Fichero H2O\_MP2.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=hessian MPlevl=2
          Coord=Zmt iCharg=0          $END
$SYSTEM Memory=500000                $END
$BASIS   GBasis=n31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
$GUESS   Guess=Huckel                $END
$FORCE   nVib=2                      $END
$DATA
Modos normales MP2/6-31G* del H2O (geometria optimizada)
Cnv  2

O
H  1  0.9686784
H  1  0.9686784  2  103.9685543

$END
```

### Fichero CO2\_HF.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=hessian
```

```

          Coord=cart iCharg=0          $END
$SYSTEM Memory=500000                 $END
$BASIS GBasis=n31 nGauss=6           $END
$GUESS Guess=Huckel                  $END
$DATA
Modos normales HF/6-31G del CO2 (geometria optimizada)
Dnh  4

C  6  0.0  0.0  0.0
O  8  0.0  0.0 -1.1610075042
O  8  0.0  0.0  1.1610075042
$END

```

**Fichero FCH3CN-ET\_MNDO.inp**

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=hessian
          Coord=Zmt iCharg=-1          $END
$SYSTEM Memory=500000                 $END
$BASIS GBasis=MNDO                    $END
$GUESS Guess=Huckel                  $END
$FORCE nVib=2                         $END
$DATA
Modos normales MNDO del estado de transicion (FCH3CN)-
Cn  3

F
C  1  rCF
H  2  rHC  1  aHCF
H  2  rHC  1  aHCF  3  120.0
H  2  rHC  1  aHCF  4  120.0
C  2  rCC  5  aCCH  1  180.0
X  6  1.0  2  90.0  5  0.0
N  6  rNC  7  aNCX  2  180.0

rCF  =  1.7483902
rHC  =  1.1145491
rCC  =  1.6656774
rNC  =  1.1683627
aHCF =  87.6010732
aCCH =  92.3989268
aNCX =  90.0
$END

```