

# PRÁCTICAS DE INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA CUÁNTICA

*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, Margarita Albertí, Eudald Vilaseca, 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.

Junio de 2015

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 *Creative Commons* de Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (*by-nc-sa*) y puede descargarse del Dipòsit Digital de la Universitat de Barcelona:

<http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/66111>



(Información sobre la licencia: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>)

## INDICE

INTRODUCCIÓN	4
Fundamento teórico	4
Objetivos generales	4
Hardware y software a utilizar	4
Práctica 1: CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA. ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.	7
1.1 Cálculo HF-LCAO de la molécula HCl a geometría fija	7
a) Estructura de un fichero de datos	7
b) Recuento de orbitales y electrones	8
c) Cálculo. Fichero de resultados	8
d) Proceso SCF	9
e) Orbitales moleculares ocupados y virtuales	9
f) Orbitales $\sigma$ y $\pi$	10
g) Orbitales internos y de valencia	10
h) Desgloses de la energía $U$	10
i) Análisis poblacional	10
j) Momento dipolar eléctrico	11
1.2 Curva de energía potencial	11
1.3 Distancia internuclear de equilibrio y energía de disociación	12
a) Optimización de la geometría	12
b) Geometría de equilibrio. Energía de disociación $D_e$	13
c) Método de interacción de configuraciones	13
d) Energía de disociación $D_e$ con método CI y base extendida	14
Práctica 2: MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	15
2.1 Geometría de equilibrio de la molécula H <sub>2</sub> O. Análisis de sus orbitales moleculares canónicos y localizados	15
a) Fichero de datos	15
b) Recuento de orbitales y electrones	15
c) Optimización de la geometría	15
d) Orbitales $\sigma$ y $\pi$	15
e) Orbitales enlazantes y antienlazantes	16
f) Visualización de resultados	16
g) Orbitales localizados	17
h) Optimización con base extendida	18

2.2 Barreras de rotación interna	18
a) Recuento de orbitales y electrones	19
b) Optimización restringida	19
c) Curvas de energía	19
d) Barrera rotacional del 1,2-difluoroetano	20
2.3 Optimización de la geometría de una conformación del CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	20
2.4 Barrera de inversión del NH <sub>3</sub>	20
Práctica 3: MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN	21
a) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método HF)	23
b) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método MP2)	24
c) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método DFT)	25
d) Modos normales del CO <sub>2</sub> (método HF)	25
e) Energía de disociación <i>D</i> <sub>0</sub> del HCl	25
Práctica 4: CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN	26
a) Entalpía y energía de Gibbs de la reacción. Constante de equilibrio	27
b) Perfil energético de la reacción	28
c) Estado de transición	29
d) Energía de Gibbs de activación. Constantes de velocidad	30
e) Complejos de reactivos y de productos	30
f) Comprobación del carácter de mínimo de los complejos	30
Práctica 5: UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA GABEDIT	32
5.1 Geometry and orbitals of the H <sub>2</sub> O molecule	32
a) Building the molecule	32
b) Optimizing the geometry with HF calculations	32
c) Optimizing the geometry with DFT-B3LYP calculations	34
d) Viewing of the orbitals and the electronic density	35
5.2 Modeling an elimination/migration reaction	38
a) Building the molecule	38
b) Experiment with the mouse at this point	39
c) Optimizing the geometry	40
d) Transition state for N <sub>2</sub> elimination	40
Apéndice I: TRABAJO OPCIONAL	42
Apéndice II: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRÁCTICAS 1 A 4	43

# INTRODUCCIÓN

## 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 posiciones fijas de los núcleos (A):

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

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:

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

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. También se determinarán propiedades termodinámicas mediante ecuaciones de Termodinámica Estadística.

## Hardware y software a utilizar

Para alcanzar los objetivos anteriores se utilizará exclusivamente software gratuito que funciona bajo el sistema operativo GNU/Linux. Los cálculos mecanocuánticos se efectuarán con la aplicación GAMESS, que permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica mediante diferentes métodos (Hartree-Fock *ab initio* o semiempírico, interacción de configuraciones,

Möller-Plesset, teoría del funcional de la densidad (DFT), etc.), así como calcular diversas propiedades moleculares y determinar los modos normales de vibración, magnitudes termodinámicas, etc. Los datos que especifican el sistema a estudiar y el método de cálculo a utilizar deben ser suministrados a través de un fichero con extensión `.inp` (por ejemplo, `nombre.inp`). La aplicación GAMESS lee el fichero de datos, efectúa el cálculo correspondiente y crea un nuevo fichero con el mismo nombre y extensión `.log` (`nombre.log`) en el que guarda los resultados.

El sistema operativo y las aplicaciones que se utilizarán se hallan en un lápiz de memoria USB de arranque (*live USB*) denominado QUBuntu. Este dispositivo permite arrancar el ordenador y trabajar con él sin necesidad de instalar ningún software en su disco duro ni utilizar, siquiera, dicho disco. Los ficheros creados durante la sesión de trabajo quedarán guardados en el dispositivo USB, pudiéndose también copiar a otro dispositivo o enviarse a una dirección de correo electrónico.

Para arrancar un PC con el sistema operativo del QUBuntu se ha de enchufar el dispositivo en una conexión USB, encender el monitor si está apagado, y pulsar el botón de arranque manteniendo apretada la tecla de entrada al menú de arranque (Boot Menu). Esta tecla puede ser F11, F12, F9, Esc, etc., dependiendo del modelo de PC. Aparecerá un menú con los dispositivos de arranque disponibles, en el que se ha de seleccionar el dispositivo USB (mediante las flechas del cursor) y teclear Retorno. En algunos PCs está deshabilitado el menú de arranque y se ha de entrar en la BIOS para habilitar dicho menú.

En los ordenadores MacIntosh el arranque desde un *live USB* es complicado, pero puede copiarse el contenido del USB a un fichero del disco duro que permite arrancar el QUBuntu a través del virtualizador VirtualBox (<https://www.virtualbox.org/wiki/Downloads>). En la ventana de bienvenida del QUBuntu hay un enlace con las instrucciones para hacerlo.

Una vez finalizado el arranque aparecerá una pantalla azul con una ventana en la que se proporcionan indicaciones generales acerca del QUBuntu. En la barra inferior hay –en la parte derecha– los iconos de algunas aplicaciones de utilidad general, y –en el centro– menús desplegados con las aplicaciones de utilidad para diferentes asignaturas. A continuación describiremos brevemente las que se utilizarán en estas prácticas:

**Gedit:** Abre el editor de textos que se utilizará para ver y modificar ficheros de datos o de resultados.

**Terminal:** Abre una terminal en modo texto (*consola*) para teclear y ejecutar instrucciones del sistema operativo (pulsando la tecla de retorno: ↵).

**Calc:** Abre la hoja de cálculo del paquete ofimático OpenOffice, que se utilizará para representar funciones (también están los iconos del procesador de textos Writer y del editor de presentaciones Impress).

**Calculadora:** Abre una calculadora científica.

**Kalzium:** Abre una tabla periódica con información diversa sobre cada elemento.

**wxMacMolPlt:** Abre una aplicación que permite visualizar gráficamente los resultados de los cálculos.

Gabedit: Abre una aplicación que permite generar ficheros de datos, lanzar cálculos y visualizar gráficamente los resultados para una gran variedad de programas de cálculo mecánico-cuántico.

Si clicas en el icono Carpeta de l'usuari se abrirá una ventana mostrando el contenido de la carpeta (o directorio) del usuario, en la cual hay otra carpeta –llamada QFIII– que contiene una copia de este guión y los ficheros de datos de cada práctica.

La aplicación GAMESS no dispone de icono, y se ha de ejecutar escribiendo la instrucción `runqms` en una terminal seguida de un espacio, el nombre del fichero que contiene los datos del cálculo a realizar, y la tecla de retorno.

**Importante:**

Si se han copiado ficheros en un *pen drive* hay que desmontarlo antes de desenchufarlo, clicando sobre el icono del dispositivo con el botón derecho y seleccionando Expulsa.

Para apagar el ordenador se ha de clicar en el botón Atura l'ordinador (arriba a la derecha) y esperar a que se complete el apagado antes de extraer el *pen drive* QUBuntu.

# Práctica 1. CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA. ANÁLISIS DE SUS 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 una molécula diatómica mediante el método Hartree-Fock restringido (RHF), buscar su distancia internuclear de equilibrio, analizar sus orbitales moleculares y determinar su energía de disociación. Con el fin de mejorar el valor obtenido para esta energía se efectuarán también cálculos de tipo “interacción de configuraciones”.

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

### a) Estructura de un fichero de datos

Para facilitar la especificación de los datos de cada cálculo proporcionaremos los ficheros de datos ya confeccionados. Es importante que comprendas lo esencial de su contenido y seas capaz de introducir las modificaciones que se indican, lo cual te permitirá, cuando termines estas prácticas, crear tus propios ficheros de datos.

Haz doble clic sobre los iconos Carpeta de l'usuari, QFIII, *practical* y HCl.inp. Se abrirá este fichero con el editor gedit. Su contenido son las instrucciones para que la aplicación GAMESS resuelva la ecuación de Schrödinger electrónica para la molécula HCl mediante el método RHF-LCAO (o HF-Roothaan) con una base mínima STO-3G con una distancia internuclear de 1,3 Å.

Las dos primeras líneas (desde \$CONTROL hasta \$END) indican 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 para calcular la función de onda electrónica (SCFtyp=RHF);
- se hará un único cálculo para la geometría especificada (RUNtyp=energy);
- las coordenadas de los núcleos se indicarán mediante coordenadas internas, es decir, distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulos diedros entre distintos enlaces, etc. (Coord=Zmt; la geometría especificada de este modo se conoce como *Z-matrix* en el argot químico-cuántico);
- la molécula es neutra (iCharg=0).

En la cuarta 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) que se desea 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 utilice dicha base.

A continuación (\$GUESS ... \$END) se indica la forma de obtener los orbitales moleculares (OMs) de partida para el proceso autoconsistente (SCF). 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 (Calculo ...) de texto informativo que no afecta al cálculo;
- una segunda línea (Cl 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 rHCl
```

La primera de estas dos líneas indica que hay un átomo de Cl y la segunda que hay otro de H a una distancia de rHCl en Å del Cl (que es el átomo 1). La línea en blanco siguiente indica que no hay más átomos. Por último hay una línea donde se le da el valor 1.3 a la variable rHCl.

### b) Recuento de orbitales y electrones

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.

### c) Cálculo. Fichero de resultados

Para efectuar el cálculo has de abrir una terminal (icono *Terminal*) y pasar al subdirectorio QFIII/practica1 del directorio activo (/home/usuario):

```
cd QFIII/practica1
```

(¡recuerda que el sistema *GNU/Linux* distingue entre mayúsculas y minúsculas!). Si ejecutas la instrucción

```
ls -l
```

(l representa la letra ‘ele’ y no el número ‘uno’) aparecerá una lista con los dos ficheros de datos que utilizarás en esta práctica (HCl.inp y HCl\_CI.inp).

Para efectuar el cálculo especificado en el fichero HCl.inp ejecuta la instrucción:

```
rungms HCl.inp
```

El cálculo se completa en una fracción de segundo, generándose el fichero de resultados HCl.log. Para ver el contenido de éste haz doble clic sobre su icono en la ventana de la carpeta *practica1*. Mediante la barra de *scroll* vertical (a la derecha de la ventana del editor) desciende un poco 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. Dibuja un esquema que muestre 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). ¿Cómo calcularías este último dato?

#### d) Proceso SCF

Baja la barra de *scroll* hasta llegar al epígrafe RHF SCF CALCULATION. Bajo éste se encuentra la información sobre el proceso iterativo (SCF) de resolución de la ecuación de Roothaan ( $\mathbf{fc}_i = \varepsilon_i \mathbf{Sc}_i$ ,  $i= 1, \dots, m$ ), 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 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?

#### e) Orbitales moleculares ocupados y virtuales

Un poco más abajo aparecen los coeficientes de los *orbitales moleculares* (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, símbolo del átomo sobre el que está centrado y numeración de éste, y tipo de OA designado mediante la notación S ( $l=0$ ), X, Y, Z ( $l=1$ ), XX, YY, ZZ, XY, XZ, YZ ( $l=2$ ), etc. Por ejemplo, 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 ( $\varepsilon_i$ ) del OM correspondiente. Teniendo en cuenta que los OMs aparecen en orden creciente de energías, identifica los OMs *ocupados* y los *virtuales*.

### f) Orbitales $\sigma$ y $\pi$

Tanto los OAs como los OMs de las *moléculas lineales* pueden clasificarse como  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ... según correspondan a valores 0, 1, 2, ... del número cuántico  $l_{ml}$ . 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  $\sigma$  (o uno  $\pi$ ) ha de ser combinación lineal de OAs  $\sigma$  (o  $\pi$ ), identifica los coeficientes no nulos de cada OM para clasificarlo como  $\sigma$  o  $\pi$ . Numera las subcapas (conjuntos de OMs degenerados) formadas por OMs  $\sigma$  en orden creciente de energías ( $1\sigma$ ,  $2\sigma$ , ...) y haz lo mismo con las subcapas formadas por OMs  $\pi$  ( $1\pi$ ,  $2\pi$ , ...). Utiliza esta notación para escribir la configuración electrónica del estado electrónico fundamental de la molécula ( $1\sigma^2$ ,  $2\sigma^2$ , etc.) y su determinante de Slater (utiliza la notación abreviada en la que sólo se indica la diagonal principal). Comprueba que la configuración electrónica es de capas cerradas.

### g) Orbitales internos y de valencia

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” tengan en la combinación lineal (mayor coeficiente en valor absoluto). Observa que sus energías son más negativas cuanto más interno es el OM, y que la clasificación interno/valencia 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  $\sigma/\pi$ .

### h) Desgloses de la energía $U$

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

### i) Análisis poblacional

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?

### j) Momento dipolar eléctrico

Casi al final del fichero de resultados aparecen, bajo el epígrafe ELECTROSTATIC MOMENTS, 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. Cierra el fichero de resultados.

## 1.2 Curva de energía potencial

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.

$R/\text{Å}$	$U/\text{hartree}$	$V_{nuc}/\text{hartree}$
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 (botón Desq), ejecutar de nuevo el programa GAMESS (puedes recuperar la instrucción `rungms HCl.inp` con la tecla de mover el cursor hacia arriba). Tras finalizar el cálculo abre el fichero de resultados HCl.log (fíjate que los resultados del cálculo anterior no se ha perdido, están en un fichero con el mismo nombre al que se le ha añadido la fecha y la hora en la que se ha efectuado el cálculo). 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 la hoja de cálculo del 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 ( $E_{el}$ ) correspondiente a cada distancia, resta la columna  $V_{nuc}$  de la  $U$  (puedes clicar sobre una casilla vacía a la derecha de la primera fila de datos, introducir la fórmula –por ejemplo, =B2-C2– y pulsar la tecla de retorno; luego, 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 y por separado las energías  $E_{el}$ ,  $V_{nuc}$ ,  $U$  en función de  $R$ . Para ello selecciona la columna de  $R$  y la columna correspondiente a la energía que queráis representar (para seleccionar columnas no consecutivas hay que mantener la tecla CTRL apretada). Selecciona la opción Diagrama... del menú Insereix. En la ventana que aparece, selecciona el XY(dispersió) y clicas en el segundo dibujo (Punts i línies), en Línies suaus, en Següent (3 veces) y en Finalitza. Identifica las tres curvas. ¿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 Distancia internuclear de equilibrio y energía de disociación

Subdividiendo el intervalo de distancias que contiene a  $R_e$  en intervalos más pequeños y recalculando los valores de  $U$  en cada nuevo 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 distancia internuclear de equilibrio a partir de un un valor aproximado indicado 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.log para ver los resultados.

#### a) Optimización de la geometría

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 (que se identifica mediante 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) Geometría de equilibrio. Energía de disociación $D_e$

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

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 “pone” 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.

### c) Método de interacción de configuraciones

El cálculo de la energía de disociación mejora notablemente si se utiliza el *método de interacción de configuraciones* (CI) en lugar del RHF. Una función de onda de tipo CI es una combinación lineal de determinantes de Slater que incluye, además del determinante HF ( $\Phi^{\text{HF}}$ ), otros ( $\Phi_1, \Phi_2, \dots$ ) en los que se hayan substituido espinorbitales ocupados por virtuales:

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

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 (bloque \$CIDRT iExcit=2 nFzC=6 nD0c=3 nVal=1 \$END). En el fichero de resultados generado aparece la información sobre el cálculo HF seguida de la del cálculo CI (GUGA CI 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). Justifícalo. Inmediatamente después de la energía CI aparecen los coeficientes optimizados de los distintos determinantes en la función de onda CI ( $C_1, C_2, \dots$ ). Cada determinante se identifica mediante los números de ocupación de los tres OMs ocupados de mayor energía del determinante HF y del OM virtual de menor energía (LUMO): 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 LUMO (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...  $5\sigma\alpha$   $6\sigma^*\beta$ ) y 1...  $5\sigma\beta$   $6\sigma^*\alpha$ ). Observa que el determinante disubstituido 2202 tiene un peso (cuadrado de su coeficiente) similar al del determinante HF en la función CI, lo cual indica que un solo determinante describirá muy mal el estado electrónico para esta distancia internuclear:

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

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 (este tipo de cálculo requiere que la ejecución se efectúe en un solo *core*, para lo cual tienes que añadir un ‘1’ al final de la instrucción:

```
rungms HCl_CI.inp 1
```

Comprueba 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  $R = 4$  Å).

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. Observa que el peso de  $\Phi^{\text{HF}}$  en  $\Psi^{\text{CI}}$  es mucho mayor que el peso de cualquier otro determinante:

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

de modo que, para la geometría de equilibrio, el determinante HF proporcionará, por sí solo, una buena descripción del estado electrónico. ¿Por qué disminuye  $D_e$  al pasar del método HF al CI?

#### d) Energía de disociación $D_e$ con método CI y base extendida

Repite los cálculos del apartado c) con una *base extendida* de tipo *doble Z* para los OAs de valencia y mínima para los internos, *con polarización* sobre el Cl (un conjunto de 6 funciones *d* centradas sobre este átomo) y polarización sobre el H (un conjunto de 3 funciones *p* centradas sobre este átomo). En el *argot* químico-cuántico, se la conoce como base 6-31G\*\* o 6-31G(d,p). Para utilizar esta base tendrás que cambiar esta línea del fichero de datos HCl\_CI.inp:

```
$BASIS GBasis=STO nGauss=3 $END
```

por

```
$BASIS GBasis=N31 nGauss=6 ndFunc=1 npFunc=1 $END
```

(ten en cuenta que ha de quedar un espacio en blanco antes del \$).

Al aumentar el tamaño de la base también aumenta el número de orbitales virtuales (el de ocupados es el mismo porque sigue habiendo el mismo número de electrones). Por ello, has de cambiar, en el bloque \$CIDRT, el valor de *nVal* (número de orbitales virtuales) por el que corresponda a la nueva base. Poned también la variable *iExcit*=4 (esta variable indica el número máximo de electrones que permitimos que pasen de los orbitales ocupados a orbitales virtuales para generar nuevas configuraciones).

## Práctica 2. MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

### 2.1 Geometría de equilibrio de la molécula H<sub>2</sub>O. Análisis de sus orbitales moleculares canónicos y localizados

#### a) Fichero de datos

El fichero H2O.inp contiene los datos necesarios para efectuar una optimización geométrica de la molécula H<sub>2</sub>O a nivel HF-LCAO con base mínima STO-3G. Observa como se ha especificado la geometría aproximada de partida:

```
O
H 1 rHO
H 1 rHO 2 aHOH
```

El primer átomo es un O, el segundo un H a distancia rHO ( de 1,0 Å) del primero (el 1), y el tercero un H a la misma distancia del 1 y formando un ángulo aHOH ( de 105,0°) con el 1 y el 2 (ángulo 3-1-2).

#### b) Recuento de orbitales y electrones

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.

#### c) Optimización de la geometría

Abre una terminal, pasa el subdirectorio QFIII/practica2 y ejecuta 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. Para ver directamente los resultados del último cálculo HF puedes buscar la palabra LOCATED utilizando el submenú Cerca... del menú Cerca. ¿Cuántos cálculos HF han sido necesarios para localizar la geometría de equilibrio? Mira la geometría resultante de la optimización (a continuación de THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS) y compárala con la experimental:  $R_{OH} = 0,957 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{HOH} = 104,5^\circ$ . Calcula el porcentaje de error de los valores obtenidos. 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 factores pueden influir en el error del valor calculado?

#### d) Orbitales $\sigma$ y $\pi$

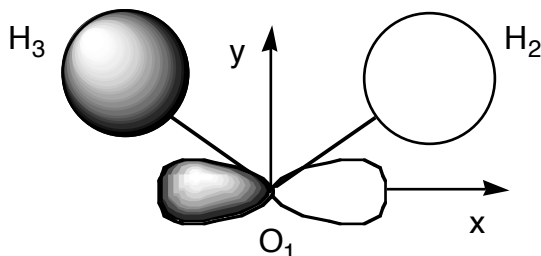
Los orbitales de una molécula *plana* pueden clasificarse como  $\sigma$  o  $\pi$  según sean simétricos o antisimétricos respecto de una reflexión sobre el plano molecular. Clasifica los OAs de la base y, teniendo en cuenta que los OMs  $\sigma/\pi$  han de ser combinaciones lineales de OAs  $\sigma/\pi$ , clasifica también los moleculares.

### e) Orbitales enlazantes y antienlazantes

Para cada OM de la geometría optimizada 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:

$$\phi_3 = 0,61 \chi_{2px}(O) + 0,45 \chi_{1s}(H_2) - 0,45 \chi_{1s}(H_3)$$

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



En general, para representar cada orbital conviene dibujar primero los ejes cartesianos, XYZ, en perspectiva y representar en dichos ejes los átomos de la molécula junto con los enlaces. A continuación se dibujan de forma esquemática los orbitales atómicos cuyos coeficientes sean mayores que 0,1 en valor absoluto, teniendo especial cuidado en orientarlos correctamente respecto a los ejes. No obstante, en algunos casos se obtiene un esquema más claro mediante una representación plana en dos ejes cartesianos, como se ha hecho en la figura anterior.

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*, entre ellos, 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 (puede ocurrir que unos orbitales sean más enlazantes que otros, y que el carácter enlazante o no enlazante de alguno sea discutible). Observa la ordenación energética de los OMs: el más estable es el interno, luego vienen los de valencia enlazantes, después los no enlazantes y, finalmente, los virtuales antienlazantes.

### f) Visualización de resultados

Clica sobre el icono de la aplicación wxMacMolPlt en el cajón QFIII. Clica sobre el menú File y selecciona el submenú Open... En la ventana que aparece haz doble clic sobre QFIII, sobre practica2 y sobre el fichero de resultados H2O.log. Aparecerá un dibujo de la molécula que puede girarse clicando sobre ella y arrastrando el ratón. Puedes cambiar el tipo de representación con los submenús del menú View (Ball and Sticks en el submenú Display Style es el que queda mejor). Para cambiar el tamaño de la molécula hay que mover el ratón hacia arriba o hacia abajo mientras se mantiene pulsada la tecla *Mayúscula*.



Puedes ver cómo ha ido cambiando la geometría de la molécula a lo largo de la optimización usando la barra de scroll que hay abajo a la derecha de la ventana.

Para representar uno de los OMs calculados utiliza el menú Subwindow, el submenú Surfaces, selecciona 3D Orbital. Aparecerá una ventana en la que se podrá elegir el conjunto de orbitales a representar (Select Orbital Set), la calidad del dibujo (Number of Grid Points), el orbital en concreto (Selct Orb:), el valor de la superficie a dibujar (Contour Value:) el tipo de superficie (marcad la opción Wire Frame o bien Solid y Smooth, en este último caso poned también un 30 en Transparency para que se siga viendo la molécula). Por último clics en Update y se efectuará el cálculo del dibujo (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). Para borrar el orbital representado clics en Suprimeix. Representa cada OM y comprueba que la forma de éstos se corresponde con los esquemas que has dibujado en la cuestión anterior.

### g) Orbitales localizados

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 wxMacMolPlt 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 corresponden a 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 elige Localized Orbitals en el apartado de Select Orbital Set: de la ventana de Surfaces y sigue el mismo procedimiento que para los orbitales canónicos. Comprueba que la forma de los OMs localizados enlazantes se corresponde con los esquemas que habías dibujado. Visualiza también los OMs localizados 4 y 5, 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 es aproximadamente tetraédrica y 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 (dos enlaces y dos pares no enlazantes).

Para representar la densidad electrónica total –que es la suma de los cuadrados de los OMs ocupados (canónicos o localizados)– clics sobre el botón Add... y selecciona 3D Total Electron Density. 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.

### h) Optimización con base extendida

Repite la optimización geométrica del H<sub>2</sub>O utilizando la base 6-31G(d,p) que ya has utilizado en el apartado 1.3 d) de la práctica 1. Para utilizar esta base tendrás que cambiar la línea \$BASIS del fichero de datos H2O.inp de la manera indicada en aquel apartado. 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 independientemente de la geometría de partida.

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 la 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.

## 2.2 Barreras de rotación interna

El objetivo de este apartado 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.

Calcularemos la energía potencial  $U$  (a nivel RHF-LCAO con base STO-3G) para distintos ángulos de rotación interna 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. La especificación de la molécula y de su geometría inicial se efectúa del siguiente modo (la primera fila y la primera columna de la tabla se han incluido para facilitar la explicación, pero no aparecen en el fichero):

I	S	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	4	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	7	120.0

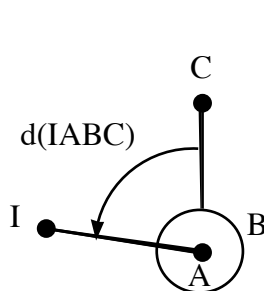


Figura 1

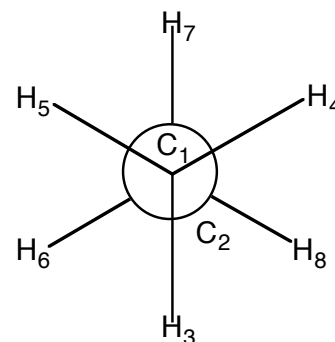


Figura 2

Para mayor claridad, en este caso hemos puesto los valores numéricos de las coordenadas en lugar de las variables que aparecen en el fichero de datos. El primer átomo es un C y el segundo el otro C, separado una distancia de 1,5 Å del primero. El tercero es un H situado a 1,0 Å del primero y formando un ángulo de 100° con éste y el segundo (ángulo 3-1-2). A partir del cuarto átomo la especificación se efectúa del modo siguiente:

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

donde S 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°. *Para especificar la posición de un átomo I sólo se puede hacer referencia a átomos A, B y C que estén por encima del I en la lista.*

### a) Recuento de orbitales y electrones

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) Optimización restringida

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.log y comprueba que los valores anotados en tu libreta (apartado a) son correctos. Abre el fichero de resultados con el programa wxMacMolPlt para visualizar la geometría de la molécula. Conviene mostrar la numeración de los átomos seleccionando con el menú View el submenú Atom Labels. 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 los bloques \$STATPT ... END y \$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) Curvas de energía

Repite la optimización restringida para los siguientes valores del ángulo de rotación interna: 45°, 30°, 15° y 0° (conformación eclipsada), anotando en cada caso los valores obtenidos para  $U$  y  $V_{nuc}$ , la distancia C-C y el ángulo H-C-C. 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. ¿Cómo serían las curvas completas (ángulo diedro desde 0 hasta 360°)? 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) Barrera rotacional del 1,2-difluoroetano

Modifica el fichero C2H6.inp para calcular la variación de  $U$  con la rotación interna del 1,2-difluoroetano. ¿Qué intervalo de ángulos diedros tendrás que recorrer para determinar las barreras de rotación interna de esta molécula? Efectúa los cálculos necesarios para obtener la curva de  $U$  en función del ángulo de rotación interna (basta que aumentes este parámetro de 30° en 30°). Observa que la conformación más estable no es la que tiene los F 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, etc.).

### 2.3 Optimización de la geometría de una conformación del CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

Construye la *Z-matrix* para la molécula CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (metilamina) correspondiente a una conformación en la que uno de los planos H-C-N bisecta el ángulo H-N-H. A partir de uno de los ficheros de datos de los apartados anteriores (el que creas conveniente), genera un nuevo fichero de datos para optimizar la geometría de esta molécula mediante el método RHF con base mínima STO-3G. Como distancias de enlace iniciales puedes utilizar los valores aproximados  $R_{CH} = R_{NH} = 1,0 \text{ \AA}$  y  $R_{CN} = 1,4 \text{ \AA}$ . Para los ángulos haz estimaciones razonables. Optimiza la geometría de la conformación y compara los parámetros geométricos resultantes con las estimaciones de las que has partido.

### 2.4 Barrera de inversión del NH<sub>3</sub> (ejercicio adicional optativo)

Crea un fichero de datos con nombre NH3.inp para calcular la barrera de energía potencial  $U$  asociada al movimiento de inversión del amoníaco. Para especificar la geometría inicial de la molécula de una manera que permita modificarla fácilmente para seguir el movimiento de inversión, conviene incluir en la lista de átomos –la *Z-matrix*– un primer “átomo” con símbolo X que el programa no considerará como un átomo real, sino como un punto de referencia –un *dummy*– para definir la geometría molecular. A partir de la información de la *Z-matrix* el programa calcula las coordenadas cartesianas de cada núcleo y se prescinde del *dummy* para el

resto de los cálculos. Para que el fichero de datos sea más sencillo fija en 1.0 Å la distancia N-H y no optimices la geometría en cada punto de la curva. Representa la energía  $U$  frente a la coordenada de inversión que hayas elegido y calcula la altura de la barrera de energía potencial.

### Práctica 3. MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

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 matriz de derivadas segundas (*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 necesaria para el estudio del movimiento nuclear y para la obtención de espectros vibracionales teóricos.

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 los núcleos en cada modo normal, así como la frecuencia de las mismas, debe calcularse la matriz hessiana  $\mathbf{U}$

( $U_{kl} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_k \partial q_l} \right)_e$ ) de la energía  $U$  expresada en función de las coordenadas de desplazamiento

cartesianas ponderadas:  $q_1 = (X_1 - X_{1e})\sqrt{m_1}$ , ...,  $q_{3N} = (Z_N - Z_{Ne})\sqrt{m_N}$ . 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  $i$  ( $L_{1i}, \dots, L_{3Ni}$ ) determinan las amplitudes relativas de la oscilación de las coordenadas  $q_1, \dots, q_{3N}$  en el modo normal  $i$ , lo cual permite obtener inmediatamente los desplazamientos máximos relativos de cada coordenada nuclear en dicho modo normal<sup>1</sup>:

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

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

Cada elemento diagonal  $\lambda_i$  de la matriz  $\Lambda$  (cada valor propio de  $\mathbf{U}$ ) determina la frecuencia de

un modo normal: 
$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$$

---

<sup>1</sup> En las expresiones siguientes se ha omitido una constante multiplicativa con unidades de  $\text{LM}^{1/2}$  que determina la amplitud de la oscilación. Como estamos interesados en las amplitudes relativas de los distintos núcleos en cada modo normal podemos asignar el valor arbitrario 1 a dicha constante.

### a) Modos normales del H<sub>2</sub>O (método HF)

El fichero H2O\_HF.inp contiene los datos para determinar los modos normales de la molécula H<sub>2</sub>O a nivel Hartree-Fock con la base utilizada en el apartado h) de la práctica 2.1: 6-31G(d). 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 el cálculo de modos normales debe ponerse la geometría optimizada. El fichero H2O\_HF.inp contiene ya la geometría optimizada, de modo que no hace falta que efectúes la optimización previa. La opción RUNtyp=hessian (primera línea del fichero) indica a GAMESS que ha de calcular la hessianana de  $U$  y diagonalizarla. Ejecuta el GAMESS con esos datos. En el fichero de resultados H2O\_HF.log 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 ( $L_{1i} / \sqrt{m_1}$ , etc.) 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 cm<sup>-1</sup>) 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 cm<sup>-1</sup> (o incluso mayores). Los  $3N-6$  modos restantes son los de vibración, que tienen frecuencias claramente positivas e implican deformación de la molécula.

Dibuja la molécula sobre unos ejes cartesianos indicando la numeración de cada átomo y representa aquellos modos normales mediante vectores que partan de cada núcleo con componentes iguales a las coordenadas de desplazamiento cartesianas obtenidas a partir de los coeficientes de la matriz  $\mathbf{L}$  ( $X_1 - X_{1e} = L_{1i} / \sqrt{m_1}$ , etc.) *redondeadas a dos cifras decimales*. Ten en cuenta que las flechas indican la dirección *inicial* del movimiento. En general, para que la representación quede con la suficiente claridad es importante seguir los siguientes pasos: dibujar los ejes cartesianos, XYZ, en perspectiva; representar en dichos ejes los átomos de la molécula y los enlaces; dibujar los vectores de desplazamiento teniendo especial cuidado en dibujar correctamente su orientación respecto a los ejes y en que sus módulos mantengan aproximadamente sus proporciones relativas.

Para comprobar que las representaciones que has efectuado son correctas, abre el fichero de resultados con el programa wxMacMolPlt y selecciona en el menú Subwindow la opción Frequencies. Selecciona y visualiza un modo normal de vibración clicando sobre una de las 3 últimas frecuencias. Para ver el modo normal en movimiento, selecciona la opción Animate Mode del menú View de la ventana principal. La amplitud de las oscilaciones se representa muy aumentada para que se aprecie bien el tipo de movimiento. Visualiza los demás modos (ten en cuenta que la animación está pensada para las vibraciones, y las oscilaciones que se muestran para los modos traslacionales y rotacionales son ficticias). En el caso de las traslaciones existe un

error en la representación que hace que el desplazamiento del O aparezca mayor que los de los Hs, cuando deberían ser todos iguales.

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) Modos normales del H<sub>2</sub>O (método MP2)

Compara las frecuencias vibracionales calculadas en la cuestión anterior con los valores experimentales: 1648,5 (flexión), 3832,2 (tensión simétrica) y 3942,5 (tensión asimétrica). Observarás discrepancias del orden de centenares de cm<sup>-1</sup>, debidas esencialmente a las aproximaciones inherentes al método HF, a la incompletitud de la base, a imprecisiones en la optimización de la geometría y en el cálculo de la hessiana (si se utilizan algoritmos de tipo numérico) y a desviaciones respecto del modelo de oscilador utilizado para obtener los valores experimentales. Los errores en la geometría y en la hessiana se pueden minimizar dando valores más pequeños a los parámetros que determinan la convergencia numérica. El error inherente al método HF se puede disminuir mediante un cálculo de tipo perturbacional conocido como Möller-Plesset. Se basa en que la función de onda HF es propia de la suma de operadores de Fock, que designaremos  $\hat{H}^{HF}$ :

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

donde  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  es la suma del operador energía cinética de un electrón y el de atracción con los núcleos y  $\hat{v}_{re}(\vec{w}_i)$  es el operador que representa la repulsión promedio entre un electrón y los demás en el método HF;  $\vec{r}_i$  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  $\hat{H}^{HF}$ :

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

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 el primera bloque del fichero de datos (entre \$CONTRL y \$END). El fichero de datos H2O\_MP2.inp incluye esta opción; además, en el mismo cálculo se lleva a cabo la optimización de la geometría a nivel MP2 y el cálculo de los modos normales de vibración. Ejecuta GAMESS con estos datos y comprueba que los errores en las frecuencias resultantes son del orden de las decenas de cm<sup>-1</sup>. Observa que, una vez finalizada la optimización de la geometría se efectúan nuevos cálculos HF+MP2; esto es debido a que el cálculo de las derivadas segundas de  $U$  se efectúa de forma numérica.



### c) Modos normales del H<sub>2</sub>O (método DFT)

Otro método sencillo que incluye correlación electrónica se basa en la *teoría del funcional de la densidad* (DFT) que se fundamenta en dos teoremas, enunciados por P. Hohenberg y W. Khon en 1964: el hamiltoniano de un sistema polielectrónico está determinado por la densidad monoeléctrica de su estado fundamental y la energía de éste cumple una condición de mínimo respecto de densidades monoeléctricas de “prueba”, similar a la del teorema variacional respecto de funciones de onda de prueba. A partir de estos teoremas, Khon y Sham establecieron unas ecuaciones análogas a las del método HF en las que el potencial efectivo  $\hat{v}_{re}(\vec{w}_i)$  se substituye por un potencial que incluye, además de la repulsión electrónica, efectos de intercambio y de correlación electrónica. Los resultados presentan el mismo aspecto que los de los cálculos HF. El potencial efectivo no se conoce de manera exacta, y dependiendo de la aproximación elegida diremos que hemos utilizado un “funcional” u otro. En esta práctica usaremos el conocido como B3LYP.

Para hacer un cálculo DFT-KS-B3LYP basta cambiar en el fichero H2O\_MP2.inp la opción MPlevl=2 por DFTtyp=B3LYP y guardar el fichero modificado con el nombre H2O\_DFT.inp. Ejecuta el GAMESS con estos datos y comprueba que los errores en las frecuencias resultantes son del orden de las decenas de cm<sup>-1</sup>.

### d) Modos normales del CO<sub>2</sub> (método HF)

El fichero CO2\_HF.inp contiene los datos necesarios para calcular los modos normales del CO<sub>2</sub> a nivel HF/6-31G (la misma base que en el caso del H<sub>2</sub>O pero sin funciones de polarización), con la geometría optimizada a este mismo nivel. Observa que ésta se ha especificado en coordenadas cartesianas (Coord=cart). 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 programa wxMacMolPlt. 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?

### e) Energía de disociación $D_0$ del HCl

Como complemento del apartado 1.3 d) calcula la energía de disociación  $D_0$  de la molécula HCl mediante el método CI a partir del valor que obtuviste para  $D_e$ . Para calcular la frecuencia vibracional de la molécula has de incluir la línea

```
$STATPT Hess=Calc HssEnd=.T. $END
```

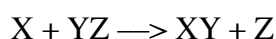
al final del fichero de datos HCl\_CI.inp (ten en cuenta que hay que dejar un espacio en blanco antes del \$) y ejecutar el cálculo con un solo core (rungms HCl\_CI.inp 1).

## Práctica 4. CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN

El objetivo de esta práctica es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para distintos estadios de una reacción química entre dos moléculas, 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. También calcularemos la constante de equilibrio termodinámica y la constante de velocidad de cada semirreacción usando las ecuaciones que nos ofrece la Termodinámica Estadística.

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 distancia 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, la función  $U$  tendrá un único máximo sobre la coordenada de reacción, que corresponderá a un “punto de silla” de la hypersuperficie  $U$  conocido 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. 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* 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).

En esta práctica obtendrás el perfil energético de una reacción  $S_N2$  (substitución nucleófila de orden 2):

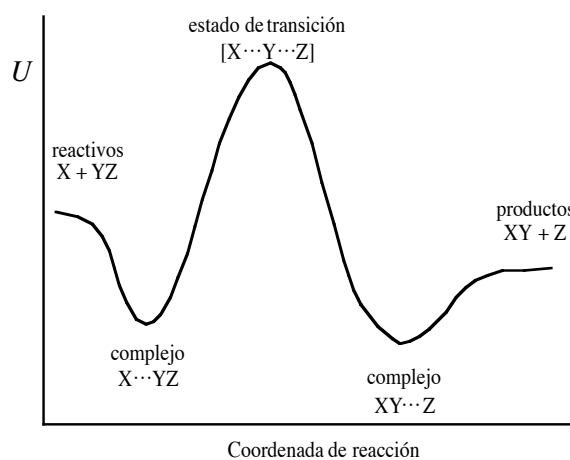
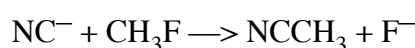


Figura 3

en fase gaseosa. Para ello, efectuarás varios cálculos RHF-MP2-LCAO con la base 6-31+G(d), de tipo doble Z de valencia con funciones de polarización (d) y *difusas*<sup>2</sup> (+) para la supermolécula (NCCH<sub>3</sub>F)<sup>-</sup> a diferentes geometrías: partiendo de una próxima a la de equilibrio de las moléculas CH<sub>3</sub>F y NC<sup>-</sup> con una distancia grande entre ambas (valle de reactivos), irás disminuyendo esta distancia en cálculos sucesivos hasta alcanzar una geometría próxima a la de equilibrio de la molécula NCCH<sub>3</sub>. Para cada valor de aquella distancia deberán optimizarse las demás coordenadas internas de la supermolécula. Este tipo de cálculos tardarán más que los que habéis hecho hasta el momento, debido al mayor tamaño del sistema, a la utilización del método MP2 con una base mayor, y a que se efectuará un cálculo adicional de magnitudes termodinámicas que requiere obtener previamente las frecuencias de los modos normales de vibración.

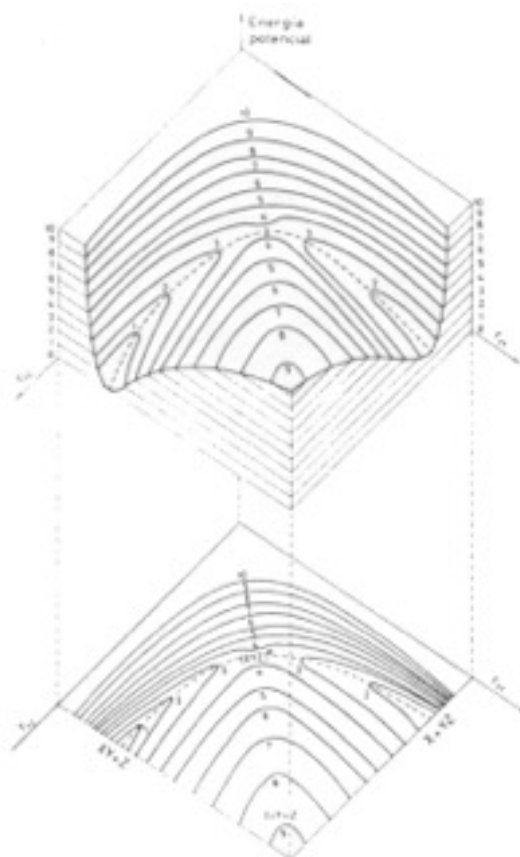


Figura 4

#### a) Entalpía y energía de Gibbs de la reacción.

##### Constante de equilibrio

Empezaremos determinando el cambio energético que acompaña a la reacción a partir de cálculos independientes de las energías de cada reactivo y cada producto. Antes de efectuar estos cálculos, escribe, para cada especie reaccionante, el número de electrones y el número de OMs ocupados. Los datos para optimizar las geometrías de cada reactivo y cada producto se encuentran en los ficheros de datos siguientes:

CN-.inp	para el anión NC <sup>-</sup>
FCH3.inp	para la molécula CH <sub>3</sub> F
F-.inp	para el anión F <sup>-</sup> (en este caso no hay optimización)
CH3CN.inp	para la molécula NCCH <sub>3</sub>

Observa la especificación de la carga negativa en los aniones. La opción HssEnd=.T. en la línea que empieza por \$STATPT hará que se calculen los modos normales y las propiedades termodinámicas una vez optimizada la geometría. En la especificación de la geometría del NCCH<sub>3</sub> aparece una línea de más con símbolo atómico “X” que corresponde a un punto de referencia en el espacio (un *dummy*) que se incluye para completar la especificación de la

<sup>2</sup> Las funciones difusas tienen la misma expresión matemática que las de valencia pero con parámetros exponenciales más pequeños, lo cual hace que decrezcan más despacio con la distancia al núcleo. Son necesarias para obtener una buena descripción de especies aniónicas y de interacciones intermoleculares.

geometría molecular, ya que si el átomo I es colineal con el A y el B, no se puede definir su ángulo diedro. Dibuja esta molécula indicando la numeración de los átomos.

Ejecuta el GAMESS con cada uno de los ficheros de datos indicados. Como los ficheros de resultados son muy largos es mejor que los abras con el visualizador wxMacMolPlt para localizar con facilidad los datos que necesitas (asegúrate de que haya terminado el cálculo antes de visualizar los resultados). Anota, con todos los decimales que aparecen, los valores de la energía MP2 correspondientes a las geometrías optimizadas de cada molécula (abajo a la izquierda de la ventana del programa) y la del  $F^-$ . Suma las energías de los reactivos, por un lado, y las de los productos, por otro, las cuales determinarán las asíntotas del perfil energético de la reacción.

Al final de cada fichero de resultados, a continuación del título THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K, aparece una tabla con información sobre propiedades termodinámicas a 25°C y 1013,25 hPa. Las columnas segunda y tercera de la tabla contienen los valores que hay que sumar a la energía *molecular*  $U_e$  resultante del cálculo *ab initio* (HF+MP2) para obtener la entalpía *molar* (H) y la energía de Gibbs *molar* (G), respectivamente (también aparecen datos para obtener la energía interna molar (E), así como las capacidades caloríficas molares,  $C_V$  y  $C_P$ , y la entropía molar (S)). Teniendo en cuenta que un hartree equivale a 2625,5 kJ/mol convierte a estas unidades el valor de  $U_e$  de cada especie reaccionante (tendrás que coger, como mínimo, 4 decimales en cada valor de  $U_e$  en hartrees para evitar introducir errores  $\geq 0,5$  al pasar a kJ/mol) y calcula su entalpía molar y su energía de Gibbs molar.

Calcula la entalpía total de los reactivos y la de los productos e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Calcula la energía de Gibbs de la reacción y determina la constante termodinámica de equilibrio a 298,15 K utilizando la expresión:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Deberías obtener un valor de unos  $-21,7$  kJ/mol para  $\Delta G^0$  y una  $K_{eq}$  del orden de 6000.

### b) Perfil energético de la reacción

Para obtener un esbozo del perfil energético de la reacción efectuarás nueve optimizaciones restringidas de la supermolécula  $(NCCH_3F)^-$  fijando la distancia C-C en sucesivos valores decrecientes de 0,25 en 0,25 Å. Empieza con una distancia de 3,5 Å (a la que aún no se ha formado el enlace C-C) y termina con 1,5 Å (valor próximo a la distancia C-C en la molécula  $NCCH_3$ ). El fichero FCH3CN-.inp tiene los datos necesarios, a falta de substituir el doble interrogante ?? por el valor que quieras dar a la distancia C-C. Para cada cálculo abre el fichero de resultados con el wxMacMolPlt y anota, además de la distancia C-C, la energía HF+MP2 correspondiente a la geometría optimizada (con 4 decimales), la distancia C-F (con 3 decimales) y uno de los ángulos FCH (con un decimal). Para ver los valores de dichas coordenadas haz que el programa identifique los átomos (View  $\rightarrow$  Atom Labels  $\rightarrow$  Symbols and Numbers) y selecciona Subwindow  $\rightarrow$  Z-Matrix Calculator. Representa las energías HF+MP2 obtenidas para cada distancia C-C en función de la diferencia "distancia C-C – distancia C-F". Incluye también en la gráfica 2 puntos extremos para representar la energía de los reactivos y la de los productos calculadas en la cuestión a) (aunque las distancias C-C de los reactivos y C-F de los

productos deberían ser infinitas, puedes asignarles un valor de 5 Å para poder incluirlas en la gráfica). La representación que obtendrás es la proyección del perfil energético de la reacción sobre un plano vertical que corta al horizontal por la recta punteada de la figura 4. Analiza e interpreta los cambios energéticos y geométricos que acompañan a la reacción.

### c) Estado de transición

El máximo que presenta el perfil de la reacción corresponde al estado de transición, que es un punto de silla (*saddle point*) de la función  $U$ . Aunque éste no es un extremo (máximo o mínimo) es un punto estacionario y, por lo tanto, de gradiente ( $\nabla U$ ) nulo. Para precisar mejor la geometría de la supermolécula en este punto debe minimizarse la norma del vector  $\nabla U$  partiendo de una geometría lo más próxima posible a del punto buscado. Para llevar a cabo esta minimización debe ponerse `RUNtyp=sadPoint` en la primera línea del fichero de datos `FCH3CN-.inp`, asignar a las distancias C-C y C-F los valores que corresponden al punto más elevado del perfil (2.00 y 2.15 Å respectivamente), quitar `iFreez(1)=10` y poner `Hess=Calc` `HssEnd=.T.` 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 la energía de Gibbs correspondiente al punto de silla (`SADDLE POINT LOCATED`) y las distancias C-C y C-F. Comprueba que los valores de estas distancias reflejan la formación de un enlace C-C simultánea con la ruptura del enlace C-F. Añade este punto a la gráfica del perfil de reacción.

En un estado de transición la función  $U$  es mínima respecto de todas las coordenadas normales excepto la de reacción y, en consecuencia, su matriz hessiana tendrá todos sus valores propios  $\lambda_i$  positivos salvo uno que será negativo. El modo normal correspondiente no representa una vibración, ya que la energía disminuye al deformar la supermolécula de acuerdo con dicho movimiento, y ésta evolucionará hacia los reactivos o hacia los productos. El programa GAMESS no nos muestra los valores propios de la hessiana, sino sus raíces cuadradas divididas por  $2\pi$ , que representan frecuencias vibracionales cuando el valor propio es positivo:

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad \text{con} \quad \lambda_i = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial Q_i^2} \right)_e$$

Para un valor propio negativo la correspondiente  $v_i$  tomará un valor imaginario, lo cual se indica en el fichero de resultados mediante una 'I' a continuación de su valor numérico. Aunque esta  $v_i$  no representa una frecuencia propiamente dicha, es costumbre referirse a ella como "frecuencia imaginaria".

Mira el análisis de los modos normales que hay al final del cálculo del estado de transición. El primer modo es el de frecuencia imaginaria. Visualízalo mediante el `wxMacMolPlt`. Como en el caso de las traslaciones y las rotaciones, la opción `Animate Mode` del menú `View` representa dicho modo como una vibración, aunque, en realidad, no existe fuerza recuperadora que produzca tales oscilaciones. Los 6 modos siguientes representan las traslaciones y las rotaciones, y los demás corresponden a vibraciones propiamente dichas.

Es importante comprobar que hay una única frecuencia imaginaria para tener la seguridad de que la estructura hallada corresponde a un estado de transición.

#### d) Energía de Gibbs de activación. Constantes de velocidad

A partir de las energías de Gibbs del estado de transición, de los reactivos separados y de los productos separados, calcula las energías de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa a 298,15 K y 1013,25 hPa utilizando la ecuación de Eyring (teoría del estado de transición):

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^0} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $c^0$  es una concentración de referencia que puede tomarse igual a 1 mol/l. Deberías obtener  $\Delta G^\ddagger \approx 83,64$  kJ/mol y  $k(298,15 \text{ K}) \sim 0,014 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ .

Calcula  $\Delta S^\ddagger$  para la reacción directa y justifica su signo. Sabiendo que un cambio de energía de Gibbs puede expresarse como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , indica si el término entrópico favorece o desfavorece la velocidad de la reacción directa.

#### e) Complejos de reactivos y de productos

El perfil obtenido en b) pone de manifiesto que, al acercarse el anión  $\text{NC}^-$  a la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ , ambos reactivos forman un complejo estabilizado por interacciones de tipo ion-dipolo principalmente, ya que la función  $U$  presenta un mínimo a una distancia C-C grande comparada con los valores típicos del enlace C-C. Optimiza la geometría de este mínimo partiendo de una distancia C-C próxima al mínimo (por ejemplo, 3,0 Å) y una distancia C-F próxima a la de equilibrio (por ejemplo 1,4 Å). En el fichero de datos `FCH3CN-.inp` tendrás que eliminar la indicación `iFreez(1)=10` de la línea que comienza por `$STATPT`, para que se optimice también la distancia C-C, y añadir en esa misma línea la opción `HssEnd=.T.` para que se calculen los modos normales y las magnitudes termodinámicas al final de la optimización (este cálculo durará más que los anteriores). Observa que la geometría de cada reactivo en el complejo es muy parecida a la de las moléculas aisladas, como corresponde a un complejo estabilizado por fuerzas intermoleculares.

Los productos también forman un complejo de este tipo. Compruébalo optimizando la geometría de la supermolécula a partir de una distancia C-C de 1,4 Å y una distancia C-F de 3,0 Å.

#### f) Comprobación del carácter de mínimo de los complejos

Los algoritmos de optimización geométrica pueden conducir a puntos estacionarios de  $U$  que no sean mínimos; por ejemplo, puntos de silla o máximos respecto de algunas coordenadas. En tal caso, la matriz hessiana de  $U$  tendría uno o más valores propios negativos.

Mira si las geometrías obtenidas en el apartado anterior para los complejos de reactivos y de productos corresponden a verdaderos mínimos. Verás que el complejo de productos tiene 2 modos de frecuencia imaginaria, que deforman la geometría colineal CCF acercando el F a alguno de los Hs. Para encontrar el verdadero mínimo tendrás que distorsionar la geometría inicial desplazando el F hacia aquel H y repetir la optimización. Puedes hacerlo mediante el `wxMacMolPlt: Builder -> Show Toolbar -> Select -> Clic en el F -> Edit -> Arrastrar el F hacia uno de los H -> Subwindow -> Input Builder -> Write File` (pon un nombre con extensión `.inp`). Añade la opción `HssEnd=.T.` al fichero de datos (en el bloque `$STATPT`) y

ejecútalo. Representa la geometría del verdadero mínimo y justifica el cambio geométrico que se ha producido (ten en cuenta que la distancia de un enlace covalente F-H es algo inferior a 1 Å).

Añade a la gráfica del perfil de reacción los puntos correspondientes a los complejos de reactivos y de productos. A partir de las energías de éstos y de los resultados de la cuestión a) calcula la energía de Gibbs de estabilización de cada complejos (energía del complejo – suma de las energías de los reactivos o de los productos) a 298,15 K.

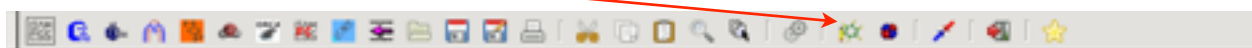
## Práctica 5. UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA GABEDIT

El objetivo de esta práctica es aprender a utilizar la aplicación GABEDIT, herramienta gráfica más compleja pero más versátil que el wxMacMolPlt, que permite generar ficheros de datos, ejecutar cálculos y visualizar resultados de la aplicación GAMESS y de otros programas de cálculo químico-cuántico. Seguiremos dos ejemplos guiados propuestos por el autor del programa, Abdulrahman Allouche, en el apartado *tutorials* de la página web de documentación del GABEDIT (<http://sites.google.com/site/allouchear/Home/gabedit/documentations>). Puedes explorar otras opciones de esta aplicación dejando un segundo el puntero sobre sus iconos para que aparezca una breve explicación de su función.

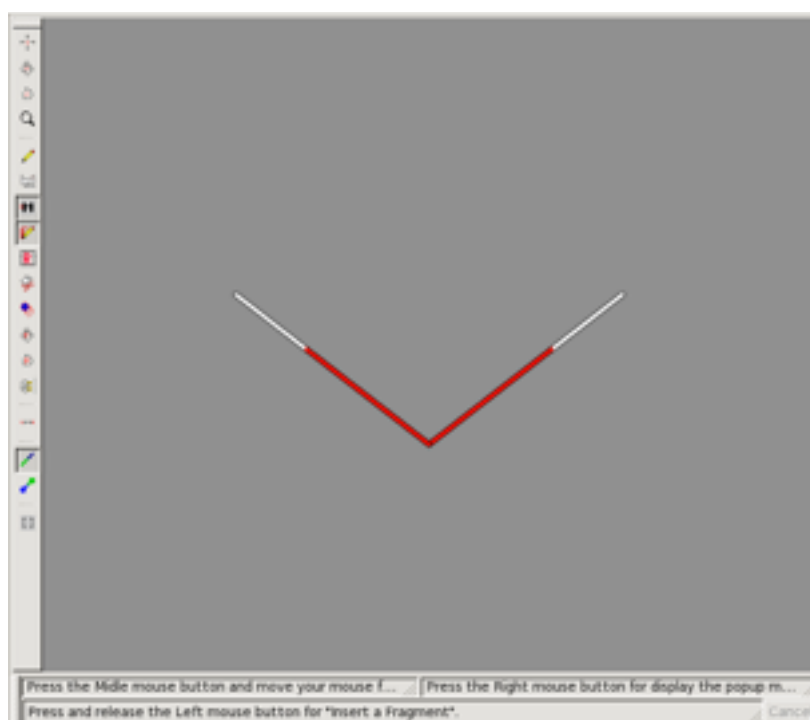
### 5.1 Geometry and orbitals of the H<sub>2</sub>O molecule

#### a) Building the molecule

1. Click on Draw Geometry icon.



2. On Drawing (grey) area click with right button of mouse, select Add/Add a fragment -> Miscellaneous -> Water, and click again into the grey area. You have successfully built the desired structure :



#### b) Optimizing the geometry with HF calculations

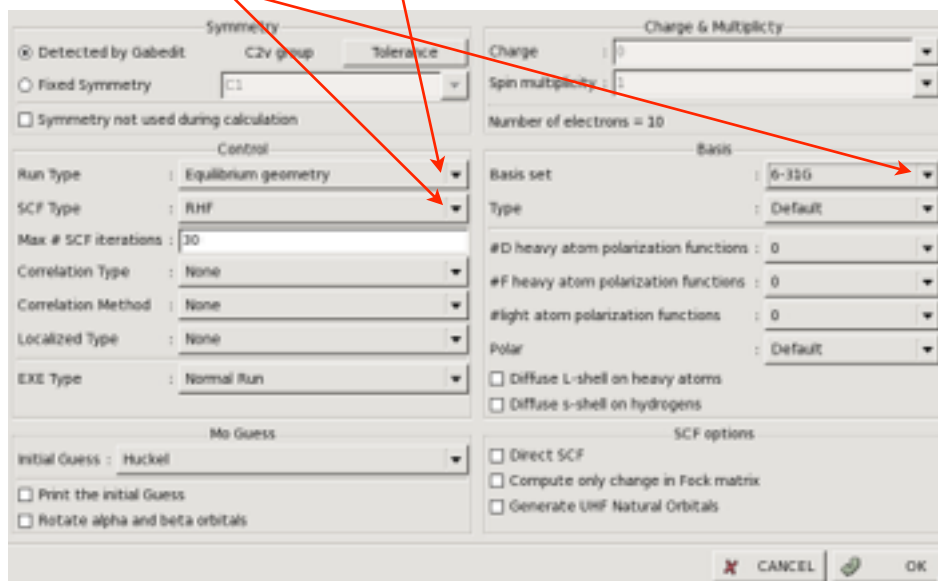
1. Close the Draw Geometry window.

2. Click on New Games input file.

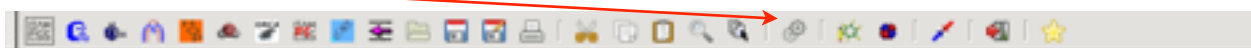




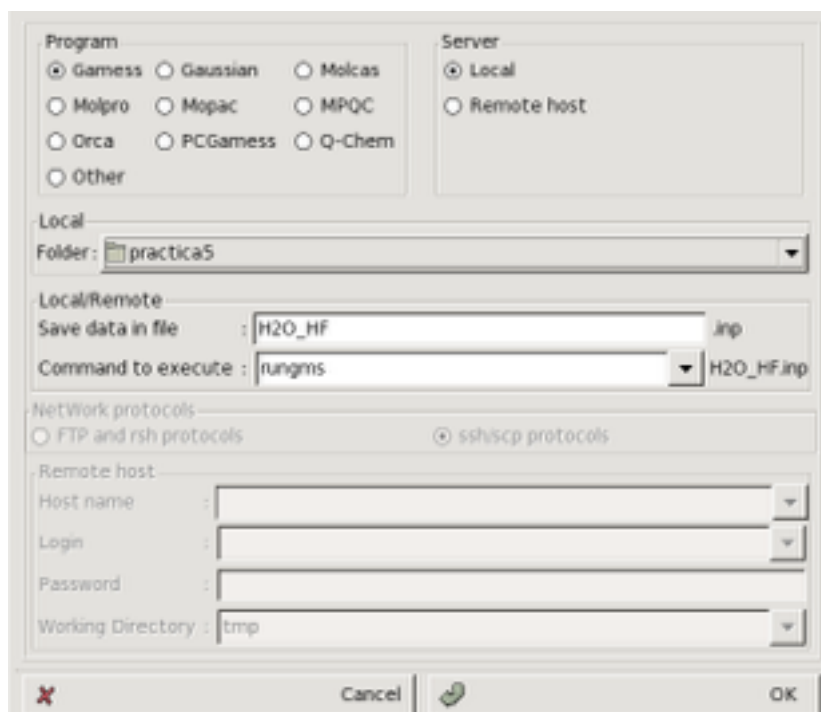
3. Select Equilibrium geometry for Run Type (geometry optimization)
4. Select RHF Method
5. Select 6-31G Basis set



6. Click to OK button.
7. Click to Run icon.

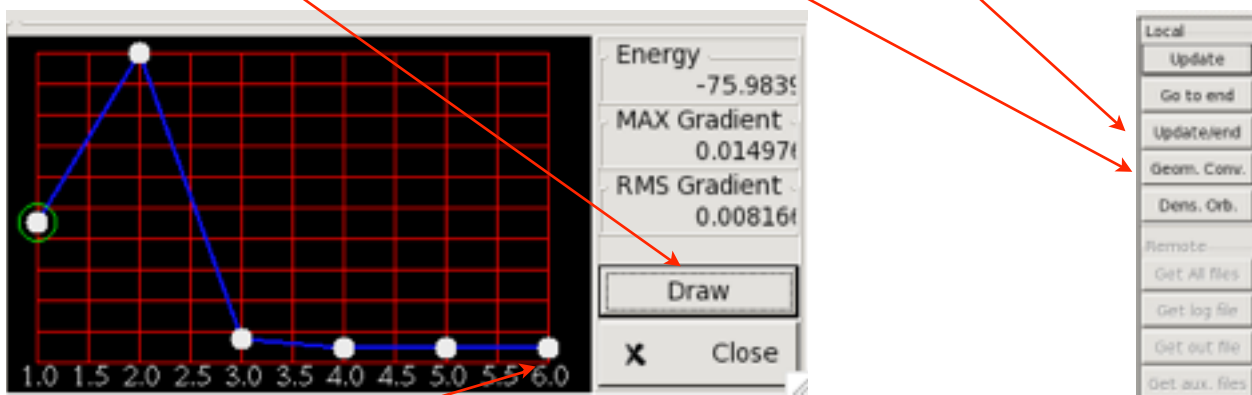


8. Select your folder

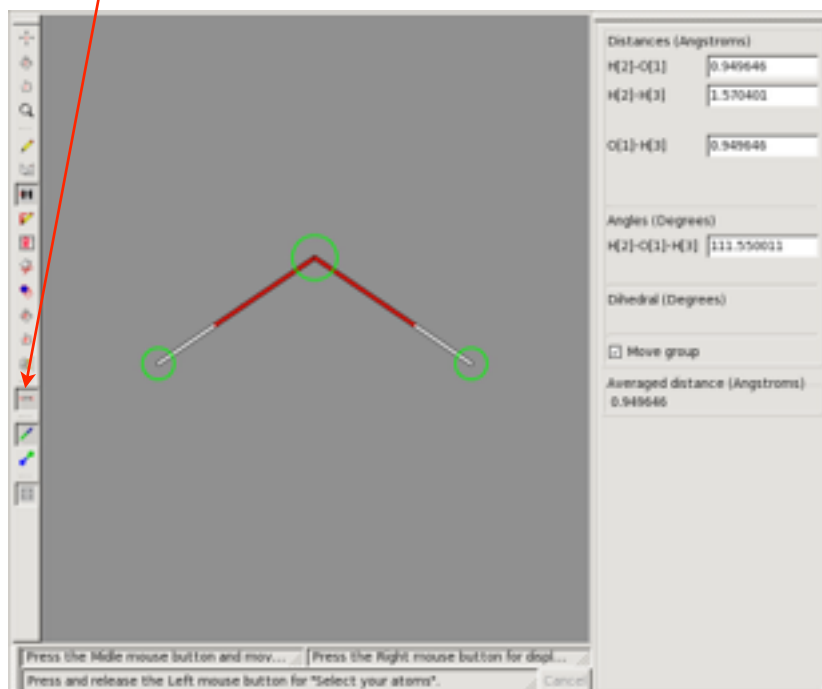


9. At "Save data file" in text zone, type H2O\_HF
10. Click to OK button.
11. Gamess starts at background job.

12. Select H2O\_HF.log notebook at the top of the the main window.
13. Click to Update/End for reloading the output file of Games.
14. When the job completes click to Geom. Conv.
15. Click to Draw



16. See intermediate geometries by clicking on the points of the energy curve. Select the last point.
17. Click on the Draw Geometry area with right button and select Label/Numbers.
18. Click to Measure icon and select the H, O and H atoms to see the values of the internal coordinates.

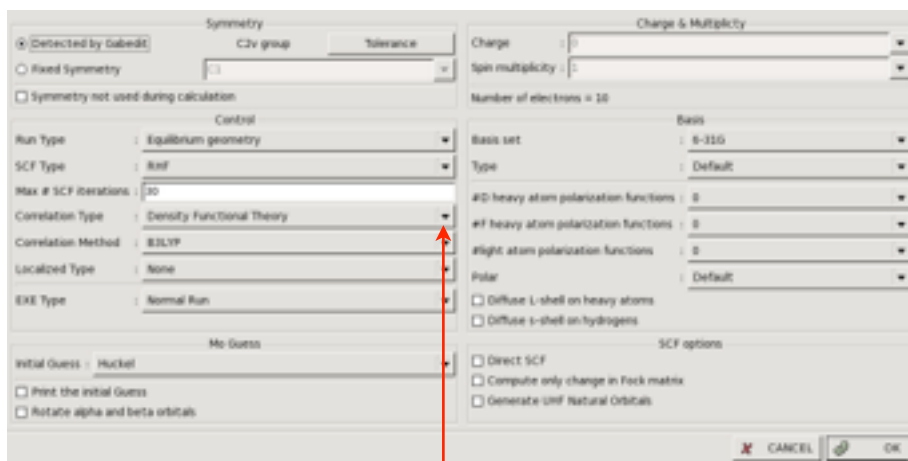


### c) Optimizing the geometry with DFT-B3LYP calculations

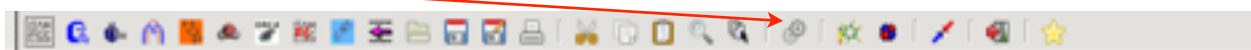
1. Close Geometry Windows.
2. Click on New Games input file



3. Select Equilibrium geometry for Run Type



4. Select Density Functional Theory for Correlation type.
5. Select 6-31G for Basis set.
6. Click to OK button.
7. Click to Run icon.



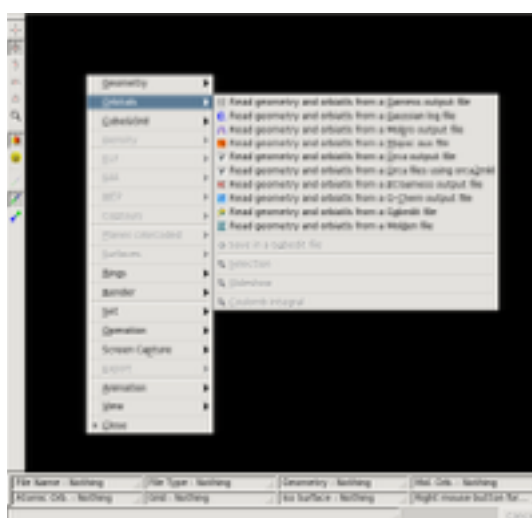
8. At Save data in file type H2O\_B3LYP
9. Click to OK button.
10. Gamess starts at background job.
11. Select H2O\_B3LYP.log notebook.
12. Click to Update/End for reload the output file of Gamess.
13. When the job completes click to Geom. Conv.
14. Click to Draw.

#### d) Viewing of the orbitals and the electronic density

1. Close Geometry Windows.
2. Click to Display Geometry/Orbitals/Density/Vibration icon.



3. Right click on the black window and to Orbitals / Read geometry and orbitals from a Gamess output file and select the output file H2O\_B3LYP.log.



4. Click to OK Button (the HOMO orbital is selected)

Alpha Orbitals		Beta Orbitals				
Nr	Energy	Occ.	Sym.	Atom	Type	Coeff.
1	-19.130000	1.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
2	-1.002900	1.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
3	-0.525900	1.000000	B1	O[1]	Px	+0.000000
4	-0.345100	1.000000	A1	O[1]	Py	+0.645888
5	-0.238100	1.000000	B2	O[1]	Pz	+0.000000
6	0.055800	0.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
7	0.145400	0.000000	B1	O[1]	Px	+0.000000
8	0.825200	0.000000	B1	O[1]	Py	+0.585385
9	0.854300	0.000000	A1	O[1]	Pz	+0.000000
10	0.893900	0.000000	B2	H[2]	S	+0.000000
11	0.948100	0.000000	A1	H[2]	S	+0.000000
12	1.074500	0.000000	B1	H[2]	S	+0.000000
13	1.412100	0.000000	A1	H[3]	S	+0.000000

Filter : 0.0

Close Cut MO Coef. DOS Alpha DOS Beta DOS All OK

5. Click OK, set X Min to -4 and 'Number of points' to 60 and click to OK button

Box & Grid						
	Vx	Vy	Vz	Minimum	Maximum	Number of points
First direction	1.0	0.0	0.0	-2.990006	2.990006	60
Second direction	0.0	1.0	0.0	-2.990006	2.990006	60
Third direction	0.0	0.0	1.0	-2.990006	2.990006	60

Cancel OK

Iso-Value	
Min	: -0.703578
Max	: 0.703578
Value	: 0.1

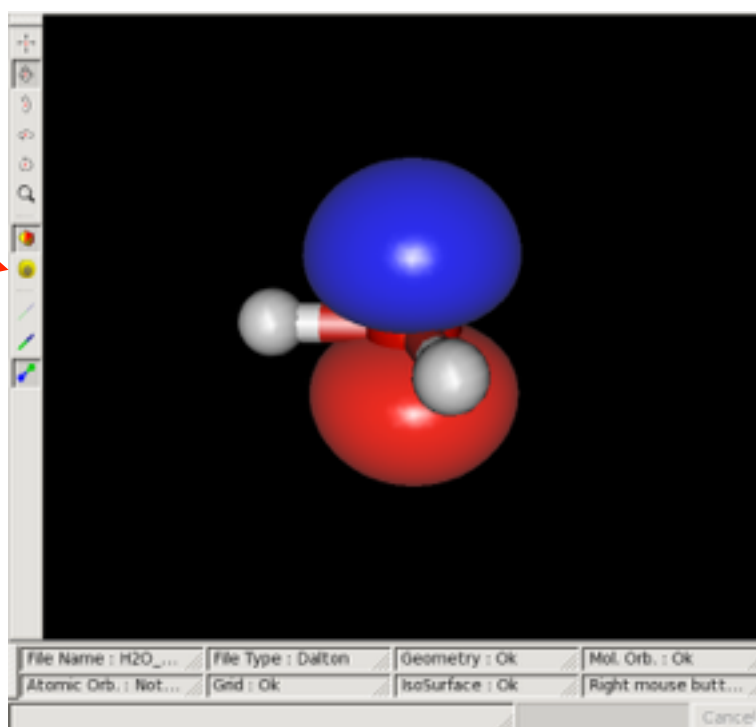
Cancel OK

6. Set Iso value to 0.1 and click to OK.

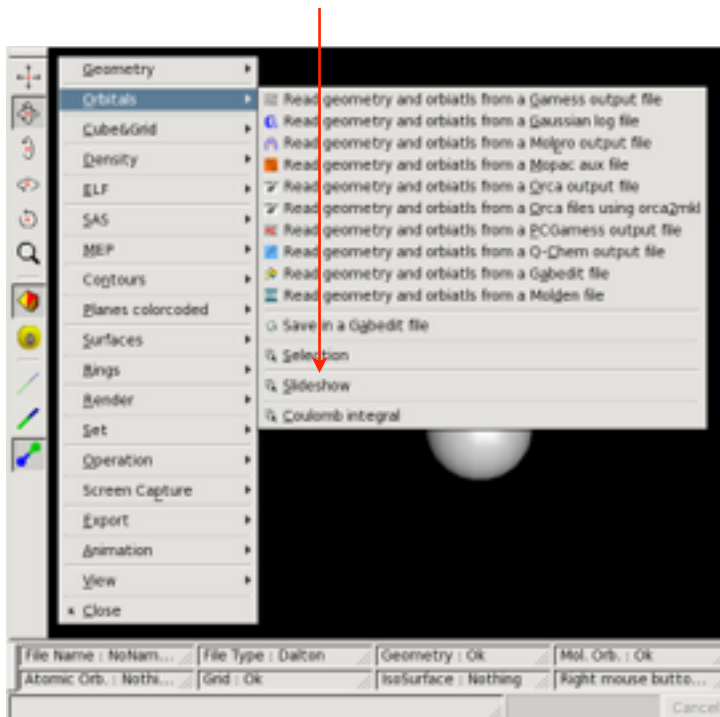
7. Click to "O" (Optimal Camera) button

You can easily change the display type by right clicking on the window and selecting the type of rendering: Render/Geometry and/or Render/Surface, etc.

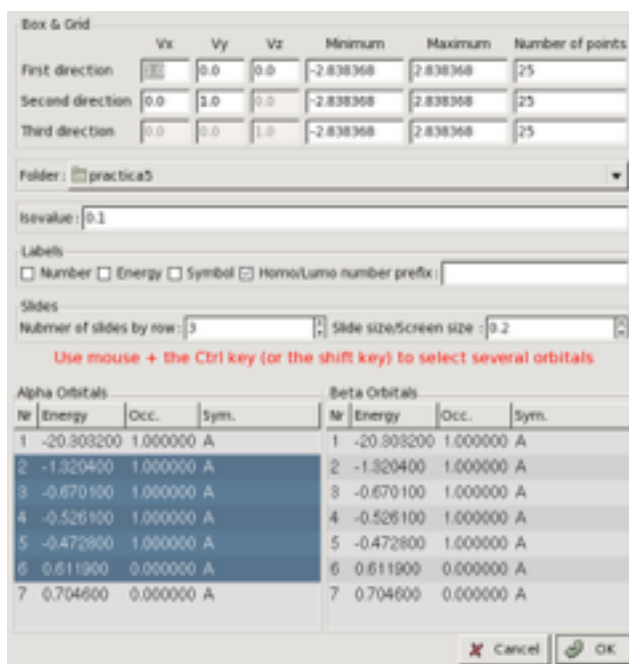
8. Right click on the window and select Surfaces/delete all, then Density/Electronic. Click to OK button and choose 0.1 for the isovalue.



9. Right click and select Orbitals/Slideshow.

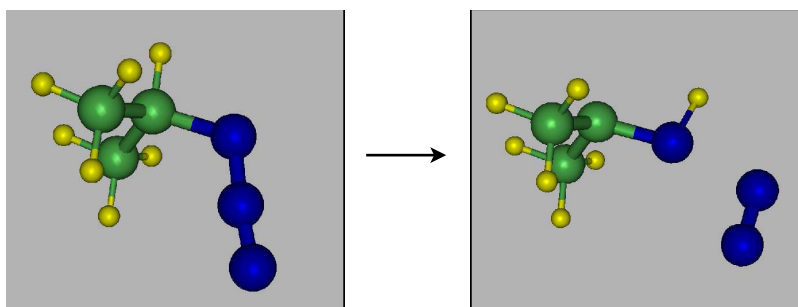


10. Select several orbitals and click to OK.

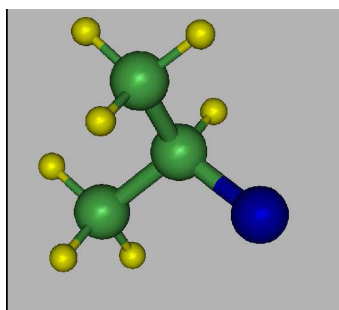


## 5.2 Modeling an elimination/migration reaction

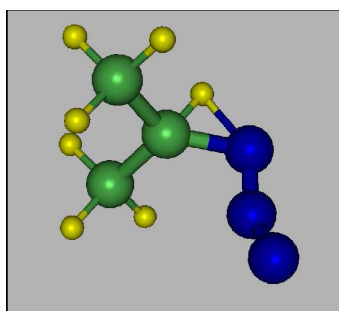
We are interested in studying the mechanism for the process of N<sub>2</sub> elimination and hydrogen migration in isopropylazide:



The question is whether the reaction occurs via a nitrene intermediate:



or if the elimination and migration are concerted, going through a transition structure such as:



The reaction is exothermic at all considered levels of theory. However, the B3LYP/6-31G(d) model predicts the process to be concerted while the HF/STO-3G and HF/6-31G(d) models predict that a nitrene intermediate is formed. CASSCF calculations show nitrene intermediate for methyl azide decomposition.

### a) Building the molecule

1. If Gabedit is not already running, click to Gabedit icon.
2. Click on Draw Geometry icon.
3. Right click on the gray zone, select Add, Add a fragment, Functionals, Isopropyl and click to the gray zone.

## b) Experiment with the mouse at this point

\* Select the “Rotation” icon (upper left zone of the window)

- See the notes at the bottom of window.
- Move the mouse while holding down the left button to rotate.
- See the notes at the bottom of the window.
- Move the mouse (top-bottom or bottom-top) while holding down the left button to zoom.

- Move the mouse while holding down the middle button to rotate.

\* Select the “Translation” icon (left of window):

- See the notes at the bottom of window.
- Move the mouse while holding down the left button to translate.

- Move the mouse while holding down the middle button to rotate.

\* Select the “Measure” icon (left of the window):

- Right click and select Labels/Symbols&Numbers
- Right click and select Labels/Distances
- Left click the “Measure” button and select one, two, three or four atoms. The distance, angle and dihedral angle are display on the right notebook of window.
- Orient the molecule with the  $C_2$  rotation axis perpendicular to the screen and the  $CH_2$  pointing to you.

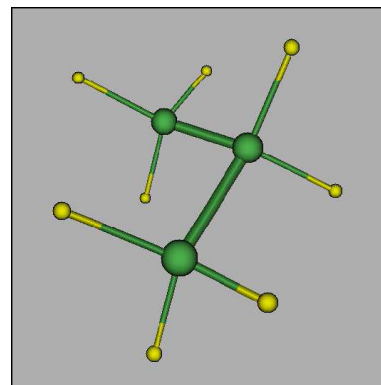
4. Select the “Insert/Change atoms or bond” (pencil).

- Deactivate the “Adjust hydrogens” button.
- Click on the “Set atom to insert” button (periodic table) and select Nitrogen.
- Left click on one hydrogen atom connected to the central carbon. The hydrogen atom is replaced by N atom ( $N_1$ ).

5. Select the “Measure” button. Select the two atoms of the C-N bond and put them at a distance of 1.4 Å by writing this number in the Distances box and clicking Return.

6. Select the “Insert/Change atoms or bond” (pencil). Left click on the  $N_1$  atom and drag to add a second N atom ( $N_2$ ) and leave it on the HCN plane. Select the “Measure” button. Select the two N atoms and put them at a distance of 1.2 Å by writing this number in the Distances box and clicking Return.

7. Select the “Insert/Change atoms or bond” (pencil). Add a third N atom ( $N_3$ ) and leave it on the HCNN plane. Select the “Measure” button. Select the atoms  $N_2$  and  $N_3$  and put them at a distance of 1.1 Å by writing this number in the Distances box and clicking Return.



### c) Optimizing the geometry

1. Close Geometry Windows. Choose File/New Gamess input (or Gamess icon) from the main Menu.
2. Select RHF at the SCF Type frame.
3. Select STO-3G at the Basis set frame.
4. Select Equilibrium geometry at the Run Type frame. Click to OK button.
5. Using gabedit text editor to insert the line (it begins with a space character):  
$$\text{\$STATPT NSTEP=60 HSEND=.T. \$END}$$
6. Click to Run an ab initio program icon (toolbar on the top of the window).
7. Type azid\_HF\_STO3G at Save data file.
8. Click to OK button.
9. Gamess starts at background job.
10. Select azid\_HF\_STO3G.log notebook.
11. Click to Update/End for reloading the output file of Gamess.
12. When the job completes (and this may take several minutes): click to Geom. Conv. Button (right of the window) for discovering various optimized values for this structure. In particular, write down in your notebook the values of the H-N bond distance (the migrating proton), the H-C-N bond angle, as well as the two N-N bond distances. You may wish to record other geometric features as well. View the Gamess log file to obtain information about the Enthalpy and Free energy (you can search using the Search icon). Select the last point and click to Draw button.
13. Since we have included the option HSEND=.T. in point 5, we can visualize the vibrational normal modes and simulate the IR spectra. Close the two geometry windows and click to Display Geometry/Orbitals... icon. Right click on the window and select Animation --> Vibration. On the Vibration, window click the File menu and select Read --> Read Gamess output file. You can visualize the normal modes and modify the rendering with Render Wireframe. In the Tools menu select Draw IR Spectrum to simulate the IR spectra.

### d) Transition state for N<sub>2</sub> elimination

Although a relaxed scan through some reaction coordinate should be performed to locate the transition state for this reaction, we will guide you to directly find this structure:

1. Starting with your optimized isopropylazide structure, change the N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> bond length to 1.7 Å; for this select the “Measure” button, select the two atoms N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> and put them at a distance of 1.7 Å by writing this number in the Distances box and clicking Return.
2. Close the Geometry Window. Choose File/New Gamess input (or Gamess icon) from the main Menu.
3. Select RHF at the SCF Type frame.
4. Select STO-3G at the Basis frame.
5. Select Transition State at the Run Type frame. Click to the OK button.



6. Use the Gabedit text editor for inserting the line (it begins with a space character):

```
$STATPT NSTEP=60 HESS=CALC HSEEND=.T. METHOD=RFO $END
```

(RFO stands for *Rational Function Optimization*, which is an optimization method suitable for saddle point searches).

7. Click to “Run a program” icon.

8. At save data file in text zone , type azid\_HF\_STO3G\_TS

9. Click to OK button.

10. When the job completes, click to the “Draw geometry” button and note the important bond distances and angles for the structure (don’t Click to the “Geom. Conv.” button because there is a bug that makes the program hang). Record these as well as the energy in your notebook. The difference between this energy and the one recorded for azide optimized structure is the barrier energy for this process. You should compute this and convert it to kcal/mole. You can also look at the Gamess logfile to obtain information about the Enthalpy and Free Energy.

11. At this point you should investigate the type of transition structure you have found. Click to “Display Geometry/Orbitals/...” icon (toolbar, top of window). Right click and select “Animation/Vibration”. A new window is displayed. At the new window, right click and select “Read Gamess output file” and then the azid\_HF\_STO3G\_TS.log file. The negative frequency vibration corresponds to the motion through the saddle point on the potential energy surface. Click “Start” to animate this normal mode. How should you describe this motion?

12. This investigation should be further pursued to explore the existence of other transition states and intermediates.

## Apéndice I: TRABAJO OPCIONAL

A continuación se indican los títulos y las direcciones de las páginas *web* de una serie de artículos del *Journal of Chemical Education* que contienen estudios químico-cuánticos no muy complicados y que, con lo que habéis visto en estas prácticas, deberíais de ser capaces de entender y reproducir, al menos en parte. Como trabajo opcional para realizar en casa os proponemos que escojáis alguno de los artículos e intentéis reproducir los cálculos descritos.

Para poder descargar los artículos tenéis que clicar en el enlace correspondiente y cuando en la página web de la revista os pida un usuario y contraseña para descargar el fichero pdf clicad en el botón del navegador que pone *Accés recursos-e CRAI UB* tras lo cual tendréis que introducir vuestro código y contraseña de vuestro *Espai Personal* de la U.B.

**1.-** Computational Studies of Chemical Reactions: The HNC–HCN and CH<sub>3</sub>NC–CH<sub>3</sub>CN Isomerizations.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2006/Jan/PlusSub/V83N01/p69.pdf>

**2.-** Predicting the Stability of Hypervalent Molecules.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2007/Apr/jceSubscriber/p629.pdf>

**3.-** The Inversion Potential of Ammonia: An Intrinsic Reaction Coordinate Calculation for Student Investigation.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2007/Jun/jceSubscriber/p1067.pdf>

**4.-** Mechanisms of Pentacoordinate Pseudorotation: A Molecular Modeling Study of PF<sub>5</sub>.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2001/Jun/PlusSub/V78N06/p844.pdf>

**5.-** Quantitative Thermodynamic Descriptions of Aromaticity: A Computational Exercise for the Organic Chemistry Laboratory.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2005/Jun/PlusSub/V82N06/p953.pdf>

**6.-** Educational Applications of IR and Raman Spectroscopy: A Comparison of Experiment and Theory.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2000/May/PlusSub/V77N05/p654.pdf>

## Apéndice II: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRACTICAS 1 A 4

### Práctica 1

#### Fichero HCl.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Energy
          Coord=Zmt iCharg=0
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS GBasis=STO nGauss=3 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Cálculo HF/STO-3G del HCl a geometría fija
C1 0
Cl
H 1 rHCl

rHCl = ??
$END
```

#### Fichero HCl\_CI.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Energy
          Coord=Zmt iCharg=0 CItyp=Guga
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS GBasis=STO nGauss=3 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$CIDRT iExcit=2 nFzC=6 nD0c=3 nVal=1 $END
$DATA
Cálculo CI/STO-3G del HCl a geometría fija
C1 0
Cl
H 1 rHCl

rHCl = 4.0
$END
```

### Práctica 2

#### Fichero H2O.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Optimize
          Coord=Zmt iCharg=0 Local=Boys
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS GBasis=STO nGauss=3 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Opt. geométrica HF/STO-3G del H2O (con localización de los OMs)
C1 0
```

```

0
H 1 rHO
H 1 rHO 2 aHOH

```

```

rHO = 1.0
aHOH = 105.0
$END

```

### Fichero C2H6.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Optimize
Coord=Zmt iCharg=0 nzVar=18

```

```
$END
```

```
$SYSTEM MWords=100 $END
```

```
$BASIS GBasis=STO nGauss=3 $END
```

```
$GUESS Guess=Huckel $END
```

```
$DATA
```

Opt. HF/STO-3G del C2H6 para un ángulo de rotación interna fijo

```
C1 0
```

```
C
```

```
C 1 rCC
```

```
H 1 rHC 2 aHCC
```

```
H 1 rHC 2 aHCC 3 120.0
```

```
H 1 rHC 2 aHCC 4 120.0
```

```
H 2 rHC 1 aHCC 3 angRot
```

```
H 2 rHC 1 aHCC 6 120.0
```

```
H 2 rHC 1 aHCC 7 120.0
```

```
rCC = 1.5
```

```
rHC = 1.0
```

```
aHCC = 100.0
```

```
angRot = ??
```

```
$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 H2O\_HF.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Hessian
        Coord=Zmt iCharg=0
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS GBasis=n31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Modos normales HF/6-31G* del H2O (geometría optimizada)
Cnv 2

0
H 1 rHO
H 1 rHO 2 aHOH

rHO = 0.9473251
aHOH = 105.5194247
$END
```

### Fichero H2O\_MP2.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Optimize MPlevl=2
        Coord=Zmt iCharg=0
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=n31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$STATPT nStep=30 HssEnd=.T. $END
$FORCE nVib=2 Purify=.T. $END
$DATA
Modos normales MP2/6-31G* del H2O con optimización de geometría
Cnv 2

0
H 1 rHO
H 1 rHO 2 aHOH

rHO = 1.0
aHOH = 105.0
$END
```

### Fichero CO2\_HF.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Hessian
        Coord=cart iCharg=0
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS GBasis=n31 nGauss=6 $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Modos normales HF/6-31G del CO2 (geometría 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

```

## Práctica 4

### Fichero F-.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=energy iCharg=-1
        MPlevl=2
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=N31 nGauss=6 NDFunc=1 DiffSP=.T. $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Cálculo del F-
C1
F 9 0. 0. 0.
$END

```

### Fichero CH3CN.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
        Coord=Zmt iCharg=0 nzVar=11
        MPlevl=2
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=N31 nGauss=6 NDFunc=1 DiffSP=.T. $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Optimización del CH3CN
C1
C
C 1 rCC
H 2 rHC 1 aHCC
H 2 rHC 1 aHCC 3 120.0
H 2 rHC 1 aHCC 4 120.0
X 1 1.0 2 90.0 5 0.0
N 1 rNC 6 aNCX 2 180.0

rCC = 1.2
rHC = 1.1
rNC = 1.15
aHCC = 104.0
aNCX = 90.0
$END
$FORCE Purify=.T. $END
$STATPT nStep=60 HssEnd=.T. $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, 1,
5, 6, 1, 2,
$END
$LIBE aPts(1)=1,0,0,0,1,0 $END

```

### Fichero FCH3.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
Coord=Zmt iCharg=0 nzVar=9
MPlevl=2
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=N31 nGauss=6 nDFunc=1 DiffSP=.T. $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Optimización del FCH3
C1
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

rCF = 1.4
rHC = 1.1
aHCF = 105.0
$END
$FORCE Purify=.T. $END
$STATPT nStep=60 HssEnd=.T. $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
$END

```

### Fichero CN-.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
Coord=Zmt iCharg=-1
MPlevl=2
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=N31 nGauss=6 NDFunc=1 DiffSP=.T. $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
Optimización del CN-

```

```
C1
N
C 1 rCN
```

```
rCN = 1.15
$END
$FORCE Purify=.T. $END
$STATPT nStep=60 HssEnd=.T. $END
```

### Fichero FCH3CN- .inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
        Coord=Zmt iCharg=-1 nzVar=15
        MPlevl=2
$END
$SYSTEM MWords=100 MemDDI=20 $END
$BASIS GBasis=N31 NGauss=6 NDFunc=1 DiffSP=.T. $END
$GUESS Guess=Huckel $END
$DATA
```

Optimización del (FCH3CN)- para rCC fija

```
C1
F
C 1 rCF
H 2 rHC 1 90.0
H 2 rHC 1 90.0 3 120.0
H 2 rHC 1 90.0 4 120.0
C 2 rCC 5 90.0 1 180.0
X 6 1.0 2 90.0 5 0.0
N 6 rNC 7 90.0 2 180.0
```

```
rCC = ??
rCF = 1.41
rHC = 1.1
rNC = 1.2
$END
$STATPT nStep=60 iFreez(1)=10 $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
```