

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.

Julio de 2010

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).

Para más información véase <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>



INDICE

INTRODUCCIÓN	3
Fundamento teórico	3
Objetivos	3
Hardware y software a utilizar	3
Práctica 1: CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA. ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.	6
1.1 Cálculo HF-LCAO de la molécula HCl a geometría fija	6
1.2 Curva de energía potencial	10
1.3 Distancia internuclear de equilibrio y energía de disociación	11
Práctica 2: MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	14
2.1 Geometría de equilibrio de la molécula H ₂ O. Análisis de sus orbitales moleculares canónicos y localizados	14
2.2 Barrera de rotación interna del etano	17
Práctica 3: MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN	20
Práctica 4: CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN	24
Práctica 5:UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA GABEDIT PARA EJECUTAR GAMESS Y VISUALIZAR SUS RESULTADOS	29
5.1 Geometry and orbitals of the H ₂ O molecule	29
5.2 Modeling an elimination/migration reaction	35
Apéndice: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRÁCTICAS	42

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. Finalmente se determinarán propiedades termodinámicas mediante las ecuaciones de la Termodinámica Estadística.

Hardware y software a utilizar

Para alcanzar los objetivos anteriores utilizaremos exclusivamente software gratuito en PCs con sistema operativo GNU/Linux. Los cálculos mecanocuánticos se efectuarán con la aplicación o programa **GAMESS**, que permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica mediante

diferentes métodos (Hartree-Fock *ab initio*, semiempírico o DFT, interacción de configuraciones, Möller-Plesset, etc.), así como calcular diversas propiedades moleculares, 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 al programa a través de un fichero con extensión **.inp** (por ejemplo, **nombre.inp**). Cuando el GAMESS efectúa un cálculo con estos datos crea un fichero con el mismo nombre y extensión **.log (nombre.log)** en el que graba los resultados.

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

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

Si el PC está arrancado con el sistema operativo del disco duro has de abrir la unidad de DVDs, colocar en ella el QUBuntu, cerrarla y reiniciar el ordenador.

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

Una vez finalizado el arranque verás una pantalla con los iconos de los discos a los que tienes acceso. En la barra inferior hay algunos menús y los iconos de programas que vas a utilizar. También hay un icono de nombre *QFIII* que despliega un menú con iconos de aplicaciones incluidas específicamente para estas prácticas. A continuación describiremos brevemente las aplicaciones que te serán de utilidad para estas prácticas:

Editor de text (Gedit) Editor de textos que utilizarás para ver y modificar los ficheros de datos o de resultados.

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

Full de càlcul de l'OpenOffice Abre la hoja de cálculo del paquete *OpenOffice*, que utilizarás para representar funciones (también están los iconos de un procesador de textos y un editor de presentaciones, todos ellos compatibles con los del paquete MS-Office).

Calculadora (Gcalctool) Abre una calculadora científica.

Kalzium Abre una tabla periódica con información diversa sobre los elementos.

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, la cual contiene otra carpeta, llamada *QFIII*, que contiene una copia de este gui3n y los ficheros de datos de cada pr3ctica. En ella guardar3s los ficheros de resultados que generes.

El programa **GAMESS** se ejecuta escribiendo la instrucci3n `runqms` en una terminal seguida del nombre del fichero que contiene los datos del c3lculo a realizar.

Importante: *Si copias ficheros en un dispositivo externo de memoria has de desmontarlo antes de expulsarlo (clica sobre el icono del dispositivo con el bot3n de la derecha y selecciona **Desmunta el volum**).*

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 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

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

Clica sobre los iconos **Carpeta de l'usuari** y, después, **QFIII** y se abrirá una ventana con una carpeta para cada práctica. Clica sobre la carpeta **practical1** y verás que contiene 2 ficheros de datos. Clica sobre el fichero **HCl.inp** y se abrirá con el editor **gedit**. Este fichero contiene instrucciones para que el programa GAMESS resuelva la ecuación de Schrödinger electrónica de la molécula neutra HCl mediante el método RHF-LCAO (o HF-Roothaan) con una base mínima STO-3G para una distancia internuclear de 1,3 Å.

En las dos primeras líneas (desde \$CONTROL hasta \$END) se indica el tipo de cálculo a efectuar y algunas características de la molécula y de la forma en que se especificará su geometría:

- se utilizará el método RHF-LCAO (SCFtyp=RHF);
- se calculará la energía U para la geometría especificada (RUNtyp=energy);
- las coordenadas de los núcleos se indicarán mediante coordenadas internas, es decir, distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulos dihedros entre distintos enlaces, etc. (Coord=Zmt; la geometría especificada de este modo se conoce como *Z-matrix* en el argot químico-cuántico);
- la molécula es neutra (iCharg=0).

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

En la siguiente (\$BASIS ... \$END) se especifica la base de orbitales atómicos (OAs) 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 construya la base.

A continuación (\$GUESS ... \$END) se indica la forma de obtener los orbitales moleculares (OMs) de partida para el proceso autoconsistente. En todos los cálculos que efectuaremos se

parte de los orbitales obtenidos mediante un cálculo semiempírico de tipo Extended-Hückel (Guess=Huckel).

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

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

```
C1
H 1 1.3
```

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 1,3 Å del Cl (que es el átomo 1). La línea en blanco siguiente indica que no hay más átomos.

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

b) Para efectuar el cálculo has de abrir una terminal clicando sobre el icono **Terminal**. Si teclas la instrucción `ls -l` (l representa la letra 'ele' y no el número 'uno') y la ejecutas (tecla ↵) aparecerá una lista con los ítems que contiene la carpeta del usuario (directorio: /home/usuario). Pasa al subdirectorio **QFIII/practical** ejecutando en la terminal la instrucción (¡recuerda que el sistema GNU/Linux distingue entre mayúsculas y minúsculas!):

```
cd QFIII/practical
```

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

```
runqms HCl.inp
```

Al ejecutarla se pone en funcionamiento el programa **GAMESS** con los datos del fichero **HCl.inp**. Cuando aparezca de nuevo el *prompt* en la terminal el cálculo habrá terminado, y en la ventana de la carpeta **practical** habrá aparecido el icono de un nuevo fichero, cuyo nombre es **HCl.log**. En este fichero se habrán grabado los resultados del cálculo. Para verlos clica sobre su icono. Puedes aumentar la altura de la ventana (arrastrando hacia abajo con el ratón su esquina inferior derecha) para ver una porción mayor del fichero. Con la barra de *scroll* vertical (a la derecha de la ventana) puedes ir hacia el final o el principio del fichero. Desciende un poco la barra hasta que aparezca un recuadro con información sobre la versión del programa, sus autores etc. Un poco más abajo verás una transcripción del fichero de datos, y poco después aparece la geometría especificada en dicho fichero expresada en coordenadas internas (YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS) y cartesianas (COORDINATES (BOHR)), así como la matriz de distancias internucleares expresadas en Angstroms. Las unidades de los resultados que se muestran en este fichero son, siempre que no se especifique otra cosa, atómicas. 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 α y β 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?

c) 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?

d) Un poco más abajo aparecen los coeficientes de los OMs (EIGENVECTORS) agrupados en forma de matriz: cada columna (\mathbf{c}_j) contiene los coeficientes $c_{1j} \dots c_{mj}$ de la combinación lineal que define un OM ϕ_j en función de los OAs χ_m ; por ejemplo, los coeficientes de la primera columna permitirán expresar el primer OM en la forma:

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

y así sucesivamente. El OA al que corresponde cada coeficiente se indica a la izquierda de la fila correspondiente: número de orden del OA, átomo sobre el que está centrado y numeración de éste, y número cuántico l del OA designado mediante la notación s, p, d, \dots (el primero de los s será el $1s$, el segundo será el $2s$, etc.). Por ejemplo, el OM ϕ_7 será, redondeando sus coeficientes a una cifra decimal, es:

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

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

e) Tanto los OAs como los OMs de las moléculas lineales pueden clasificarse como $\sigma, \pi, \delta, \dots$ según correspondan a valores $0, 1, 2, \dots$ del número cuántico l . Se puede demostrar que los

σ tienen simetría de revolución en torno al eje internuclear y que los π , si se escogen reales, son antisimétricos (es decir, cambian de signo) frente a una rotación de 180° en torno a dicho eje. Utiliza este criterio para clasificar los OAs de la base como σ o π (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 σ (o uno π) ha de ser combinación lineal de OAs σ (o π), identifica los coeficientes no nulos de cada OM para clasificarlo como σ o π . Numera las subcapas (conjuntos de OMs degenerados) formadas por OMs σ en orden creciente de energías ($1\sigma, 2\sigma, \dots$) y haz lo mismo con las subcapas formadas por OMs π ($1\pi, 2\pi, \dots$). Utiliza esta notación para escribir la configuración electrónica del estado electrónico fundamental de la molécula y su determinante de Slater (utilizando la notación abreviada en la que sólo se indica la diagonal principal). Comprueba que la configuración electrónica es de capas cerradas.

f) Clasifica cada OA de la base como interno o de valencia. Clasifica también los OMs ocupados en internos o de valencia según sean internos o de valencia los OAs que más “peso” 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 σ/π .

g) 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 monoelectrónico, 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.

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

i) Casi al final del fichero de resultados aparecen, 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 (en discusiones cualitativas se suele utilizar el convenio inverso para representar el momento dipolar de los enlaces: con el extremo del vector dirigido hacia el átomo con carga negativa). 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 **Desa**), ejecutar de nuevo el programa **GAMESS** (puedes recuperar la instrucción `run gms HCl.inp` con la tecla de mover el cursor hacia arriba). Tras finalizar el cálculo abre el fichero de resultados **HCl.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_e) 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 las energías E_{el} , V_{nuc} , U en función de R . Para ello clicas en cualquier casilla de la tabla y seleccionas la opción **Diagrama...** del menú **Insereix**. En la ventana que aparece, seleccionas el **XY(dispersió)** y clicas en el segundo dibujo (**Punts i línies**), en **Línies suaus**, en **Següent** (3 veces) y en **Finalitza**. Identificas las tres curvas. Como las variaciones de estas funciones son relativamente pequeñas se aprecia mal la forma de cada una de ellas, y conviene ampliarlas de una en una. Para ello haz doble clic sobre el eje vertical, clic en **Escala**, clics para “deschequear” el mínimo y el máximo automáticos, introduce los valores menor y mayor de una de las energías y clicas en **D’acord**. ¿A qué límites ha de tender la repulsión internuclear para $R \rightarrow 0$ y para $R \rightarrow \infty$? Observa que la energía electrónica de la molécula disminuye cuando lo hace la distancia internuclear. ¿A la energía electrónica de qué átomos deberá tender para $R \rightarrow 0$ y para $R \rightarrow \infty$? La curva de U ha de presentar un mínimo a una distancia que se conoce como distancia internuclear de equilibrio (R_e).

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

c) Tomando $U(4\text{Å})$ como aproximación de $U(\infty)$ (el enlace H-Cl se puede considerar prácticamente roto a 4 Å), haz una estimación de la energía de disociación $D_e = U(\infty) - U(R_e)$ y comprueba que se obtiene un valor mucho mayor que el experimental: $D_e = 4,62$ eV (1 Hartree = 27,211 eV). Esto se debe a que, cuando $R \rightarrow \infty$, un cálculo HF de capas cerradas no puede converger al límite correcto (como “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. En cambio, una función de onda de tipo CI (interacción de configuraciones) que incluya, además del determinante HF (Φ^{HF}), otros (Φ_1, Φ_2, \dots) en los que se hayan substituido espinorbitales ocupados por virtuales:

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

reproduce correctamente la disociación. Para comprobarlo ejecuta el GAMESS con el fichero de datos **HCl_Cl.inp**, que efectúa un cálculo puntual CI a una distancia internuclear de 4 Å. No detallaremos la forma en que se especifica la forma de la función CI. En el fichero de resultados generado aparece la información sobre el cálculo HF seguida de la del cálculo CI (GUGA CI RUN OPTIONS, etc.). Pasa a donde figura la energía U obtenida en este último (STATE # 1 ENERGY = ...) y comprueba que es inferior a la resultante del cálculo HF para la misma geometría (puedes verla en el mismo fichero, al final de proceso iterativo SCF). Inmediatamente después de la energía CI aparecen los coeficientes optimizados de los distintos determinantes en la función de onda CI; éstos se indentifican mediante los números de ocupación de los tres OMs ocupados de mayor energía del determinante HF y del OM virtual: 2220 para el determinante HF (|... $2\pi_x\alpha$ $2\pi_x\beta$ $2\pi_y\alpha$ $2\pi_y\beta$ $5\sigma\alpha$ $5\sigma\beta$ |), 2202 para un determinante en el que se ha substituido el OM ocupado de mayor energía (es decir, la pareja de espinorbitales: $5\sigma\alpha$ y $5\sigma\beta$) por el OM virtual de energía más baja (espinorbitales $6\sigma^*\alpha$ y $6\sigma^*\beta$) y 2211 para el determinante en el que sólo se ha substituido uno de los espinorbitales 5σ (en realidad hay dos determinantes de este tipo: |... $5\sigma\alpha$ $6\sigma^*\beta$ | y |... $5\sigma\beta$ $6\sigma^*\alpha$ |). Observa que el determinante disubstituido 2202 tiene un peso (cuadrado de su coeficiente) similar al del determinante HF en la función CI y bastante mayor que el del determinante monosubstituido; es decir,

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

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

En el fichero de resultados, los coeficientes de la función CI para la geometría optimizada aparecen un poco antes de donde se indica que la optimización de geometría ha convergido. Observa que el peso de Φ^{HF} en Ψ^{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 el determinante HF será, en este caso, una buena aproximación a la función de onda exacta.

Práctica 2. MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

En esta práctica se aplicarán los métodos introducidos en la anterior a moléculas con más de dos átomos, se utilizará una aplicación gráfica para visualizar los resultados de los cálculos, y se introducirá la localización de orbitales moleculares.

2.1 Geometría de equilibrio de la molécula H₂O. Análisis de sus OMs canónicos y localizados

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

```
0
H 1 1.0
H 1 1.0 2 105.0
```

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

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

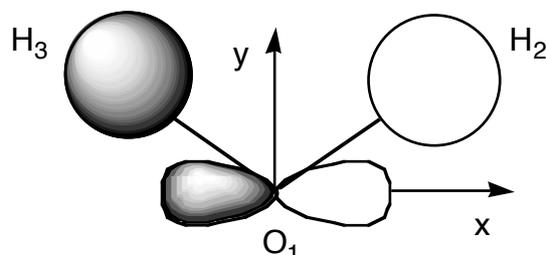
b) Ejecuta el GAMESS con los datos del fichero **H2O.inp**. Abre el fichero de resultados y comprueba que los valores que has anotado en la libreta son correctos. Para ver directamente los resultados del último cálculo HF puedes buscar la palabra LOCATED utilizando el submenú **Cerca...** del menú **Cerca**. ¿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 causas pueden explicar la diferencia observada?

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

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

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

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



Ten presente que el programa GAMESS sólo usa funciones de base atómicas sin nodos radiales. Cuando un orbital molecular tiene una contribución de un orbital 2s, por ejemplo, el programa lo simula con una combinación de signos opuestos de orbitales de tipo 1s. Clasifica los OMs como ocupados y virtuales, y los primeros como internos y de valencia. En el esquema del OM ϕ_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 H₂, por un lado, y de los átomos O y H₃, por otro; decimos, por ello, que es *enlazante* entre el O y cada átomo H. Si un OM tiene contribuciones atómicas importantes y de distinto signo (“solapamiento negativo”) entre dos átomos contiguos decimos que es *antienlazante*, y si sólo tiene contribuciones importantes por parte de un átomo (o de varios alejados entre sí) será *no enlazante*. Clasifica los OMs de acuerdo con este criterio (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 antienlazantes.

e) 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 menu **View** (**ball&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 mantienen pulsadas las teclas **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 utilizad el menú **Subwindows**, el submenú **Surfaces**, seleccionad **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 (**Select Orb:**), el valor de la superficie a dibujar (**Contour Value:**) el tipo de

superficie (marcad la opción **Wire Frame** y **Smooth**). Por último clicad 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 clicad en **Suprimeix**. Representa cada OM y comprueba que la forma de éstos se corresponde con los esquemas que has dibujado en la cuestión anterior.

f) Un determinante no cambia si a una fila (columna) se le suma una combinación lineal de las demás filas (columnas). De acuerdo con esto, podemos substituir los OM's 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 OM's ocupados que se obtienen en un cálculo HF (los OM's *canónicos*) por OM's localizados en las zonas de la molécula en las que el modelo empírico de Lewis ubicaría los enlaces y los pares no enlazantes (OM's *localizados*). A partir de los esquemas de la cuestión d) o de las representaciones obtenidas con la aplicación wxMacMolPlt para los dos OM's canónicos enlazantes (ϕ_2 y ϕ_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 OM's y comprueba que se obtienen OM's 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 OM's 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 OM's localizados enlazantes se corresponde con los esquemas que habías dibujado. Visualiza también los dos OM's no enlazantes, que son aproximadamente la suma y la diferencia de los dos OM's canónicos ocupados de mayor energía, y comprueba que la disposición de los cuatro OM's localizados de valencia se corresponde con las líneas que se utilizan para representar los cuatro pares electrónicos de valencia en la estructura de Lewis del H₂O.

Para representar la densidad electrónica total –que es la suma de los cuadrados de los OM's ocupados (canónicos o localizados)– clicad 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 OM's canónicos y los localizados proporcionan distintas particiones de la densidad electrónica total.

g) Repite la optimización geométrica del H₂O utilizando una base extendida de tipo doble Z para los OAs de valencia con polarización sobre el O (un conjunto de 6 funciones *d* centradas sobre este átomo). En el *argot* químico-cuántico, se la conoce como base 6-31G* o 6-31G(d). Para utilizar esta base tendrás que cambiar la línea correspondiente del fichero de datos **H2O.inp**:

```
cambiar la línea   $BASIS GBasis=STO nGauss=3           $END
por                $BASIS GBasis=N31 nGauss=6 ndFunc=1 $END
```

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 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 Barrera de rotación interna del etano

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 caracteres se han incluido para facilitar la discusión, pero no aparecen en el fichero):

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

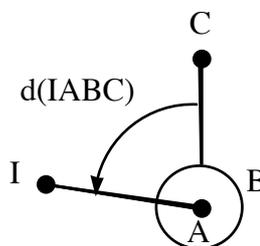


Figura 1

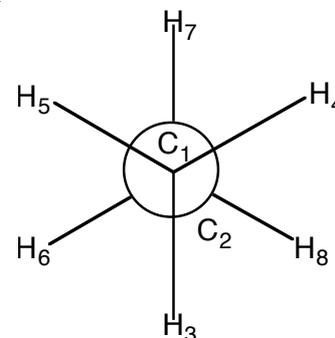


Figura 2

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

especificación del átomo I: X A R(IA) B α (IAB) C d(IABC)

donde X es el símbolo químico del I-ésimo átomo, R(IA) es la *distancia* entre los núcleos I y A, α (IAB) es el *ángulo* formado por los núcleos I, A y B, y d(IABC) es el *ángulo diedro* formado por los planos IAB y ABC, con el sentido positivo indicado en la figura 1 mediante el sistema de

proyección de Newman. Por ejemplo, el cuarto átomo es un H situado a una distancia de 1,0 Å del primero (que es un C); el ángulo del enlace 4-1-2 (HCC) es de 100,0° y el diedro 4-1-2-3 (HCCH) es de 120,0°.

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

b) Substituye el doble interrogante del fichero **C2H6.inp** (ángulo diedro 6-2-1-3) por 60.0 y efectúa el cálculo correspondiente (cambia de directorio en la terminal antes de ejecutarlo: `cd ..` y `cd practica2`). Abre el fichero de resultados **C2H6.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 el bloque `$ZMAT ... $END` (que no detallaremos) hacen que se “congele” el ángulo diedro 6-2-1-3 durante la optimización geométrica (optimización “restringida”). Las demás coordenadas internas se optimizan independientemente. ¿Cuántas variables independientes se habrán optimizado? Anota los valores obtenidos (para la geometría optimizada) para U y V_{nuc} (con cuatro decimales), la distancia C-C (con tres decimales) y el ángulo H-C-C correspondiente al H cuyo diedro ha sido fijado (con un decimal) (busca `LOCATED` y, mira la tabla `INTERNAL COORDINATES: STRETCH` son distancias, `BEND` ángulos de enlace y `TORSION` ángulos diedros).

c) Repite la optimización restringida para los siguientes valores del ángulo de rotación interna: 45°, 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 prefijado. Interpreta las pequeñas variaciones que se producen en estos dos parámetros al pasar de la conformación alternada a la eclipsada. Representa las energías U , V_{nuc} y E_{el} en función del ángulo de rotación interna (en el caso de que las representes todas en la misma gráfica, tendrás que hacer ampliaciones independientes de cada curva para verlas mejor; si prefieres, puedes hacer una representación diferente para cada magnitud, en ese caso es útil saber que para seleccionar columnas no consecutivas hay que mantener la tecla `CTRL` apretada). ¿Cómo serían las curvas completas (ángulo 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) Piensa cómo deberías modificar el fichero **C2H6.inp** para calcular la variación de U con la rotación interna del 1,2-difluoroetano. ¿Qué intervalo de ángulos diedros tendrías que recorrer para determinar las barreras de rotación interna de esta molécula? Si estás en tu segundo día de prácticas y has llegado hasta aquí, efectúa los cálculos necesarios para obtener la curva de U en función del ángulo de rotación interna (basta que aumentes este parámetro de 30° en 30°). Observarás que la conformación más estable no es la que tiene los fluors en posiciones opuestas (*anti*), como cabría esperar en base al mayor volumen de estos átomos en comparación con el de los hidrógenos, sino la que los tiene en posiciones vecinas (*gauche*). Este “efecto gauche” se produce en moléculas con grupos X–C–C–Y en los que X e Y son muy electronegativos (F, OH, ...).

Práctica 3. 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 I.R. 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 (ν_i) y la misma fase (pasan por sus posiciones de equilibrio al mismo tiempo). Para determinar la dirección y amplitud de las oscilaciones de cada núcleo en cada modo normal, así como la frecuencia de las mismas, debe calcularse la matriz hessiana (\mathbf{U}) de la energía U expresada en función de las coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas [$q_1 = (X_1 - X_{1e})/\sqrt{m_1}$, ... $q_{3N} = (Z_N - Z_{Ne})/\sqrt{m_N}$]: $U_{kl} = [\partial^2 U / \partial q_k \partial q_l]_e$. Si llamamos \mathbf{L} a la matriz que diagonaliza la matriz \mathbf{U} :

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

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

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

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

etc.

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

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

a) El fichero **H2O_HF.inp** contiene los datos para determinar los modos normales de la molécula H₂O a nivel Hartree-Fock con la base utilizada en el apartado g de la práctica 2.1 (6-31G*). Antes de efectuar un cálculo de este tipo se ha de optimizar la geometría de la molécula con el mismo método de cálculo que se va a utilizar para determinar los modos normales, ya que, en el fichero de datos para 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 **L** (divididos por la raíz de la masa del núcleo correspondiente) aparecen un poco más abajo (los bloques de datos que se inician con las etiquetas TRANS. SAYVETZ y ROT. SAYVETZ no corresponden a aquella matriz). En el encabezamiento de cada columna aparece la frecuencia del modo normal (expresada como número de ondas en cm^{-1}) y el factor de probabilidad que determina la intensidad de la banda correspondiente en el espectro IR de la molécula. Los modos normales que corresponden a traslaciones y rotaciones de la molécula sin deformarla son los seis primeros, y deberían tener frecuencias nulas, aunque la imprecisión de los cálculos puede hacer que aparezcan con frecuencias de decenas de cm^{-1} (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 parten de cada núcleo con componentes iguales a las coordenadas de desplazamiento cartesianas obtenidas a partir de los coeficientes de la matriz **L** ($X_1-X_{1e} = L_{1i}/\sqrt{m_1}$, etc.) redondeadas a una cifra decimal. Ten en cuenta que, en las rotaciones, las flechas indican la dirección *inicial* del movimiento.

Para comprobar que las representaciones que has efectuado son correctas, abre el fichero de resultados con el programa **wxMacMolPlt** y selecciona con el menú **Subwindow** el submenú **Frequencies**. Selecciona y visualiza un modo normal clicando sobre una frecuencia. Para ver el modo normal en movimiento, selecciona el submenú **Animate Mode** del menú **View** de la ventana principal. Selecciona otro, y así hasta verlos todos (en el caso de las traslaciones y rotaciones se muestra un movimiento oscilatorio, aunque el movimiento real sea una traslación o rotación uniformes). Las amplitudes de oscilación se representan muy aumentadas para que se vea bien el tipo de movimiento. Compara las frecuencias vibracionales calculadas con las experimentales: 1648,5 (flexión), 3832,2 (tensión simétrica) y 3942,5 (tensión asimétrica).

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

b) Las frecuencias vibracionales calculadas en la cuestión anterior presentan errores del orden de las centenas de cm^{-1} . Estos errores se deben esencialmente a las aproximaciones inherentes al método HF, a la incompletitud de la base y a imprecisiones en la optimización de la geometría y en el cálculo de la hessiana (cuando es de tipo numérico). Estos dos últimos se pueden minimizar dando valores más pequeños a los parámetros que determinan la convergencia de los correspondientes procesos. En cuanto a la primera fuente de error, uno de los métodos más sencillos que permiten mejorar la aproximación orbital es el método perturbacional Möller-

Plesset. Se basa en que la función de onda HF es propia de la suma de operadores de Fock, que designaremos \hat{H}^{HF} :

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

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

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

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 la primera línea del fichero de datos. 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 el **GAMESS** con estos datos y comprueba que los errores en las frecuencias resultantes son del orden de las decenas de cm^{-1} . 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) 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 electrónica 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 (KS) establecieron unas ecuaciones formalmente iguales a las del método HF en las que el operador monoeléctrico de repulsión efectiva $\hat{v}_{re}(\vec{w}_i)$ se substituye por un potencial que incluye, además de un promedio de la repulsión electrónica, efectos de intercambio y de correlación. Este potencial no se conoce de manera exacta, y dependiendo de la aproximación que se use se dice que se usa un “funcional” u otro. El que utilizaremos en esta práctica se conoce como B3LYP. Para hacer un cálculo DFT-KS-B3LYP basta cambiar en el fichero **H2O_MP2.inp** la opción `MPlevl=2` por `DFTtyp=B3LYP`. Ejecuta el **GAMESS** con estos datos y comprueba que los errores en las frecuencias resultantes son del orden de las decenas de cm^{-1} .

d) El fichero **CO2_HF.inp** contiene los datos necesarios para calcular los modos normales del CO_2 a nivel HF/6-31G (la misma base que en el caso del H_2O 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?

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.

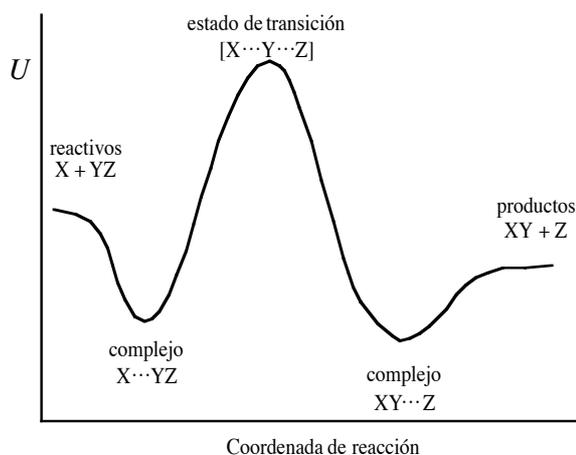


Figura 3

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

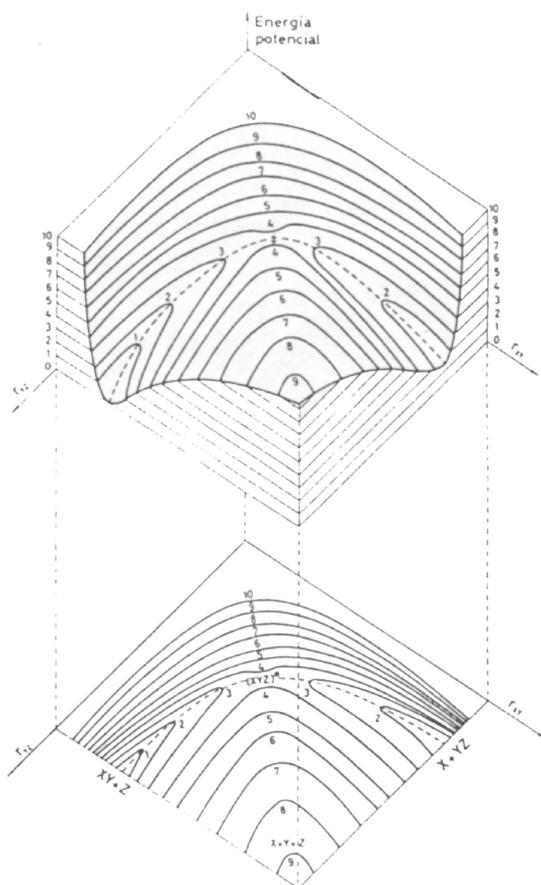
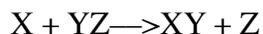


Figura 4

“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 hipersuperficie U conocido como *estado de transición*.

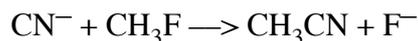
En general no podemos visualizar la función U debido a que depende de $3N-6$ coordenadas, siendo N el número de átomos de la supermolécula. En la figura 3 se ha representado el *perfil energético de la reacción*, que es la representación de U a lo largo de la coordenada de reacción. La diferencia entre 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):



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 y difusas) para la supermolécula $(FCH_3CN)^-$ a diferentes geometrías: partiendo de una próxima a la de equilibrio de las moléculas CH_3F y CN^- 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 CH_3CN . 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.

a) 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, la relación de OAs de base, el número de electrones y el número de OMs que se obtendrán, desglosándolos en ocupados y virtuales. Los datos para optimizar las geometrías de cada reactivo y cada producto se encuentran en los ficheros de datos siguientes:

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

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 CH_3CN aparece una línea de más con símbolo atómico "X". Esta no representa ningún átomo; sólo define un punto de referencia en el espacio (un *dummy*) que será útil para completar la

especificación de la geometría molecular (si el átomo I es colineal con el A y el B, no se puede definir un ángulo dihedro). Dibuja esta molécula indicando la numeración de los átomos.

Ejecuta el **GAMESS** con cada uno de los ficheros de datos indicados y comprueba que las anotaciones previas que habías hecho (relación de OAs, etc.) son correctas. Anota los valores de la energía MP2 correspondientes a las geometrías optimizadas de cada molécula (en cada fichero de resultados has de asegurarte de que anotas el valor correspondiente a la geometría óptima, que es la última calculada) 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, a continuación del título THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K, aparece una tabla con los valores que hay que sumar a la energía U_e resultante del cálculo HF+MP2 para obtener la energía interna termodinámica (E), la entalpía estándar (H) y la energía de Gibbs (G), todas ellas a 298,15 K y 1013,25 hPa (también aparecen las capacidades caloríficas C_V y C_P y la entropía). Ten en cuenta que un hartree equivale a 2625,5 kJ/mol para cambiar las unidades de U_e y calcular aquellas 3 magnitudes termodinámicas para los reactivos y para los productos. Indica si la reacción es endotérmica o exotérmica y determina la constante termodinámica de equilibrio a 298,15 K utilizando la expresión:

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

b) Para obtener un esbozo del perfil energético de la reacción efectuarás nueve optimizaciones restringidas de la supermolécula $(FCH_3CN)^-$ fijando la distancia C-C en sucesivos valores decrecientes de 0,25 en 0,25 Å. Empieza a una distancia de 3,50 Å (a la que aún no se ha formado el enlace C-C) y termina a 1,5 Å (valor próximo a la distancia C-C en la molécula CH_3CN). 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 anota la energía total correspondiente a la geometría optimizada (con tres decimales), la distancia F-C (con tres decimales) y el ángulo FCH (con un decimal). Estas coordenadas están en la tabla INTERNAL COORDINATES (observa que el *dummy* no se tiene en cuenta en la numeración de los átomos). Representa las energías obtenidas en función de la distancia C-C, incluyendo también las de los reactivos y las de los productos calculadas en la cuestión a) (aunque la distancia C-C debería ser infinita para los reactivos, puedes incluirlos en la gráfica tomando un valor grande comparado con la distancia C-C en la molécula CH_3CN ; por ejemplo, 4.0 Å). La representación que obtendrás es la proyección del perfil energético de la reacción sobre un plano vertical cuyo eje horizontal representa la distancia C-C; esta proyección provoca la distorsión que habrás observado en el perfil. Se puede obtener una representación más simétrica utilizando como abscisa el cociente entre las distancias C-C y F-C (este cociente disminuye a lo largo de la reacción directa). Analiza e interpreta los cambios energéticos y geométricos que acompañan a la reacción.

c) El perfil obtenido en b) pone de manifiesto que, al acercarse el anión CN^- a la molécula CH_3F , 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 F-C 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 la optimización geométrica sea completa (si no se mantendría fija la distancia C-C durante la optimización). Añade también la opción `HssEnd=.T.` para que se calculen los modos normales y las magnitudes termodinámicas. Comprueba 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 (sin restricciones) la geometría de la supermolécula partiendo de una distancia C-C de 1.4 Å y una distancia F-C de 3.0 Å.

Los algoritmos de optimización geométrica pueden conducir a puntos estacionarios de U que no sean mínimos; por ejemplo, puntos de silla. En tal caso, la matriz hessianan de U tendría algún valor propio λ_i negativo. El modo normal correspondiente no representaría una vibración, ya que la energía disminuiría al deformar la molécula de acuerdo con dicho modo. El programa GAMESS no nos muestra los valores propios de la hessiana, sino sus raíces cuadradas (divididas por 2π):

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

Éstas tomarán valores imaginarios cuando aquéllos sean negativos, lo cual se indica en el fichero de resultados mediante una I a continuación del valor. Aunque estos datos no representan frecuencias, es costumbre referirse a ellos como “frecuencias imaginarias”. Mira si las geometrías obtenidas para los complejos de reactivos y de productos corresponden a verdaderos mínimos. En caso contrario, modifica la geometría inicial según la dirección que indique alguno de los modos normales de “frecuencia” imaginaria (basta con la modificación de un ángulo dihedro) y repite la optimización. ¿Como es la geometría del verdadero mínimo?

Añade a la gráfica del perfil de reacción los puntos correspondientes a los complejos de reactivos y de productos. A partir de estos resultados y de los de la cuestión a) calcula la energía de Gibbs de estabilización del complejo de reactivos referida a los reactivos infinitamente alejados (energía del complejo – suma de las de los reactivos) a 298,15 K. Haz un cálculo análogo para el complejo de productos.

d) El máximo que presenta el perfil de la reacción entre los complejos de reactivos y de productos corresponde al estado de transición. Para precisar mejor la geometría de este “punto de silla” (*saddle point*) de la función U debe minimizarse la norma del gradiente de esta función partiendo de una geometría de la supermolécula lo más próxima posible a la buscada (aunque el estado de transición no es un extremo de U , es un punto estacionario y, por lo tanto, de gradiente nulo). Para llevar a cabo esta minimización debe ponerse `RUNtyp=sadPoint` en la primera línea del fichero de datos **FCH3CN-inp**, asignar a las distancias C-C y F-C 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 HessEnd=.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 F-C. Comprueba que los valores de estas distancias reflejan la formación de un enlace C-C simultánea con la ruptura del enlace F-C. Añade este punto a la gráfica del perfil de reacción.

Un estado de transición es un punto estacionario de la función U de la supermolécula con un único modo normal de frecuencia imaginaria. Este modo indica la dirección de la coordenada de reacción en el estado de transición, es decir, las direcciones en las que deben ser desplazados los núcleos para tomar el camino de mínima energía hacia los reactivos o hacia los productos (según el sentido en que se orienten las flechas). 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. Como en el caso de las traslaciones y las rotaciones, la opción del submenú **Animate Mode** del menú **View** en la ventana principal de **wxMacMolPlt** 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.

e) A partir de las energías de Gibbs del estado de transición, de los reactivos separados y de los productos separados, calcula la energía de Gibbs de activación y la constante de velocidad de las reacciones directa e inversa a 298,15 K y 1013,25 hPa utilizando la ecuación de Eyring (teoría del complejo activado):

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

donde k_b es la constante de Boltzman y c^0 es una concentración de referencia que se puede tomar como 1.

Calcula la energía de Gibbs de activación usando esta vez las energías de Gibbs de los mínimos de Van der Waals y obtén de nuevo la constante de velocidad para las reacciones directa e inversa. Suponiendo aplicable la aproximación de etapa limitante ¿cuál de las dos formas de calcular la constante de velocidad te parece que es la más adecuada? Teniendo en cuenta que el incremento de energía de Gibbs se puede expresar como $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, indica si el término entrópico favorece o desfavorece la reacción.

Práctica 5. UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA GABEDIT PARA EJECUTAR GAMESS Y VISUALIZAR SUS RESULTADOS

El objetivo de esta práctica es aprender a utilizar el GABEDIT, herramienta gráfica que permite generar ficheros de datos para el programa GAMESS, ejecutar los cálculos y visualizar los resultados. Seguiremos dos ejemplos guiados propuestos por el autor del programa, Abdulrahman Allouche, en el apartado *tutorials* de la página web de documentación del programa (<http://sites.google.com/site/allouchear/Home/gabedit/documentations>). Cuando hayáis terminado los ejemplos propuestos podéis explorar algunas de las muchas opciones que ofrece el programa. Basta dejar un segundo el puntero sobre un icono para que aparezca una breve explicación de su finalidad.

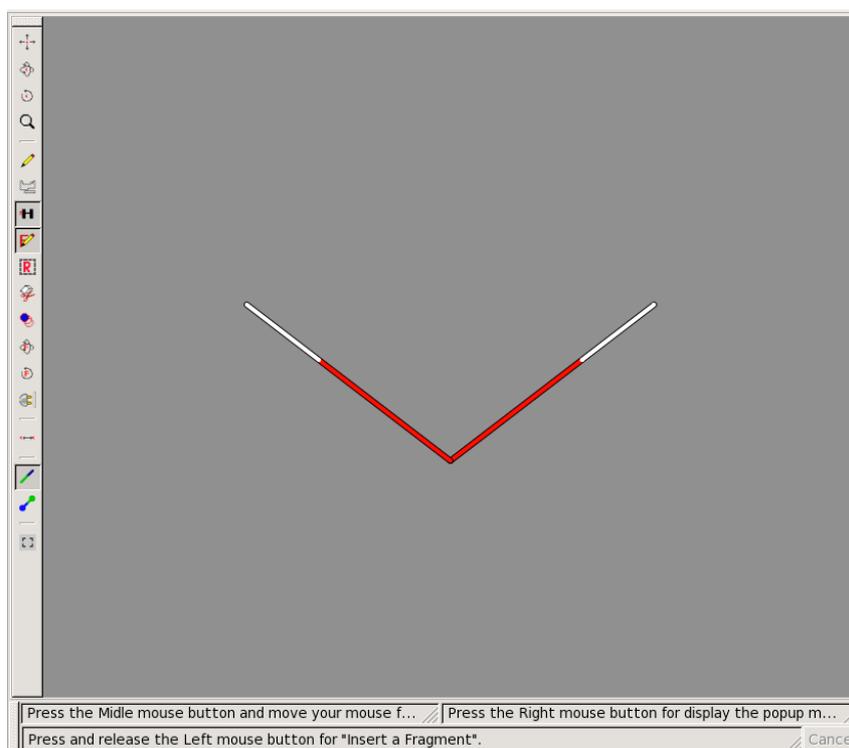
5.1 Geometry and orbitals of the H₂O molecule

a) Building of the molecule

1. Click on Draw Geometry icon.



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



b) Optimizing the geometry with HF calculations

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



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

Symmetry
 Detected by Gabedit C2v group Tolerance
 Fixed Symmetry C1
 Symmetry not used during calculation

Control
Run Type : Equilibrium geometry
SCF Type : RHF
Max # SCF iterations : 30
Correlation Type : None
Correlation Method : None
Localized Type : None
EXE Type : Normal Run

Charge & Multiplicity
Charge : 0
Spin multiplicity : 1
Number of electrons = 10

Basis
Basis set : 6-31G
Type : Default
#D heavy atom polarization functions : 0
#F heavy atom polarization functions : 0
#light atom polarization functions : 0
Polar : Default
 Diffuse L-shell on heavy atoms
 Diffuse s-shell on hydrogens

Mo Guess
Initial Guess : Huckel
 Print the initial Guess
 Rotate alpha and beta orbitals

SCF options
 Direct SCF
 Compute only change in Fock matrix
 Generate UHF Natural Orbitals

CANCEL OK

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



8. Select your folder

Program
 Gamess Gaussian Molcas
 Molpro Mopac MPQC
 Orca PCGamess Q-Chem
 Other

Server
 Local
 Remote host

Local
Folder : practica5

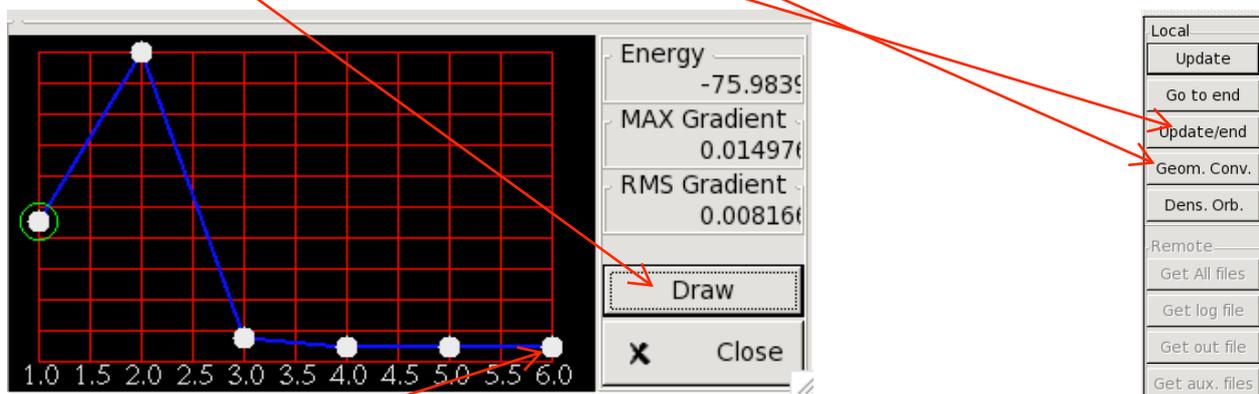
Local/Remote
Save data in file : H2O_HF .inp
Command to execute : rungm5 H2O_HF.inp

NetWork protocols
 FTP and rsh protocols ssh/scp protocols

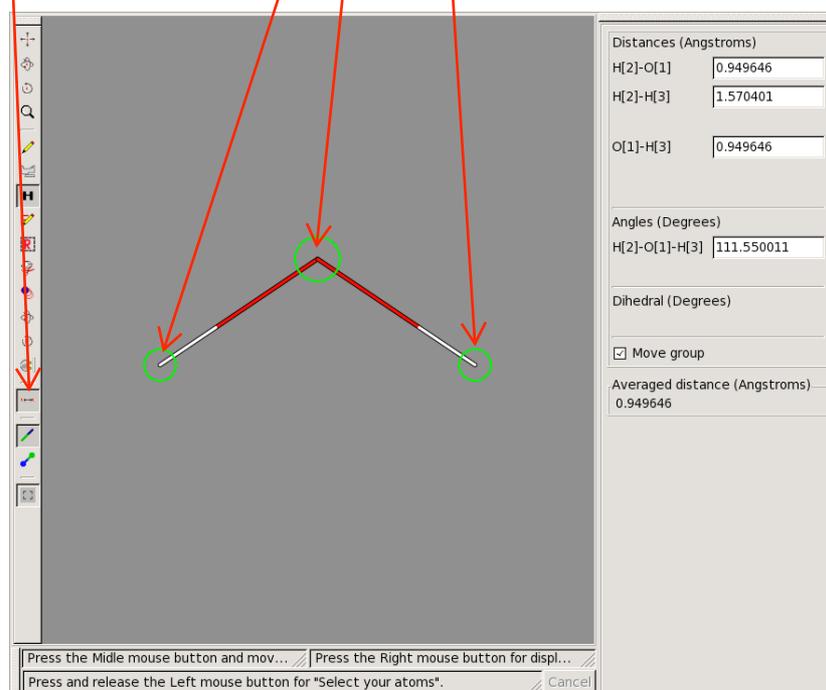
Remote host
Host name :
Login :
Password :
Working Directory : tmp

CANCEL OK

9. At save data file in text zone , type H2O_HF
10. Click to OK button.
11. Gamess-US is now started at background job.
12. Select H2O_HF.log notebook at the top of the the main window.
13. Click to Update/End for reload the output file of Gamess.
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 of mouse 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.

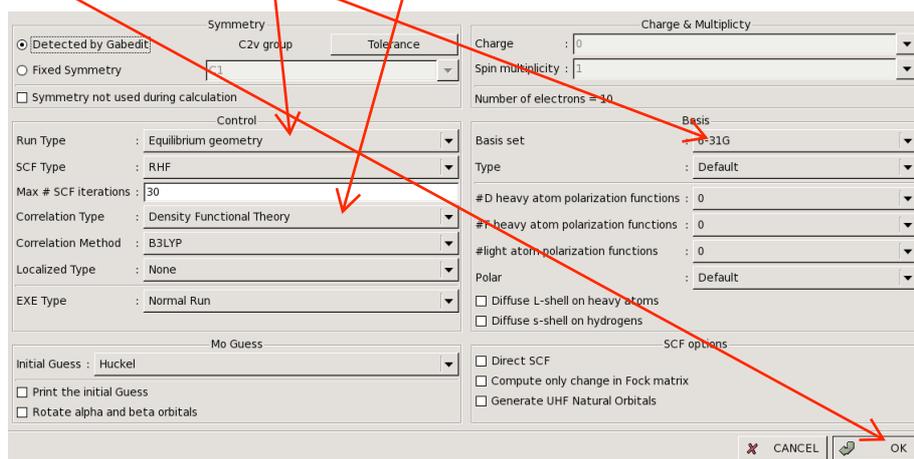


c) Optimizing the geometry with B3LYP calculations

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



3. Select Select Equilibrium geometry for Run Type
4. Select Density Functional Theory for Correlation type.
5. Select 6-31G at Basis Frame.
6. Click to OK button.



7. Click to Run icon.



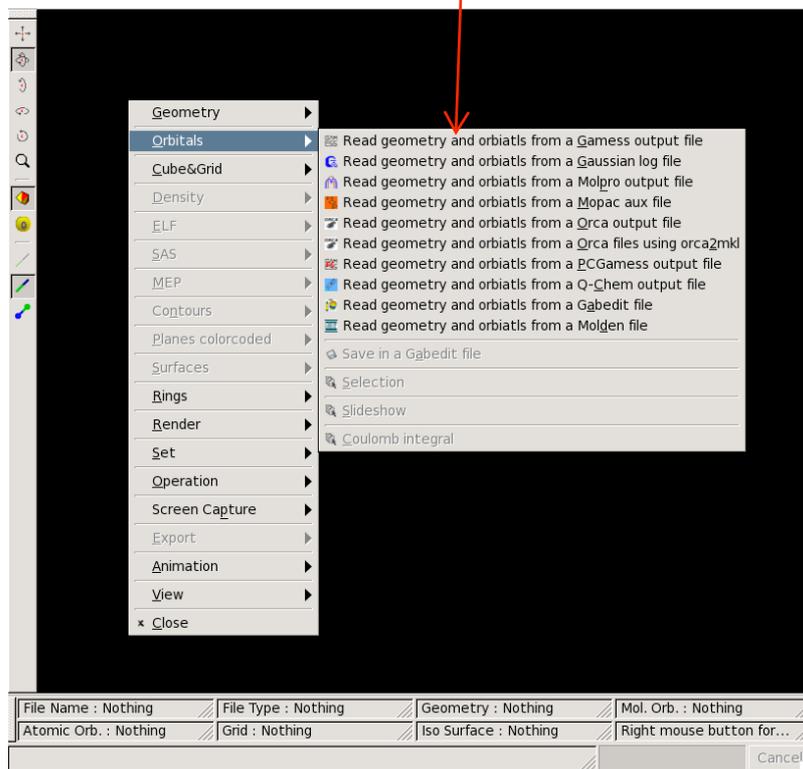
8. At save data file in text zone , type H2O_B3LYP
9. Click to OK button.
10. Gamess-US is now started at background job.
11. Select H2O_B3LYP.log notebook.
12. Click to Update/End for reload the output file of Gamess.
13. When the job completes click to Geom. Conv.
14. Click to Draw.

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_HF.log.



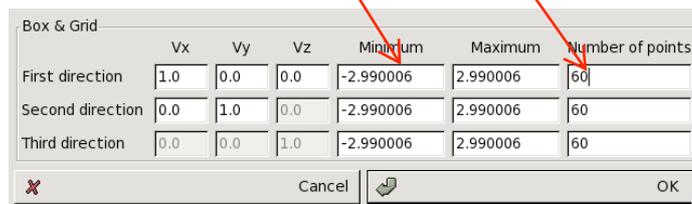
4. Click to OK Button. (the HOMO orbital is selected)

The screenshot shows a table with the following columns: Nr, Energy, Occ., Sym., Atom, Type, and Coeff. The table contains 13 rows of data. A red arrow points to the 'OK' button at the bottom right of the window.

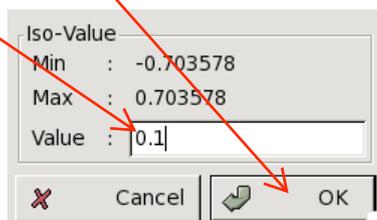
Nr	Energy	Occ.	Sym.	Atom	Type	Coeff.
1	-19.130000	1.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
2	-1.002800	1.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
3	-0.525800	1.000000	B1	O[1]	Px	+0.000000
4	-0.345100	1.000000	A1	O[1]	Py	+0.645888
5	-0.286100	1.000000	B2	O[1]	Pz	+0.000000
6	0.055800	0.000000	A1	O[1]	S	+0.000000
7	0.145400	0.000000	B1	O[1]	Px	+0.000000
8	0.825200	0.000000	B1	O[1]	Py	+0.505385
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[3]	S	+0.000000
13	1.412100	0.000000	A1	H[3]	S	+0.000000

At the bottom of the window, there is a 'Filter' field with the value '0.0' and an 'OK' button.

5. Click OK, set X Min to -4 and Nx to 60 and click to OK button

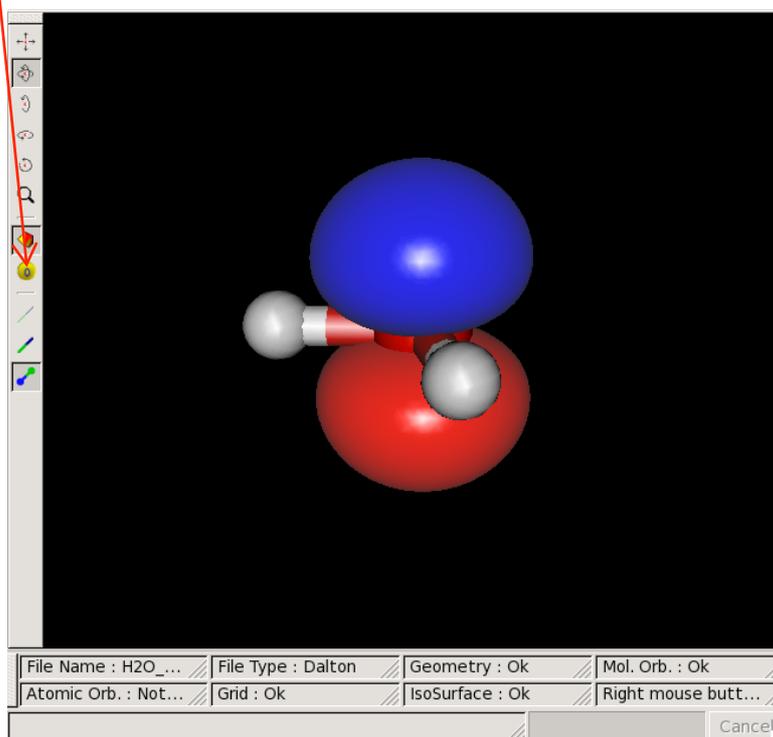


6. Set iso value to 0.1 and click to OK.



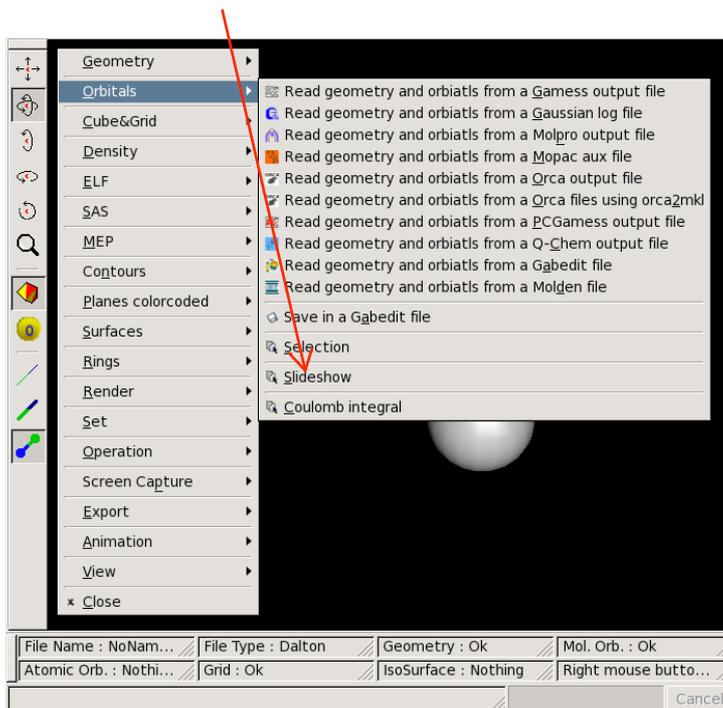
7. Click to "O" button

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.

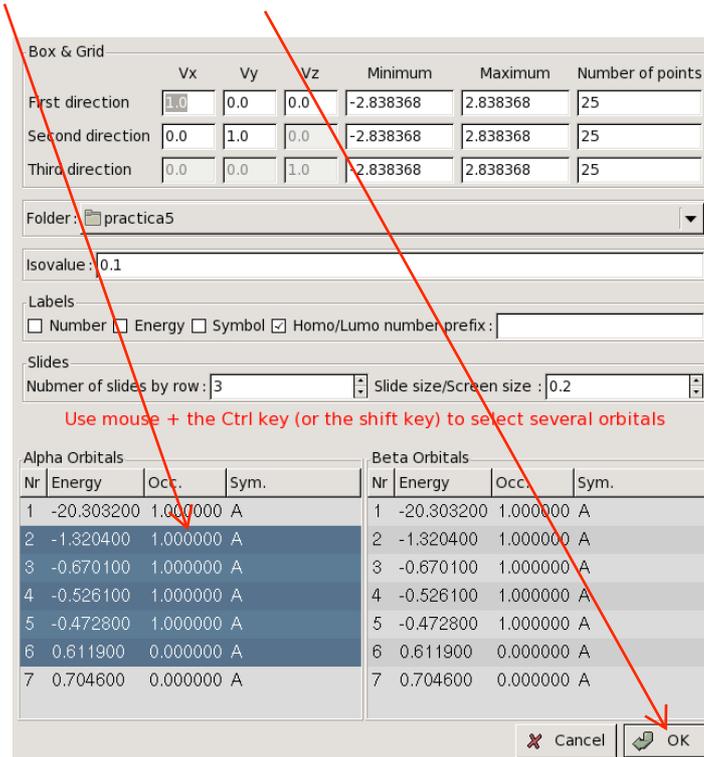


8. Right click on the window and select Surfaces/delete all, then Density/Electronic. Click to OK button and choose 0.1 for the isovalue.

9. Right click and select Orbitals/Slideshow.

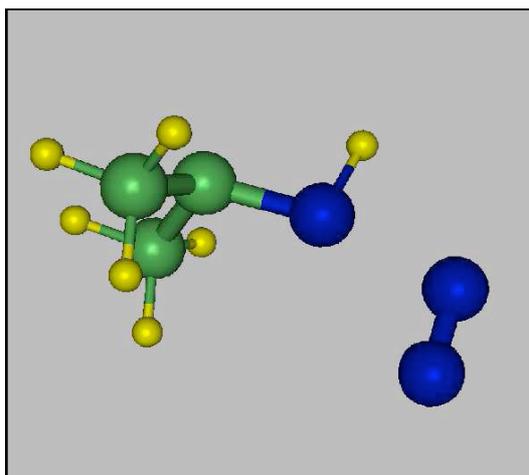
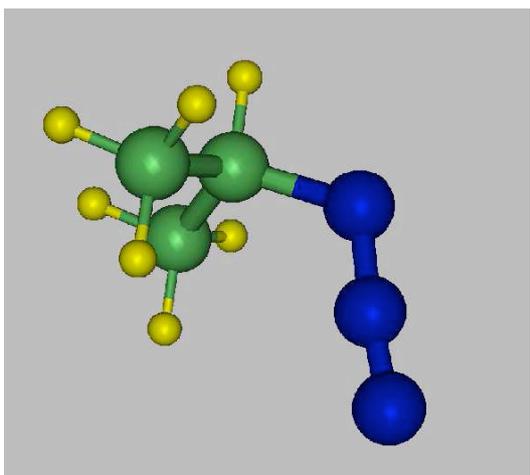


10. Select several orbitals and click to OK.

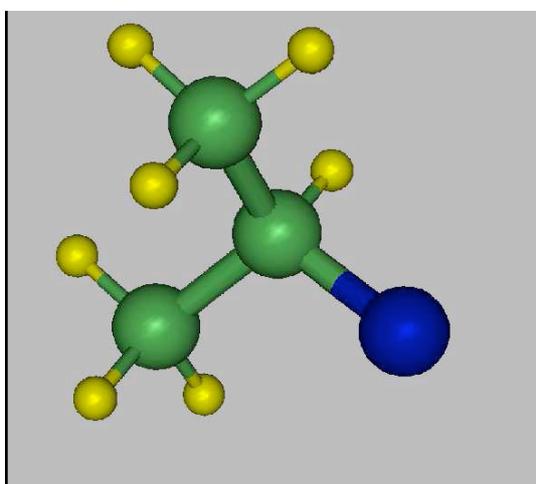


5.2 Modeling an elimination/migration reaction

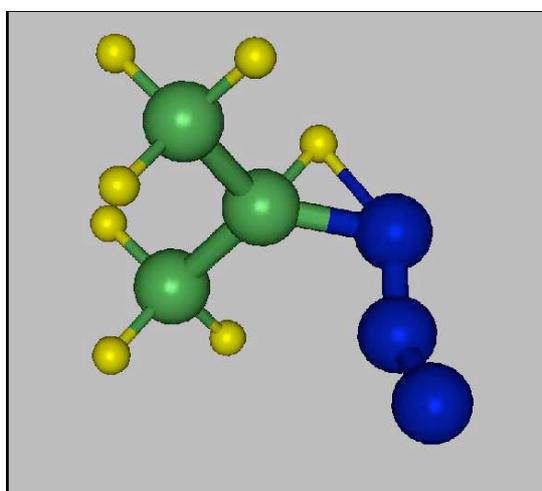
We are interested in studying the mechanism for the process of N₂ elimination and hydrogen migration in isopropylazide:



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:



Finally, we would like to know how the answer to this question is influenced by the nature of the migrating group. For instance, what would happen if the hydrogen were replaced by a methyl group?

The reaction is exothermic at all levels of theory considered. 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. The true nature of the mechanism is still being debated in the literature (see references).

Linke, Tissue, Lwowski, JACS 89, 6308 (1967).

H. Bock and R. Dammel, JACS 110, 5261(1988).

G. Bertrand, J.D. Majoral, A. Baceirido, Acc. Chem. Res. 19, 17 (1986).

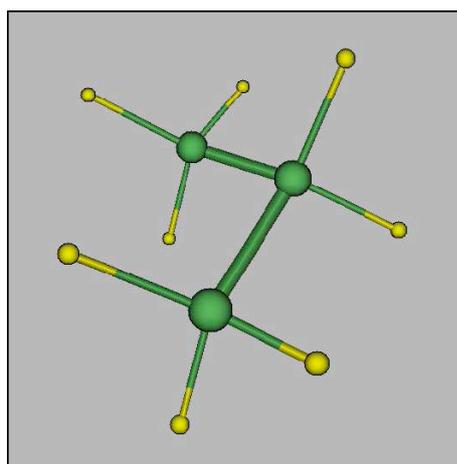
M.S. O'Dell, B. DeB. Darwent, Can. J. Chem. 48, 1140(1970).

See also J. March, "Advanced Organic Chemistry," 3rd edition, Wiley and Sons, New York, page 984.

J.F. Arenas, J.I. Marcos, J.C. Otero, A. Sanchez-Galvez, J. Chem. Phys. 111, 551 (1999).

a) Building of the Molecule

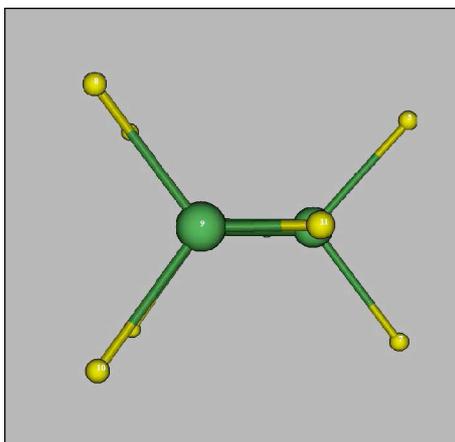
1. If Gabedit is not already running, click to Gabedit icon.
2. Click on Draw Geometry icon.
3. Right click on the gray zone, select Add/Add a fragment/Functionals/Isopropyl and click to the gray zone.



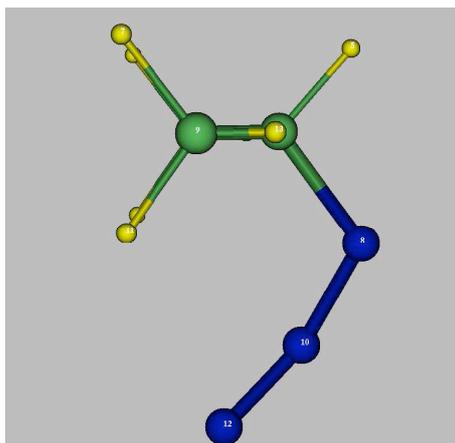
b) Experiment with the mouse at this point:

- * Select the "Rotation" icon (upper left corner of window)
- See the notes at the bottom of window.
- Move the mouse while holding down the left button to rotate.

- Select the “Zoom” icon (left of window):
- See the notes at the bottom of 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 window):
- Right click and select Labels/Symbols&Numbers
- Right click and select Labels/Distances
- Select one, two, three or four atom. The distance, angle and dihedral angle are display to the right notebook of window.



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.
 - Move the mouse while holding down the middle button to rotate to see the hydrogen atoms bonded to the central carbon in the plane of the window.
 - Left click on one hydrogen atom connected to the central carbon. The hydrogen atom is replaced by N atom (N_1).
5. Select the “Move selected atoms”. Click on the N atom and move the atom to obtain a distance $\sim 1.4 \text{ \AA}$ between N_1 and C.
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 release when the N-N distance is $\sim 1.2 \text{ \AA}$.
7. Select the “Insert/Change atoms or bond” (pencil). Add a third N atom (in the same way as the second one) at a distance of $\sim 1.1 \text{ \AA}$ from N_2 atoms. You have successfully built the desired structure.



c) Optimizing the Molecule

1. Close Geometry Windows. Choose File/New Gamess input (or Gamess icon) from the principal Menu.
2. Select RHF at SCF Type Frame.
3. Select STO-3G at Basis set Frame.
4. Select Equilibrium geometry at Run Type Frame. Click to OK button.
5. Using gamedit text editor for insert the line (it begins with a space character):


```
$STATPT NSTEP=60 HSEND=.T. $END
```
6. Click to Run an abinitio program icon (toolbar, top of window).
7. At save data file in text zone , type azid_HF_STO3G
8. Click to OK button.
9. Gamess is now started at background job.
10. Select azid_HF_STO3G.log notebook.
11. Click to Update/End for reload the output file of Gamess.
12. When the job completes (and this may take several minutes): click to Geom. Conv. Button (right of window) for discover 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 logfile to obtain information about the Enthalpy and Free energy (you can search using 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. 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 N₂ Elimination

1. Starting with your optimized isopropylazide structure, change the N₁-N₂ bond length 1.7 Å, for this:

- Move the mouse while holding down the middle button to rotate to obtain the hydrogen atoms bonded to the central carbon in the plane of the window.

- Select “Selection of atoms” icon, click to window (left button) and move your mouse for select N₂ and N₃ atoms.

- Select “Movie selected atoms” icon, click to a selected(N₂ for example) atom and move your mouse to obtain a distance = 1.7 Å between N₁ and N₂ atoms.

2. Close Geometry Windows. Choose File/New Gamess input (or Gamess icon) from the principal Menu.

3. Select RHF at SCF Type Frame.

4. Select STO-3G at Basis Frame.

5. Select Transition State at Run Type Frame. Click to OK button.

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

```
$STATPT NSTEP=60 HESS=CALC HSEND=.T. $END
```

7. Click to Run an abinitio program icon (toolbar, top of window).

8. At save data file in text zone, type azid_HF_STO3G_TS

9. Click to OK button.

10. When the job completes, once again note the important bond distances and angles for the structure. Record these as well as the energy in your notebook. The difference between this energy and the one recorded for azide 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. Don't Click to Geom. Conv. button, there is a program bug.

11. At this point we should investigate what transition structure we have found. Click to “Display Density/Orbitals/Vibration” icon(toolbar, top of window). Click with right button and select “Animation/Vibration” from menu. A new window is displayed. At the new window, with right button of mouse, select “Read Gamess output file” and select 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 vibration. How should you describe this motion? Which mechanism have we found for this transition state? You can modify the scale parameter (type “Enter” after modification).

e) Increase Basis Set Size

Now return to each of your structures and submit a new gamess job for each where you have changed the basis set to 6-31G(d). Use different file names, do not destroy the data from the runs completed so far. This basis set includes polarization functions on the carbons and nitrogens

and includes both an outer and inner sp shell on each as well. These calculations will take much longer to complete. Summarize your results in terms of geometries and energies.

Use Density Functional Theory, return once again to your structures and submit new games jobs which use the 6-31G(d) basis set but also the B3LYP theoretical model. How do the results now compare?

Use MP2, return once again to your structures and submit new games jobs which use the 6-31G(d) basis set but also the MP2 theoretical model. How do the results now compare?

f) Methyl group Migration

Now repeat the entire study using t-butylazide. We are now investigating the migration of the methyl group. Use only the B3LYP/6-31G(d) model this time and compare to the results you obtained from the proton migration study.

Apéndice: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRACTICAS

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
Cl  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 nDOc=3 nVal=1 $END
$DATA
Cálculo CI/STO-3G del HCl a geometría fija
Cl  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
O
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

O
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

O

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
```