

# PRÁCTICAS DE INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA CUÁNTICA

*Juan Carlos Paniagua y Fernando Mota*

Secció Departamental 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 sugiriendo mejoras para su contenido, y con la inestimable aportación de muchos alumnos que nos han hecho ver errores o puntos oscuros en el redactado.

Diciembre de 2020

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

Este documento está sujeto a una licencia *Creative Commons* de Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (*by-nc-sa*) y puede descargarse del Dipòsit Digital de la Universitat de Barcelona:

<http://diposit.ub.edu/dspace/>



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

# INDICE

INTRODUCCIÓN	4
Fundamento teórico	4
Objetivos generales	4
Software a utilizar	4
Práctica 1: CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA Y ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.	6
1.1 Cálculo Hartree-Fock-Roothaan de la molécula HCl a geometría fija	6
a) Estructura de un fichero de datos	6
b) Recuento de orbitales y electrones	7
c) Ejecución del cálculo Hartree-Fock. Fichero de resultados	7
d) Proceso autoconsistente	8
e) Orbitales moleculares ocupados y virtuales	8
f) Orbitales $\sigma$ y $\pi$	9
g) Orbitales internos y de valencia	9
h) Desgloses de la energía $U$	9
i) Análisis poblacional	9
j) Momento dipolar eléctrico	10
1.2 Curva de energía potencial	10
1.3 Distancia internuclear de equilibrio y energía de disociación	11
a) Optimización de la geometría	11
b) Energía de disociación $D_e$	12
c) Método de interacción de configuraciones	12
d) Energía de disociación $D_e$ con el método CI y una base extendida	13
Práctica 2: MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	14
2.1 Geometría de equilibrio de la molécula H <sub>2</sub> O. Análisis de sus orbitales moleculares canónicos y localizados	14
a) Fichero de datos	14
b) Recuento de orbitales y electrones	14
c) Optimización de la geometría	14
d) Orbitales $\sigma$ y $\pi$	14
e) Orbitales enlazantes y antienlazantes	15
f) Visualización de resultados	15
g) Orbitales localizados	16
h) Optimización con una base extendida	17
2.2 Barreras de rotación interna	17

a) Recuento de orbitales y electrones	18
b) Optimización restringida	18
c) Curvas de energía	18
d) Barrera rotacional del 1,2-difluoroetano	19
2.3 Optimización de la geometría de una conformación del CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	19
2.4 Barrera de inversión del NH <sub>3</sub>	19
Práctica 3: MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN	21
a) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método HF)	21
b) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método MP2)	23
c) Modos normales del H <sub>2</sub> O (método DFT)	24
d) Modos normales del CO <sub>2</sub> (método HF)	24
e) Energía de disociación $D_0$ del HCl	24
Práctica 4: CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN	25
a) Entalpía y energía de Gibbs de la reacción. Constante de equilibrio	26
b) Perfil energético de la reacción	28
c) Estado de transición	29
d) Energía de Gibbs de activación. Constantes de velocidad	30
e) Complejos de reactivos y de productos	30
f) Comprobación del carácter de mínimo de los complejos	30
Práctica 5: UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA <i>GABEDIT</i>	32
5.1 Geometry optimization of H <sub>2</sub> O	32
a) Building the molecule	32
b) Optimizing the geometry with HF method	32
c) Optimizing the geometry with DFT-B3LYP method	34
d) Visualizing the orbitals and the electronic density	35
5.2 Infrared spectrum of 2-azido-propane (isopropylazide)	36
a) Building the molecule	36
b) Visualizing the normal modes and the infrared spectrum	37
Apéndice 1: REPRODUCCIÓN DE UN CÁLCULO PUBLICADO	38
Apéndice 2: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRÁCTICAS 1 A 4	39

# 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”) para el estado electrónico considerado. Esta función se determina punto a punto calculando la energía electrónica ( $E_{el,A}$ ) para distintas geometrías nucleares (A) y sumándole la repulsión internuclear correspondiente ( $V_{nuc}(A)$ ). 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. En algunos de los problemas estudiados se determinarán también ciertas propiedades termodinámicas utilizando para ello expresiones deducidas mediante los métodos de la termodinámica estadística.

## Software a utilizar

Para alcanzar los objetivos anteriores se utilizará exclusivamente software gratuito que funciona bajo el sistema operativo GNU/Linux. Los cálculos mecanocuánticos se efectuarán con la aplicación GAMESS (versión R1 del 5 de diciembre de 2014), que permite resolver la ecuación

de Schrödinger electrónica mediante diferentes métodos (Hartree-Fock *ab initio* o semiempíricos, interacción de configuraciones, Möller-Plesset, teoría del funcional de la densidad, 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 a través de un fichero con extensión `.inp` (por ejemplo, `nombre.inp`). La aplicación GAMESS lee el fichero de datos, efectúa el cálculo correspondiente y crea un nuevo fichero con el mismo nombre y extensión `.log` (`nombre.log`) en el que guarda los resultados.

Esta aplicación y muchas otras de utilidad para estas prácticas y para la química en general están incluidas en la distribución *QUBuntu* del sistema operativo *GNU/Linux*, basada, a su vez, en la distribución *ubuntu*. Las instrucciones para instalarla junto con cierta información general sobre la distribución se encuentran [aquí](#). Al arrancar *QUBuntu* se abre una ventana del navegador con dicha información. En el menú *Aplicaciones > QFIII* y en la parte derecha de la barra inferior hay accesos directos a las aplicaciones que se utilizarán en estas prácticas; en particular:

- Gedit (icono de una libreta y un lápiz): abre el editor de textos que se utilizará para ver y modificar ficheros de datos o de resultados.
- Terminal (icono de un monitor): abre una terminal en modo texto (*consola*) para teclear y ejecutar instrucciones del sistema operativo (pulsando la tecla de retorno: ↵).
- Calc (icono de una hoja con una tabla): abre la hoja de cálculo del paquete ofimático LibreOffice (icono de una hoja con una tabla), que se utilizará para representar funciones.
- KCalc: abre una calculadora científica.
- Kalzium: abre una tabla periódica con información diversa sobre cada elemento.
- wxMacMolPlt (en el menú *Aplicaciones > QFIII*): abre una aplicación que permite visualizar gráficamente los resultados de los cálculos.
- Gabedit (en el menú *Aplicaciones > QFIII*): abre una aplicación que permite generar ficheros de datos, lanzar cálculos y visualizar gráficamente los resultados de una gran variedad de programas de cálculo mecánico-cuántico.

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

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

### **Importante:**

Al apagar el sistema *QUBuntu* se pierden los ficheros generados durante la sesión, a no ser que se copien en un *pen drive* (recordad que, antes de desenchufarlo, hay que desmontarlo clicando con el botón derecho sobre su icono y seleccionando *Expulsa*) o se envíen a una cuenta de correo electrónico. Si se ha arrancado *QUBuntu* bajo *VirtualBox* también se pueden guardar los ficheros en una carpeta compartida con el sistema anfitrión (por ejemplo, `sf_Desktop`) o seleccionar *Guardar el estado de la máquina* al apagar para que se guarde el disco de trabajo.

# Práctica 1: CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA Y ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.

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

## 1.1 Cálculo Hartree-Fock-Roothaan de la molécula HCl a geometría fija

### a) Estructura de un fichero de datos<sup>1</sup>

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

Haz doble clic sobre los iconos `user`, `QFIII`, `practica1` y `HCl.inp`. Se abrirá este fichero con el editor `gedit`. Su contenido son las instrucciones para que la aplicación GAMESS resuelva la ecuación de Schrödinger electrónica para la molécula HCl mediante el método Hartree-Fock-Roothaan (o RHF-LCAO) con una base mínima STO-3G a una distancia internuclear de 1,3 Å.

Las dos primeras líneas (desde `$CONTRL` hasta `$END`) indican el tipo de cálculo a efectuar y algunas características de la molécula y de la forma en que se especificará su geometría:

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

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

En la siguiente (`$BASIS ... $END`) se especifica la base de orbitales atómicos (OAs) que se desea utilizar: una base mínima de tipo STO-3G (`GBasis=STO nGauss=3`). La aplicación GAMESS tiene guardadas las especificaciones de los principales tipos de bases, de modo que basta indicarle la denominación del tipo de base escogida.

A continuación (`$GUESS ... $END`) se indica como se escogerán los orbitales moleculares (OMs) de partida para iniciar el proceso iterativo autocoesistente (SCF). En todos los cálculos

---

<sup>1</sup> Algunas palabras clave a las que se hará referencia más adelante se han destacado en rojo.

que efectuaremos se partirá de unos orbitales obtenidos mediante el método semiempírico Extended-Hückel (Guess=Huckel).

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

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

```
Cl
H 1 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.

### b) Recuento de orbitales y electrones

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

### c) Ejecución del cálculo Hartree-Fock. Fichero de resultados

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

```
cd QFIII/practica1
```

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

```
ls -l
```

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

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

```
rungms HCl.inp
```

El cálculo se completa en una fracción de segundo, generándose el fichero de resultados HCl.log. Ábrelo haciendo doble clic sobre su icono en la ventana de la carpeta practica1. Después de cierta información técnica(setenv...) verás 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 en tu libreta un esquema que muestre cómo está orientada la molécula en relación con los ejes cartesianos.

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

#### d) Proceso autoconsistente

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

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

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

#### e) Orbitales moleculares ocupados y virtuales

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

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

y así sucesivamente. El OA al que corresponde cada coeficiente se indica a la izquierda de la fila correspondiente: número de orden del OA, símbolo del átomo sobre el que está centrado y numeración de éste, y tipo de OA designado mediante la notación S ( $l=0$ ), X, Y, Z ( $l=1$ ), XX, YY, ZZ, XY, XZ, YZ ( $l=2$ ), etc. Por ejemplo, el OM  $\phi_7$  será, redondeando sus coeficientes a una cifra decimal,

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

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



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

Tanto los OAs como los OMs de las *moléculas lineales* pueden clasificarse como  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ... según correspondan a valores 0, 1, 2, ... del número cuántico  $l_{ml}$ . Se puede demostrar que los  $\sigma$  tienen simetría de revolución en torno al eje internuclear y que los  $\pi$ , si se escogen reales, son antisimétricos (es decir, cambian de signo) frente a una rotación de  $180^\circ$  en torno a dicho eje. Utiliza este criterio para clasificar cada OA de la base como  $\sigma$  o  $\pi$  (las coordenadas cartesianas de los núcleos, al principio del fichero de resultados, te indicarán cuál es el eje internuclear). Teniendo en cuenta que un OM  $\sigma$  (o uno  $\pi$ ) ha de ser combinación lineal de OAs  $\sigma$  (o  $\pi$ ), mira a qué OAs corresponden los coeficientes no nulos de cada OM y clasifícalo como  $\sigma$  o  $\pi$ . Numera las subcapas (conjuntos de OMs degenerados) formadas por OMs  $\sigma$  en orden creciente de energías ( $1\sigma$ ,  $2\sigma$ , ...) y haz lo mismo con las subcapas formadas por OMs  $\pi$  ( $1\pi$ ,  $2\pi$ , ...). Utiliza esta notación para escribir la configuración electrónica del estado electrónico fundamental de la molécula ( $1\sigma^2$ ,  $2\sigma^2$ , etc.) y su determinante de Slater (utiliza la notación abreviada en la que sólo se indica la diagonal principal). Comprueba que la configuración electrónica es de capas cerradas.

### g) Orbitales internos y de valencia

Clasifica cada OA de la base como *interno* o *de valencia* (recuerda que la capa de valencia es la última capa ocupada en la configuración electrónica del átomo). Clasifica también cada OM ocupado como interno o de valencia según sean internos o de valencia los OAs que más contribuyen en la combinación lineal (mayor coeficiente en valor absoluto). Observa que sus energías son más negativas cuanto más interno es el OM –debido a la mayor atracción electrón-núcleos–, 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 “exacta”  $\sigma/\pi$ .

### h) Desgloses de la energía $U$

Observa los *desgloses de la energía  $U$*  (TOTAL ENERGY) que aparecen a continuación, bajo el epígrafe ENERGY COMPONENTS: la energía electrónica aparece primero 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. Después se desglosan las distintas contribuciones a la energía potencial. Prescinde del dato VIRIAL RATIO.

A continuación aparece, bajo el epígrafe ENERGY ANALYSIS, un nuevo desglose en el que se utiliza una denominación diferente para algunos de los términos. Comprueba que la TOTAL ENERGY ( $U$ ) es la suma de la ELECTRONIC ENERGY y la N-N REPULSION.

### i) Análisis poblacional

A continuación aparece el *análisis poblacional* (MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES). El único resultado de este análisis que consideraremos es el reparto de la densidad electrónica total entre los átomos de la molécula que aparece bajo el epígrafe TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS. Este reparto conduce a unas “poblaciones” electrónicas para cada átomo (MULL.POP. y LOW.POP.), las cuales, multiplicadas por la carga del electrón ( $-1$  u.a.) y sumándoles la carga del núcleo correspondiente ( $Z$  u.a.) producen las “cargas netas localizadas”

sobre cada átomo (CHARGE). Estas cargas no son observables que podamos medir –aunque se utilizan mucho en discusiones cualitativas– y existen varios criterios para definir las. Los más sencillos y populares son los de Mulliken y Löwdin, en los que las poblaciones se calculan a partir de los coeficientes de los OMs ocupados y de las integrales de solapamiento entre los OAs. Observa que las cargas netas localizadas sobre los átomos de H y Cl calculadas mediante uno y otro método son sensiblemente diferentes, aunque ambos métodos producen cargas del mismo signo que concuerdan cualitativamente con las expectativas basadas en la diferencia de electronegatividades de los átomos. ¿Cual cabe esperar que sea la dirección preferida en un ataque a la molécula por parte de un reactivo electrófilo? ¿Y si el atacante es nucleófilo?

### j) Momento dipolar eléctrico

Casi al final del fichero de resultados aparecen, bajo el epígrafe ELECTROSTATIC MOMENTS, las componentes cartesianas (DX, DY, DZ) y el módulo ( $|D|$ ) del *momento dipolar eléctrico* de la molécula ( $\langle \Phi^{\text{HF}} | d_x | \Phi^{\text{HF}} \rangle$ , etc.) para la distancia internuclear considerada expresados en debyes. Teniendo en cuenta la orientación de la molécula sobre los ejes cartesianos, comprueba que dicho momento es un vector dirigido desde el átomo con carga neta localizada negativa hacia el de carga neta positiva (convenio “físico”). Cierra el fichero de resultados.

## 1.2 Curva de energía potencial

Calcularemos la energía potencial  $U(R)$  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.

$R/\text{Å}$	$E_{el}/\text{hartree}$	$V_{nuc}/\text{hartree}$
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 la aplicación GAMESS (puedes recuperar la instrucción rungms HCl.inp con la tecla de mover el cursor hacia arriba). Tras finalizar el cálculo abre el fichero de resultados HCl.log (fíjate que los resultados del cálculo anterior no se ha perdido, están en un

fichero con el mismo nombre al que se le ha añadido la fecha y hora en que se efectuó el cálculo). Construye una tabla con los valores de la distancia  $R$  en Angstroms y las energías  $E_{el}$  (ELECTRONIC ENERGY) y  $V_{nuc}$  (NUCLEAR REPULSION ENERGY) con tres decimales como mínimo. Para evitar errores al copiar los datos lo más práctico es abrir la hoja de cálculo LibreOffice Calc clicando sobre su icono (tarda un poco) i copiar los 3 datos anteriores en columnas contiguas de una hoja. Guarda la tabla de datos (Save as... del menú File) en la carpeta practica1. Obtén los valores de la energía  $U$  correspondiente a cada distancia, sumando los de las columnas  $E_{el}$  y  $V_{nuc}$ . Representa gráficamente y *por separado* las energías  $E_{el}$ ,  $V_{nuc}$  y  $U$  en función de  $R$ . Para ello selecciona la columna de  $R$  y la columna correspondiente a la energía que queráis representar (para seleccionar dos columnas no consecutivas hay que mantener la tecla CTRL apretada al clicar sobre la segunda). Selecciona la opción Chart... del menú Insert. En la ventana que aparece, selecciona el XY(Scatter) y clicas en el segundo dibujo (Points and Lines), selecciona Line type Smooth y clicas en Next>> (3 veces) y en Finish.

¿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 aumenta con la distancia internuclear. ¿Qué le ocurre a la molécula cuando  $R \rightarrow \infty$  y cuando  $R \rightarrow 0$ ? ¿A qué valores deberá tender la energía electrónica para  $R \rightarrow \infty$  y para  $R \rightarrow 0$ ? La curva de  $U(R)$  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 con más de dos átomos), utilizaremos una opción de GAMESS que permite localizar automáticamente la distancia internuclear de equilibrio a partir de un un valor aproximado indicado en el fichero de datos (este tipo de cálculo se conoce, en el *argot* químico-cuántico, como “optimización de geometría”). Para utilizar esta opción basta substituir RUNtyp=energy por RUNtyp=optimize en la primera línea del fichero de datos HCl.inp; la optimización será más rápida si se pone como distancia internuclear de partida para el proceso de optimización el valor que corresponde a la energía  $U$  más baja de las recogidas en la tabla del apartado 1.2. Ejecuta la aplicación GAMESS con el fichero de datos modificado y abre el fichero HCl.log para ver los resultados.

#### a) Optimización de la geometría

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

OMs correspondientes al mínimo. ¿Cuántos cálculos HF han sido necesarios para encontrar la geometría de equilibrio?

Apunta la *distancia internuclear de equilibrio* ( $R_e$ ) obtenida y compárala con el valor experimental: 1,275 Å. La discrepancia entre ambos valores se debe a las aproximaciones implícitas en el método de cálculo y a que los valores experimentales suelen ser promedios sobre las vibraciones moleculares. ¿Qué aproximaciones incluye el cálculo realizado?

### b) Energía de disociación $D_e$

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 ( $\approx 10,5$  eV) mucho mayor que el experimental, que es de 4,62 eV (1 hartree = 27,2114 eV). Esto se debe a que el error inherente al cálculo HF de capas cerradas aumenta mucho para grandes distancias internucleares: como cada OM ha de estar ocupado por dos electrones, el método RHF no puede describir correctamente el sistema formado por un átomo de H –con un solo electrón 1s– y otro de Cl, que también tiene un electrón desapareado. En consecuencia, la energía electrónica calculada está muy por encima de la exacta para tales geometrías.

### c) Método de interacción de configuraciones

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

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

El fichero HCl\_CI.inp contiene los datos para efectuar un cálculo puntual CI para una distancia internuclear de 4 Å incluyendo, además del determinante HF, los determinantes en los que uno o dos electrones del último orbital ocupado –el HOMO– se han pasado al orbital virtual –el LUMO– (determinantes *mono* y *disubstituidos*). El bloque de datos \$CIDRT iExcit=2 nFzC=6 nD0c=3 nVal=1 \$END incluye los parámetros necesarios para este tipo de cálculo; por ejemplo, iExcit=2 indica que se incluirán determinantes con, a lo sumo, 2 orbitales substituidos respecto del determinante HF, y nVal=1 indica que hay 1 orbital virtual.

Ejecuta este cálculo y comprueba que, en el fichero de resultados, aparece la información sobre el cálculo HF seguida de la del cálculo CI (GUGA CI OPTIONS, etc.). Baja hasta donde aparece la *energía*  $U$  obtenida con el método CI (STATE # 1 ENERGY = ...) y comprueba que es *inferior* a la resultante del cálculo HF (puedes verla en el mismo fichero, al final de proceso iterativo SCF). Justifícalo.

Inmediatamente después de la energía CI aparecen los coeficientes optimizados de los distintos determinantes en la función de onda CI ( $C_0, C_1$  y  $C_2$ ). Cada determinante se identifica mediante los números de ocupación de los tres OMs ocupados de mayores energías del determinante HF y del LUMO: 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 el determinante en el que se ha substituido el HOMO (es decir, la pareja de

espinorbitales:  $5\sigma\alpha$  y  $5\sigma\beta$ ) por el LUMO (espinorbitales  $6\sigma^*\alpha$  y  $6\sigma^*\beta$ ) y 2211 para el determinante en el que sólo se ha substituido uno de los espinorbitales  $5\sigma$  (en realidad hay dos determinantes de este tipo:  $|\dots 5\sigma\alpha 6\sigma^*\beta|$  y  $|\dots 5\sigma\beta 6\sigma^*\alpha|$ ). Observa que el determinante disubstituido 2202 tiene un peso (cuadrado de su coeficiente) similar al del determinante HF en la función CI, lo cual indica que un solo determinante describirá muy mal el estado electrónico para esta distancia internuclear:  $\Psi^{\text{CI}} \approx 0,7 |\dots 5\sigma\alpha 5\sigma\beta| - 0,7 |\dots 6\sigma^*\beta 6\sigma^*\alpha|$

Optimiza la geometría con el método CI, partiendo de la distancia H-Cl obtenida mediante el método HF. Este tipo de cálculo requiere que la ejecución se efectúe en un solo *core*, para lo cual tienes que añadir un '1' al final de la instrucción:

```
rungms HCl_CI.inp 1
```

Recalcula  $D_e$  "a nivel" CI y comprueba que se obtiene un valor ( $\approx 3,93$  eV) notablemente mejor que el obtenido a nivel HF. Busca los coeficientes de los determinantes para la geometría optimizada (un poco antes de EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED) y observa que el coeficiente del determinante HF en la función CI es mucho mayor que el de los demás determinante (los determinantes monosubstituidos 2211 no aparecen porque tienen coeficientes muy pequeños). Esto indica que, para la geometría de equilibrio, el determinante HF proporciona, por sí solo, una buena descripción del estado electrónico:  $\Psi^{\text{CI}} \approx \Psi^{\text{HF}} = |\dots 5\sigma\alpha 5\sigma\beta|$

¿Por qué disminuye  $D_e$  al pasar del método HF al CI?

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

Repite los cálculos del apartado c) tomando  $U(4\text{\AA})$  como aproximación de  $U(\infty)$  y utilizando una *base extendida* de tipo *split-valence* (*doble Z* para los OAs de valencia y mínima para los internos), *con funciones de polarización* sobre el cloro (un conjunto de 6 funciones *d* centradas sobre este átomo) y sobre el hidrógeno (un conjunto de 3 funciones *p* centradas sobre este átomo). En el *argot* químico-cuántico, se la conoce como base 6-31G\*\* o 6-31G(d,p). Para utilizar esta base tendrás que cambiar esta línea del fichero de datos HCl\_CI.inp:

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

por

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

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

En el bloque \$CIDRT ... \$END has de cambiar el valor de *nVal* (número de orbitales virtuales) por el que corresponda a la nueva base. Cambia también *iExcit=2* por *iExcit=4*, para que el número máximo de electrones que pasen de orbitales ocupados a virtuales al generar los determinantes de Slater sea 4 (determinantes "tetrasubstituidos"). Puedes hacerte una idea del número de determinantes de Slater que incluye ahora la función CI consultando el dato NUMBER OF CONFIGURATIONS del fichero de resultados. Deberías obtener una energía de disociación  $D_e \approx 4,41$  eV, bastante más próxima al valor experimental. Si se hubiera tomado  $U(8\text{\AA})$  en lugar de  $U(4\text{\AA})$  como aproximación de  $U(\infty)$  se habría obtenido un valor aún mejor:  $D_e \approx 4,57$  eV.

Anota los valores que has obtenido en este apartado para  $D_e$  y  $R_e$  (éste con todos los decimales), ya que los necesitarás en el apartado 3 e).

## Práctica 2: MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

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

#### a) Fichero de datos

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

```
O
H 1 1.0
H 1 1.0 2 105.0
```

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

#### b) Recuento de orbitales y electrones

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

#### c) Optimización de la geometría

Abre una terminal, pasa al subdirectorio QFIII/practica2 y ejecuta GAMESS con los datos del fichero H2O.inp. Abre el fichero de resultados y comprueba que los valores que has anotado en la libreta son correctos. Para ver directamente los resultados del último cálculo HF puedes buscar la palabra LOCATED utilizando el submenú Cerca... del menú Cerca. ¿Cuántos cálculos HF han sido necesarios para localizar la geometría de equilibrio? Mira la geometría resultante de la optimización (a continuación de **THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS**) y compárala con la experimental:  $R_{OH} = 0,957 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{HOH} = 104,5^\circ$ . Calcula el porcentaje de error de los valores obtenidos. Haz una representación esquemática de la molécula sobre un sistema de ejes cartesianos a partir de las coordenadas cartesianas que se indican un poco más arriba, indicando la numeración de los átomos (1, 2 y 3). Comprueba que el momento dipolar de la molécula tiene la dirección y sentido previsible y compara su módulo con el valor experimental (1,838 debyes). ¿Qué factores pueden influir en el error del valor calculado?

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

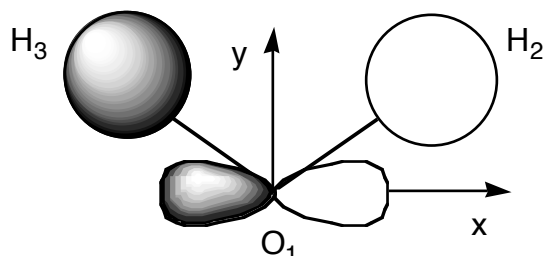
Los orbitales de una molécula *plana* pueden clasificarse como  $\sigma$  o  $\pi$  según sean simétricos o antisimétricos respecto de una reflexión sobre el plano molecular. Clasifica los OAs de la base y, teniendo en cuenta que los OMs  $\sigma/\pi$  han de ser combinaciones lineales de OAs  $\sigma/\pi$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

### e) Orbitales enlazantes y antienlazantes

Para cada OM de la geometría optimizada haz una representación esquemática de las principales contribuciones de los OAs a cada OM, teniendo en cuenta la orientación de la molécula respecto de los ejes cartesianos. Por ejemplo, el tercer OM es:

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

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



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

Clasifica los OMs como ocupados o virtuales, y los primeros como internos o de valencia. En el esquema del OM  $\phi_3$  se aprecia que este orbital tiene contribuciones atómicas importantes y del mismo signo (“solapamiento positivo”) por parte de OAs de valencia de los átomos contiguos O y H<sub>2</sub>, por un lado, y de los átomos O y H<sub>3</sub>, por otro; decimos, por ello, que es *enlazante* entre el O y cada átomo H. Si un OM de valencia tiene contribuciones atómicas importantes y de distinto signo (“solapamiento negativo”) entre dos átomos contiguos decimos que es *antienlazante*, entre ellos, y si sólo tiene contribuciones importantes por parte de un átomo o de átomos no contiguos será *no enlazante*. Clasifica los OMs de valencia de acuerdo con este criterio (puede ocurrir que unos orbitales sean más enlazantes que otros, y que el carácter enlazante o no enlazante de alguno sea discutible). Observa la ordenación energética de los OMs: el más estable es el interno, luego vienen los de valencia enlazantes, después los no enlazantes y, finalmente, los virtuales antienlazantes.

### f) Visualización de resultados

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

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

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

### g) Orbitales localizados

Un determinante no cambia si sustituimos sus filas (o columnas) por combinaciones lineales ortonormales de ellas. De acuerdo con esto, podemos substituir los OMs ocupados en un determinante de Slater por combinaciones lineales ortonormales de ellos sin que cambie el valor del determinante, es decir, sin que cambie la función de onda total del sistema. Esto permite substituir los OMs *ocupados* que se obtienen en un cálculo HF (los OMs *canónicos*) por OMs *localizados*, que se calculan transformando los canónicos mediante algún criterio de localización; por ejemplo, que la distancia media entre parejas de electrones sea mínima para electrones descritos por un mismo orbital y máxima para electrones de orbitales diferentes (*criterio de Boys*). Los orbitales resultantes se encuentran casi siempre localizados en las zonas de la molécula en las que el modelo de Lewis ubicaría los enlaces y los pares no enlazantes, lo cual proporciona un soporte teórico a este modelo empírico.

La inclusión del dato Local=Boys en el fichero H2O.inp hace que GAMESS utilice el criterio de Boys para localizar los orbitales canónicos ocupados obtenidos mediante un cálculo HF. Para representarlos con la aplicación wxMacMolPlt elige Localized Orbitals en el apartado de Select Orbital Set: de la ventana de Surfaces y sigue el mismo procedimiento que utilizaste para representar los orbitales canónicos. ¿A qué par de Lewis corresponde cada orbital localizado? A partir de las representaciones obtenidas con la aplicación wxMacMolPlt para los dos OMs canónicos  $\phi_2$  y  $\phi_3$  comprueba que la forma de los OMs localizados 2º y 3º se corresponde aproximadamente con la suma ( $\lambda_2 \approx \phi_2 + \phi_3$ ) y la diferencia ( $\lambda_3 \approx \phi_2 - \phi_3$ ) de aquellos. Comprueba también que los OMs localizados 4 y 5 son, aproximadamente, la suma y la diferencia de los dos OMs canónicos  $\phi_4$  y  $\phi_5$ .

Para representar la densidad electrónica total –que es la suma de los cuadrados de los OMs ocupados (canónicos o localizados)– clics sobre el botón Add... y selecciona 3D Total Electron Density. Haz que la superficie de densidad constante representada sea transparente para poder ver el esqueleto de la molécula. La densidad electrónica total puede determinarse experimentalmente, a diferencia de lo que ocurre con las densidades asociadas a cada OM por



separado. Los OM's canónicos y los localizados proporcionan distintas particiones de la densidad electrónica total.

### h) Optimización con una base extendida

Repite la optimización geométrica del H<sub>2</sub>O con la base 6-31G(d,p) que ya has utilizado en el apartado 1.3 d) de la práctica 1. Para utilizar esta base tendrás que cambiar la línea \$BASIS... del fichero de datos H2O.inp de la manera indicada en aquel apartado. También puedes cambiar la geometría inicial por otra en la que las dos distancias O–H no sean iguales, 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 obtenidos para la distancia OH y el ángulo HOH y compáralos con los correspondientes a los cálculos efectuados con la base mínima. ¿Por qué desciende la energía electrónica al aumentar la dimensión de la base?

*Observación:* cuando hay muchos orbitales virtuales, la aplicación GAMESS sólo muestra, para la geometría optimizada, un número de OM's virtuales igual al doble del número de ocupados.

## 2.2 Barreras de rotación interna

El objetivo de este apartado es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de la molécula de etano para distintas geometrías que representen sucesivos estadios de la rotación de uno de los grupos metilo respecto del otro, con el fin de evaluar la barrera energética que debe superarse para efectuar dicha rotación interna.

Calcularemos la energía potencial  $U$  (a nivel RHF-LCAO con base STO-3G) para distintos ángulos de rotación interna optimizando, para cada ángulo, el resto de las coordenadas nucleares. El fichero C2H6.inp del subdirectorio practica2 contiene los datos para efectuar cada cálculo, a falta únicamente de sustituir el doble interrogante ?? por el valor del ángulo de rotación. La especificación de la molécula y de su geometría inicial se efectúa del siguiente modo (la primera fila y la primera columna de la tabla se han incluido para facilitar la explicación, pero no aparecen en el fichero):

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

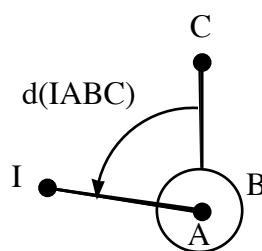


Figura 1

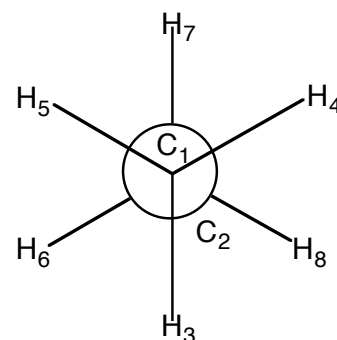


Figura 2

El primer átomo es un C y el segundo el otro C, separado una distancia de 1,5 Å del primero:  $R(\text{IA}) = R(21) = 1,5\text{Å}$ . El tercero es un H situado a 1,0 Å del primero ( $R(\text{IA}) = R(31) = 1,0\text{Å}$ ) y formando un ángulo de  $100^\circ$  con éste y el segundo ( $\alpha(\text{IAB}) = \alpha(312) = 100,0^\circ$ ). Los ángulos  $\alpha(\text{IAB})$  se toman siempre positivos y  $\leq 180^\circ$ . A partir del cuarto átomo la especificación se efectúa del modo siguiente:

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

donde S es el símbolo químico del I-ésimo átomo, R(IA) es la *distancia* entre los núcleos I y A,  $\alpha(\text{IAB})$  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  $R(\text{IA}) = R(41)$  de 1,0 Å del primero (que es un C); el ángulo del enlace  $\alpha(\text{IAB}) = \alpha(412)$  (HCC) es de  $100,0^\circ$  y el diedro  $d(\text{IABC}) = d(4123)$  (HCCH) es de  $120,0^\circ$ . *Para especificar la posición de un átomo I sólo se puede hacer referencia a átomos A, B y C que estén por encima del I en la lista.*

### a) Recuento de orbitales y electrones

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

### b) Optimización restringida

Substituye el doble interrogante del fichero C2H6.inp (ángulo diedro 6-2-1-3) por 60.0 y efectúa el cálculo correspondiente (cambia de directorio en la terminal antes de ejecutarlo: cd . . y cd practica2). Observa que en el fichero de datos se ha especificado, en la segunda línea, **nzVar=18** (el número de coordenadas internas) y se ha añadido una última línea:

```
$STATPT iFreez(1)=12 $END
```

para que se mantenga fija (se “congele”) la 12ª coordenada interna –el ángulo diedro 6-2-1-3– durante la optimización geométrica (optimización “restringida”). Las demás coordenadas internas se optimizan independientemente.

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).

¿Cuántas variables independientes se habrán optimizado? Anota con cuatro decimales los valores de  $U$  y  $V_{nuc}$  para la geometría optimizada, así como la distancia C-C (con tres decimales) y el ángulo H-C-C (con un decimal) correspondiente al H cuyo diedro ha sido fijado (busca LOCATED y consulta, un poco más abajo, la tabla THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX).

### c) Curvas de energía

Repite la optimización restringida para los siguientes valores del ángulo de rotación interna:  $45^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $15^\circ$  y  $0^\circ$  (conformación eclipsada), anotando en cada caso los valores obtenidos para  $U$

y  $V_{nuc}$ , la distancia C-C y el ángulo H-C-C. Interpreta las pequeñas variaciones que se producen en estos dos parámetros al pasar de la conformación alternada a la eclipsada. Representa las energías  $U$ ,  $V_{nuc}$  y  $E_{el}$  en función del ángulo de rotación interna. ¿Cómo serían las curvas completas (ángulo diedro desde 0 hasta 360°)? Observa que la repulsión internuclear es mínima para la conformación eclipsada, lo cual, a primera vista, puede resultar chocante (es la de mayor impedimento estérico). Interpreta este hecho teniendo en cuenta las variaciones que experimentan la distancia C-C y el ángulo H-C-C, antes anotados. Indica si el impedimento estérico que origina la barrera es un efecto debido fundamentalmente a la repulsión interelectrónica o a la repulsión internuclear. Calcula la diferencia entre los valores de  $U$  para las conformaciones eclipsada y alternada y compárala con el valor experimental de la barrera rotacional: 2,93 kcal/mol (1 hartree equivale a 627,51 kcal/mol). Deberías obtener un resultado de unas 2,9 kcal/mol (la coincidencia con el valor experimental es sorprendentemente buena, dado el método de cálculo y la base utilizados, por lo que cabe sospechar que se haya producido cierta compensación de errores).

#### d) Barrera rotacional del 1,2-difluoroetano

Modifica el fichero C2H6.inp para calcular la variación de  $U$  con la rotación interna del 1,2-difluoroetano. ¿Qué intervalo de ángulos diedros tendrás que recorrer para determinar las barreras de rotación interna de esta molécula? Efectúa los cálculos necesarios para obtener la curva de  $U$  en función del ángulo de rotación interna (basta que aumentes este parámetro de 30° en 30°). Observa que la conformación más estable no es la que tiene los F en posiciones opuestas (*anti*), como cabría esperar en base al mayor volumen de estos átomos en comparación con el de los hidrógenos, sino la que los tiene en posiciones vecinas (*gauche*). Este “efecto gauche” se produce en moléculas con grupos X-C-C-Y en los que X e Y son muy electronegativos (F, OH, etc.).

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

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

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

Crea un fichero de datos con nombre NH3.inp para calcular la barrera de energía potencial  $U$  asociada al movimiento de inversión del amoníaco. Para especificar la geometría inicial de la molécula de una manera que permita modificarla fácilmente para seguir el movimiento de

inversión, conviene incluir en la lista de átomos –la *Z-matrix*– un primer “átomo” con símbolo X que el programa no considerará como un átomo real, sino como un punto de referencia –un *dummy*– para definir la geometría molecular. A partir de la información de la *Z-matrix* el programa calcula las coordenadas cartesianas de cada núcleo y se prescinde del *dummy* para el resto de los cálculos. Para que el fichero de datos sea más sencillo fija en 1.0 Å la distancia N-H y no optimices la geometría en cada punto de la curva. Representa la energía  $U$  frente a la coordenada de inversión que hayas elegido y calcula la altura de la barrera de energía potencial.

## Práctica 3: MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

En las prácticas anteriores hemos resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica de una molécula y analizado la información que puede extraerse de sus soluciones. En esta práctica calcularemos la matriz de derivadas segundas (*hessiana*) de la superficie de energía potencial de la molécula en su geometría de equilibrio y la diagonalizaremos para obtener los modos normales de vibración y sus frecuencias, información necesaria para el estudio del movimiento nuclear y los espectros vibracionales, y para el cálculo de propiedades termodinámicas.

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, además de los movimientos de traslación y rotación. De acuerdo con la mecánica clásica, dichos movimientos vibracionales pueden descomponerse en  $3N-6$  ( $3N-5$  si la geometría de equilibrio es lineal) movimientos sencillos que se conocen como *modos normales de vibración*. En cada uno de éstos (por ejemplo, el modo normal  $i$ ) todos los núcleos oscilan sinusoidalmente con la misma frecuencia ( $\nu_i$ ) y la misma fase (pasan por sus posiciones de equilibrio al mismo tiempo). Para determinar la dirección y amplitud de las oscilaciones de los núcleos en cada modo normal, así como la frecuencia de las mismas,

debe calcularse la matriz hessiana  $\mathbf{U}$  ( $U_{kl} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_k \partial q_l} \right)_e$ ) de la energía  $U$  expresada en función de

las coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas:  $q_1 = (X_1 - X_{1e})\sqrt{m_1}$ , ... ,  $q_{3N} = (Z_N - Z_{Ne})\sqrt{m_N}$ . Si llamamos  $\mathbf{L}$  a la matriz que diagonaliza la matriz  $\mathbf{U}$  ( $\mathbf{L}^t \mathbf{U} \mathbf{L} = \Lambda$ ), cada columna de  $\mathbf{L}$  (cada vector propio de  $\mathbf{U}$ ) determina un modo normal; por ejemplo, los elementos de la columna  $i$  ( $L_{1i}, \dots, L_{3Ni}$ ) determinan las amplitudes relativas de la oscilación de las coordenadas  $q_1, \dots, q_{3N}$  en el modo normal  $i$ , lo cual permite obtener inmediatamente los desplazamientos máximos relativos de cada coordenada nuclear en dicho modo normal<sup>2</sup>:

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

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

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

un modo normal:

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

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

El fichero H2O\_HF.inp contiene los datos para determinar los modos normales de la molécula H<sub>2</sub>O a nivel Hartree-Fock con la base utilizada en el apartado h) de la práctica 2.1:

---

<sup>2</sup> En las expresiones siguientes se ha omitido una constante multiplicativa con unidades de LM<sup>1/2</sup> que determina la amplitud de las oscilaciones, a la cual se ha asignado el valor 1.

6-31G(d,p). La geometría especificada en el fichero ha sido previamente optimizada con el mismo método de cálculo, para asegurar que corresponde a un mínimo de la función  $U$ . La opción `RUNtyp=hessian` (primera línea del fichero) indica a GAMESS que ha de calcular la hessianana de  $U$  y diagonalizarla. Ejecuta la aplicación GAMESS con esos datos. En el fichero de resultados H2O\_HF.log busca, después de la información sobre el cálculo HF, la relativa al cálculo de la matriz hessiana (CARTESIAN FORCE CONSTANT MATRIX) y su diagonalización (NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION). Los elementos de la matriz  $\mathbf{L}$  divididos por la raíz de la masa del núcleo correspondiente ( $L_{ii} / \sqrt{m_i}$ , etc.) aparecen un poco más abajo (los bloques de datos que se inician con las etiquetas TRANS. SAYVETZ y ROT. SAYVETZ no corresponden a aquella matriz). En el encabezamiento de cada columna aparece la frecuencia del modo normal (expresada como número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$ ) y el factor de probabilidad que determina la intensidad de la banda correspondiente en el espectro IR de la molécula. Los modos normales que corresponden a traslaciones y rotaciones de la molécula sin deformarla son los seis primeros, y deberían tener frecuencias nulas, aunque la imprecisión de los cálculos puede hacer que aparezcan con números de ondas de decenas de  $\text{cm}^{-1}$  (o incluso mayores). Los  $3N-6$  modos restantes son los de vibración, que tienen números de ondas claramente positivos e implican deformación de la molécula.

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

Para comprobar que las representaciones que has efectuado son correctas, abre el fichero de resultados con el programa wxMacMolPlt y selecciona en el menú Subwindow la opción Frecuencias. Selecciona y visualiza un modo normal de vibración clicando sobre una de los 3 últimos números de ondas. Para visualizar el modo normal, selecciona la opción Animate Mode del menú View de la ventana principal. La amplitud de las oscilaciones se representa muy aumentada para que se aprecie bien el tipo de movimiento. Visualiza los demás modos (ten en cuenta que la animación está pensada para las vibraciones, y las oscilaciones que se muestran para los modos traslacionales y rotacionales son ficticias). En el caso de las traslaciones existe un error en la representación que hace que el desplazamiento del O aparezca mayor que los de los Hs, cuando deberían ser todos iguales.

Teniendo en cuenta que el momento dipolar de la molécula puede considerarse como una resultante de momentos dipolares de enlace, expresables a su vez como productos de cargas atómicas por distancias de enlace, indica si es previsible que varíe el momento dipolar de la

molécula en cada modo normal de vibración. ¿Cabe esperar que estos modos sean activos en el infrarrojo?

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

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

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

donde  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  es la suma del operador energía cinética de un electrón y el de atracción con los núcleos y  $\hat{v}_{re}(\vec{w}_i)$  es el operador que representa, aproximadamente, la repulsión promedio entre un electrón y los demás en el método HF;  $\vec{r}_i$  es el vector de posición del electrón  $i$  y  $\vec{w}_i$  representa sus coordenadas de posición y de espín. Si tomamos  $\hat{H}^{HF}$  como hamiltoniano electrónico no perturbado y, como perturbación, la diferencia entre el operador de repulsión exacto y el aproximado 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 GAMESS la corrección de segundo orden a la energía (*cálculo MP2*) se ha de incluir la opción **MPlevl=2** en el primera bloque del fichero de datos (entre \$CONTRL y \$END). El fichero H2O\_MP2.inp incluye los datos para llevar a cabo la optimización de la geometría (RUNtyp=Optimize) y el cálculo de los modos normales mediante el método MP2 (la opción **HssEnd=.T.** en la línea que empieza por \$STATPT hace que se calculen los modos normales y las propiedades termodinámicas una vez optimizada la geometría). Ejecuta GAMESS con estos datos. En el fichero de resultados aparece, un poco antes del mensaje EQUILBRIUM GEOMETRY LOCATED, un desglose de la energía MP2 como suma de la energía HF y la corrección perturbativa de segundo orden (la de primer orden está incluida en la energía HF) ¿Que estimación de la energía de correlación proporciona el método MP2 para la geometría de equilibrio?

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. Después de estos cálculos, hacia el final del fichero, están los modos normales.

Comprueba que los errores en los números de ondas vibracionales han pasado a ser del orden de las decenas de  $\text{cm}^{-1}$ , un orden de magnitud menores que con el método HF.

### c) Modos normales del $\text{H}_2\text{O}$ (método DFT)

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

Para hacer un cálculo DFT-KS-B3LYP basta cambiar en el fichero H2O\_MP2.inp la opción `MPLevl=2` por `DFTtyp=B3LYP`, añadir la línea `$FORCE METHOD=SEMINUM $END` y guardar el fichero modificado con el nombre H2O\_DFT.inp. Ejecuta GAMESS con estos datos y comprueba que los errores en los números de ondas resultantes son del orden de las decenas de  $\text{cm}^{-1}$ .

### d) Modos normales del $\text{CO}_2$ (método HF)

El fichero CO2\_HF.inp contiene los datos necesarios para calcular los modos normales del  $\text{CO}_2$  a nivel HF/6-31G(d) (la misma base que has utilizado para el  $\text{H}_2\text{O}$ , pero sin  $p$ 's, ya que no hay hidrógenos), con la geometría optimizada a este mismo nivel. Observa que ésta se ha especificado en coordenadas cartesianas (`Coord=prinAxis`). Ejecuta 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 los números de ondas obtenidos con las experimentales:  $673,2 \text{ cm}^{-1}$  (flexión),  $1354,0 \text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica) y  $2396,3 \text{ cm}^{-1}$  (tensión asimétrica). ¿Cuáles de estos modos serán activos en el infrarrojo?

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

Como complemento del apartado 1.3 d) calcula la energía de disociación  $D_0 \approx D_e - h\nu_e/2$  de la molécula HCl mediante el método CI/6-31G(d,p) a partir del valor que obtuviste para  $D_e$ . Para calcular la frecuencia vibracional de la molécula has de hacer un cálculo de la hessiana (`RUNtyp=Hessian`) para la distancia internuclear de equilibrio obtenida en aquel apartado. Recuerda que los cálculos CI se han de ejecutar con un solo *core* (`rungms HCl_CI.inp 1`). Ten en cuenta que este cálculo es relativamente costoso y requerirá más tiempo que los anteriores. Deberías obtener un valor de  $D_0 \approx 4,38 \text{ eV}$ .

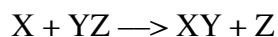


## Práctica 4: CAMINO DE REACCIÓN. ESTADO DE TRANSICIÓN

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 proporciona la termodinámica estadística.

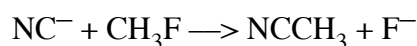
Para estudiar una reacción química bajo la aproximación de Born-Oppenheimer deberemos empezar por calcular la zona pertinente de la “superficie” de energía potencial  $U$  que rige el movimiento de *todos* los núcleos de las especies reaccionantes: la “supermolécula”. Esto exige resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para diferentes geometrías de dicha supermolécula. Los reactivos corresponderán a geometrías de ésta en las que la distancia entre las moléculas reaccionantes sea elevada y los productos a geometrías en las que las especies producidas en la reacción estén muy separadas. Llamamos *coordenada de reacción* a la sucesión de geometrías de mínima energía potencial ( $U$ ) que conecta reactivos y productos. Si la reacción transcurre en una sola etapa elemental, la función  $U$  tendrá un único máximo sobre la coordenada de reacción, que corresponderá a un “punto de silla” de la 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  $d$  (sin funciones de polarización en los

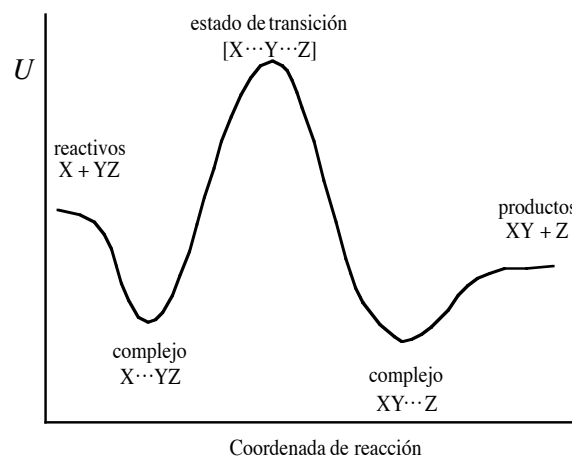


Figura 3

hidrógenos) y *difusas*<sup>3</sup> (+) para la supermolécula  $(\text{NCCH}_3\text{F})^-$  a diferentes geometrías: partiendo de una próxima a la de equilibrio de las moléculas  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $\text{NC}^-$  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  $\text{NCCH}_3$ . 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, al tamaño de la base, y al cálculo de magnitudes termodinámicas que requiere obtener los modos normales de vibración.

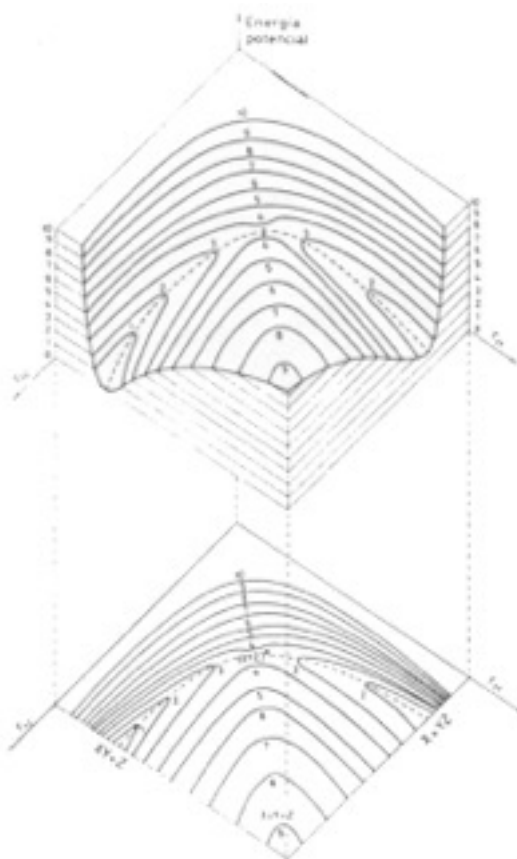


Figura 4

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

##### Constante de equilibrio

Empezaremos determinando el cambio energético que acompaña a la reacción a partir de cálculos independientes de las energías de cada reactivo y cada producto. 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 $\text{NC}^-$
FCH3.inp	para la molécula $\text{CH}_3\text{F}$
F-.inp	para el anión $\text{F}^-$ (en este caso no hay optimización)
CH3CN.inp	para la molécula $\text{NCCH}_3$

Observa la especificación de la carga negativa en los aniones (*iCharg=-1*). En la especificación de la geometría del  $\text{NCCH}_3$  aparece una línea de más con símbolo atómico “X” que corresponde a un punto de referencia en el espacio (un *dummy*) que se incluye para completar la especificación de la geometría molecular. El motivo es que la molécula tiene tres átomos colineales (C-C-N) y, si queremos especificar la posición del átomo N a partir de las de los átomos de carbono mediante el sistema *Z-matrix*, nos encontraremos con que no podemos definir su ángulo diedro. Dibuja esta molécula indicando la numeración de los átomos.

Ejecuta GAMESS con cada uno de los ficheros de datos indicados. Como los ficheros de resultados son muy largos es mejor que los abras con el visualizador wxMacMolPlt para localizar con facilidad los datos que necesitas (asegúrate de que haya terminado el cálculo antes de

<sup>3</sup> Las funciones de base difusas tienen la misma expresión matemática que las de valencia pero sus parámetros exponenciales son más pequeños, lo cual hace que decrezcan más lentamente con la distancia al núcleo. Son necesarias para obtener una buena descripción de especies aniónicas y de interacciones intermoleculares. La especificación *DiffSP=.T.* del fichero de datos hace que se incluya una función difusa por cada OA de valencia *s* o *p* de todos los átomos excepto los de hidrógeno.

visualizar los resultados, y clicas en NO cuando pregunte si quieres leer los orbitales naturales). Anota, con *todos* los decimales que aparecen, los valores de la energía MP2 correspondientes a las geometrías optimizadas de cada molécula (abajo de la ventana en la que aparece dibujada la molécula) y del  $F^-$ . Suma las energías  $U_e$  de los reactivos, por un lado, y las de los productos, por otro, las cuales determinarán las asíntotas del perfil energético de la reacción.

Abre con el `gedit` el fichero de resultados del  $CH_3F$  y, al final, verás unas tablas precedidas del epígrafe **THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K**. Éstas contienen información sobre propiedades termodinámicas a  $25^\circ C$  y 1013,25 hPa, desglosadas en contribuciones electrónica, traslacional, rotacional y vibracional, tanto en kJ/mol como en kcal/mol.

La primera columna (E) corresponde a la *energía interna molar* de la especie objeto del cálculo ( $CH_3F$ ). Su contribución electrónica (incluida  $V_{nuc}$ ) es nula porque se ha adoptado  $U_e$  como origen de energías y ha supuesto que la población de los estados electrónicos excitados es despreciable. Esto es cierto cuando sus energías de excitación son grandes frente a  $kT$ , como ocurre para la mayor parte de las moléculas a temperatura ambiente. No obstante, para calcular los cambios energéticos en la reacción se han de tener en cuenta las diferencias entre las energías  $U_e$  de reactivos y de productos, lo cual exige referirlas a un origen común. El origen que se adopta normalmente en los cálculos químico-cuánticos corresponde a un estado en el que núcleos y electrones se encuentran infinitamente separados ( $\langle U \rangle = 0$ ) y en reposo ( $\langle T \rangle = 0$ ), y es común para reactivos y productos. Como todas las moléculas de una misma especie tienen la misma energía  $U_e$ , la contribución de ésta a la energía interna molar será  $N_A U_e$ . La aplicación GAMESS utiliza expresiones deducidas mediante mecánica estadística para calcular las contribuciones traslacional (TRANS.), rotacional (ROT.) y vibracional (VIB.), las cuales se recogen en esta columna de la tabla junto con su suma (TOTAL). Comprueba que la contribución traslacional es  $(3/2)RT$ . Esto es cierto para cualquier molécula, como puedes verificar utilizando la expresión de la energía interna traslacional en función de  $z_{tr}$  (consulta el formulario). La teoría cinética de gases permite justificar este resultado en base a los 3 grados de libertad asociados al movimiento traslacional (movimiento a lo largo de 3 ejes perpendiculares). La energía interna rotacional es  $(3/2)RT$  para moléculas no lineales y  $RT$  para las lineales (3 y 2 grados de libertad rotacionales, respectivamente). En el caso de la contribución vibracional la cuantización de la energía es demasiado relevante para poder estimar la energía interna a partir de las expresiones clásicas para la energía, y los valores calculados no pueden racionalizarse de una manera sencilla en base al recuento de grados de libertad.

La segunda columna de la tabla (H) recoge las distintas contribuciones a la *entalpía molar* ( $H = E + PV$ ) de la especie reaccionante. Como el único movimiento que contribuye a la presión es el traslacional, y  $PV = RT$  para 1 mol de gas ideal, la contribución traslacional de  $H$  será igual a la de  $E$  más  $RT$  (compruébalo). Puedes comprobar también que las contribuciones electrónica, rotacional y vibracional de  $H$  son iguales a las de  $E$ . La entalpía molar referida al origen común se obtendrá sumando la contribución electrónica ( $N_A U_e$ ) a las otras tres (H TOTAL). Ten en cuenta que, como la energía molecular  $U_e$  resultante del cálculo HF+MP2 está expresada en hartrees, deberás convertirla a kJ para que, una vez multiplicada por el número de Avogadro, produzca un resultado en kJ/mol.

La tercera columna de la tabla (G) recoge las distintas contribuciones a la *energía de Gibbs* (o *energía libre*) molar:  $G = H - TS$ . Como prácticamente todas las moléculas están en su estado electrónico fundamental (máximo grado de “orden electrónico”), la contribución electrónica de la entropía molar es nula, y la contribución electrónica de  $G$  será igual que la de  $H$  y que la de  $E$ :  $NAU_e$ .

En la tabla aparecen también las contribuciones a las capacidades caloríficas molares (CV y CP) y a la entropía molar (S).

Abre una hoja de cálculo y construye una tabla con la entalpía, la energía de Gibbs (incluyendo en ambos casos la contribución electrónica) y las distintas contribuciones a la entropía de cada especie reaccionante. Tendrás que coger, como mínimo, 4 decimales en los valores de  $U_e$  expresados en hartrees para evitar introducir errores mayores que 0,5 al pasar a kJ/mol. Calcula la entalpía total de los reactivos y la de los productos e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica (deberías obtener un valor aproximado de  $-30,64$  kJ/mol para  $\Delta H$ ). ¿Cómo se desplazará el equilibrio al variar la temperatura?

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

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

Deberías obtener un valor de unos  $-21,72$  kJ/mol para  $\Delta G^0$  y una  $K_{eq}$  en torno a 6400. Si vas bien de tiempo puedes comprobar tu previsión respecto de la variación de la constante de equilibrio con la temperatura repitiendo los cálculos para una temperatura diferente de 298,15 K; por ejemplo, 320 K. Para ello has de incluir la siguiente línea:

```
$FORCE TEMP=320 $END
```

en el fichero de datos de cada especie reaccionante (por ejemplo, al final del fichero).

Comprueba que la entropía de la reacción es de  $-0,030$  kJK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> aproximadamente, e indica si el término entrópico de  $\Delta G$  ( $-T\Delta S$ ) favorece o desfavorece la reacción.

### b) Perfil energético de la reacción

Para obtener un esbozo del perfil energético de la reacción efectuarás nueve optimizaciones restringidas de la supermolécula (NCCH<sub>3</sub>F)<sup>-</sup> fijando la distancia C-C en sucesivos valores decrecientes de 0,25 en 0,25 Å. Empieza con una distancia de 3,5 Å (a la que aún no se ha formado el enlace C-C) y termina con 1,5 Å (valor próximo a la distancia C-C en la molécula NCCH<sub>3</sub>). 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.<sup>4</sup> Para cada cálculo abre el fichero de resultados con el wxMacMolPlt y anota, en una hoja de cálculo, la distancia C-C que has puesto en el fichero de datos, la energía HF+MP2 correspondiente a la geometría optimizada (con 4 decimales), la distancia C-F (con 3 decimales) y uno de los ángulos FCH (con un decimal). Para ver los valores de estas coordenadas haz que el programa identifique los átomos (View → Atom Labels → Atom Number) y selecciona Subwindow → Z-Matrix

<sup>4</sup> La presencia de más de 2 átomos alineados ha llevado a introducir un *dummy* en la especificación de la geometría en coordenadas internas, lo cual –debido a una particularidad del GAMESS– obliga a redefinir estas coordenadas mediante el bloque \$ZMAT...\$END para poder especificar la coordenada que se ha de fijar.

Calculator. Representa las energías HF+MP2 obtenidas para cada distancia C-C en función de la diferencia “distancia C-C – distancia C-F”. Incluye también en la gráfica 2 puntos extremos para representar la energía de los reactivos y la de los productos calculadas en la cuestión a) (aunque las distancias C-C de los reactivos y C-F de los productos deberían ser infinitas, puedes asignarles un valor de 5 Å para poder incluirlas en la gráfica). La representación que obtendrás es la proyección del perfil energético de la reacción sobre un plano vertical que corta al horizontal por la recta punteada de la figura 4. Analiza e interpreta los cambios energéticos y geométricos que acompañan a la reacción.

### c) Estado de transición

El máximo que presenta el perfil de la reacción corresponde al estado de transición, que es un punto de silla (*saddle point*) de la función  $U$ . Aunque éste no es un extremo (máximo o mínimo) es un punto estacionario y, por lo tanto, de gradiente ( $\bar{\nabla}U$ ) nulo. Para precisar mejor la geometría de la supermolécula en este punto debe minimizarse la norma del vector  $\bar{\nabla}U$  partiendo de una geometría lo más próxima posible a del punto buscado. Para llevar a cabo esta minimización debes poner `RUNtyp=sadPoint` en la primera línea del fichero de datos FCH3CN-.inp, asignar a las distancias C-C y C-F los valores que corresponden al punto más elevado del perfil (2.00 y 2.15 Å respectivamente). En la línea que comienza por \$STATPT tendrás que eliminar la indicación `iFreez(1)=10` para que se optimice también la distancia C-C, poner `Hess=Calc` para que se calcule la matriz hessiana de  $U$  para la geometría de partida, y añadir la opción `HssEnd=.T.` para que se calculen los modos normales y las magnitudes termodinámicas al final de la optimización (este cálculo durará bastante más que los anteriores). Ten en cuenta que, en general, la localización de estados de transición es una tarea bastante más complicada de lo que este sencillo ejemplo pueda sugerir. Ejecuta el GAMESS con estos datos y anota la energía de Gibbs correspondiente al punto de silla (`SADDLE POINT LOCATED`) y las distancias C-C y C-F. Compara las distancias C-F y C-C del estado de transición con sus valores en las geometría de equilibrio de las moléculas  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $\text{NCCH}_3$ . Verás que corresponden a un estado en el que se ha iniciado la ruptura del enlace C-F de la primera al tiempo que se ha comenzado a formar el enlace C-C de la segunda. Añade este punto a la gráfica del perfil de reacción.

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

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

Si  $\lambda_i$  es negativo el valor de  $\bar{\nu}_i$  será imaginario, lo cual se indica en el fichero de resultados mediante una 'I' a continuación del dato numérico. Aunque, en este caso,  $\bar{\nu}_i$  no representa una frecuencia propiamente dicha, se le suele llamar “frecuencia imaginaria”.

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

#### **d) Energía de Gibbs de activación. Constante de velocidad**

A partir de las energías de Gibbs de los reactivos y del estado de transición calcula la energía de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y la constante de velocidad de la reacción a 298,15 K y 1013,25 hPa utilizando la ecuación de Eyring:

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

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

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

El perfil obtenido en b) pone de manifiesto que, al acercarse el anión  $\text{NC}^-$  a la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ , ambos reactivos forman un complejo –estabilizado por interacciones de tipo ion-dipolo principalmente– ya que la función  $U$  presenta un mínimo a una distancia C-C grande comparada con los valores típicos del enlace C-C. Optimiza la geometría de este mínimo (fichero de datos `FCH3CN-.inp`) partiendo de una distancia C-C próxima al mínimo (por ejemplo, 3.0 Å) y una distancia C-F próxima a la de equilibrio (por ejemplo 1.4 Å). En la línea que comienza por `$STATPT` puedes quitar la opción `Hess=Calc` (el cálculo previo de la matriz hessiana es costoso, y no suele ser necesario para la localización de mínimos de energía), pero deja la opción `HssEnd=.T.` para que puedas comprobar el carácter de mínimo de la geometría obtenida.

Observa que la geometría de cada reactivo en el complejo es muy parecida a la de las moléculas aisladas, como corresponde a una asociación intermolecular.

Los productos también forman un complejo de este tipo. Compruébalo optimizando la geometría del  $(\text{NCCH}_3\text{F})^-$  a partir de unas distancias C-C y C-F de 1.4 y 3.0 Å respectivamente.

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

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

Mira si las geometrías obtenidas en el apartado anterior para los complejos de reactivos y de productos corresponden a verdaderos mínimos. Verás que el complejo de productos tiene 2 modos de frecuencia imaginaria, que deforman la geometría colineal CCF acercando el F a alguno de los Hs. Para encontrar el verdadero mínimo tendrás que distorsionar la geometría inicial desplazando el F hacia alguno de los Hs y repetir la optimización. Puedes hacerlo mediante el wxMacMolPlt: Builder -> Show Toolbar -> Select -> Clic en el F -> Edit -> Arrastrar el F hacia uno de los H -> Subwindow -> Input Builder -> Write File (pon un nombre con extensión .inp). Optimiza la nueva geometría, comprueba que has obtenido un verdadero mínimo y representa el resultado. Interpreta el cambio geométrico que se ha producido teniendo en cuenta que el F<sup>-</sup> es un anión monoatómico.

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

## Práctica 5: UTILIZACIÓN DE LA APLICACIÓN GRÁFICA GABEDIT

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

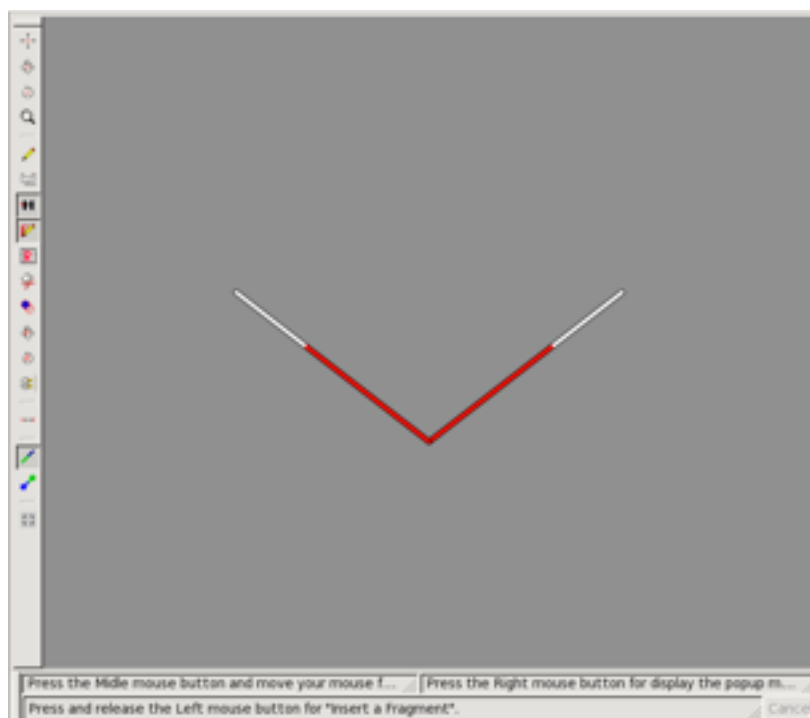
### 5.1 Geometry optimization of H<sub>2</sub>O

#### a) Building the molecule

1. Open Gabedit and Click on the Draw Geometry button.



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



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

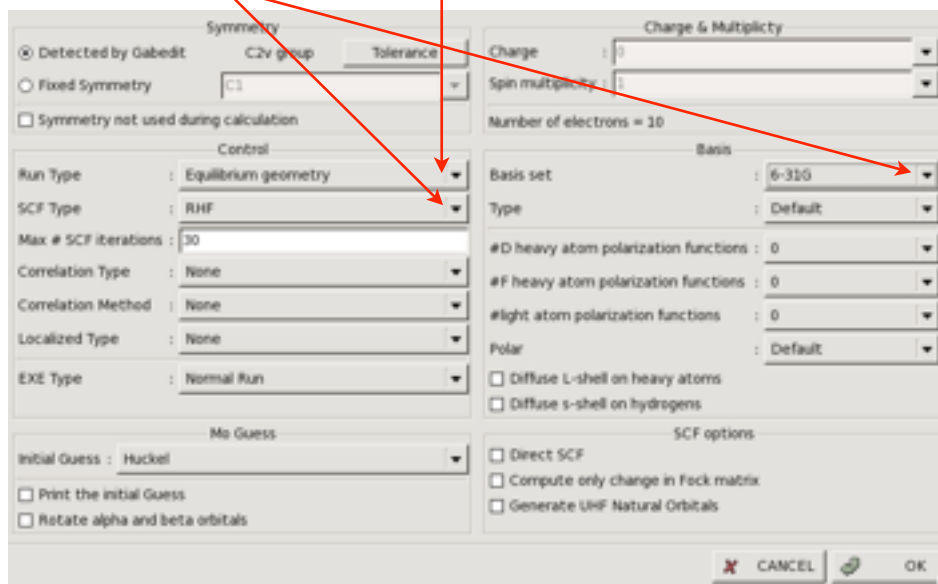
1. Close the *Draw Geometry* window.

2. Click on *New Gamess input file*.





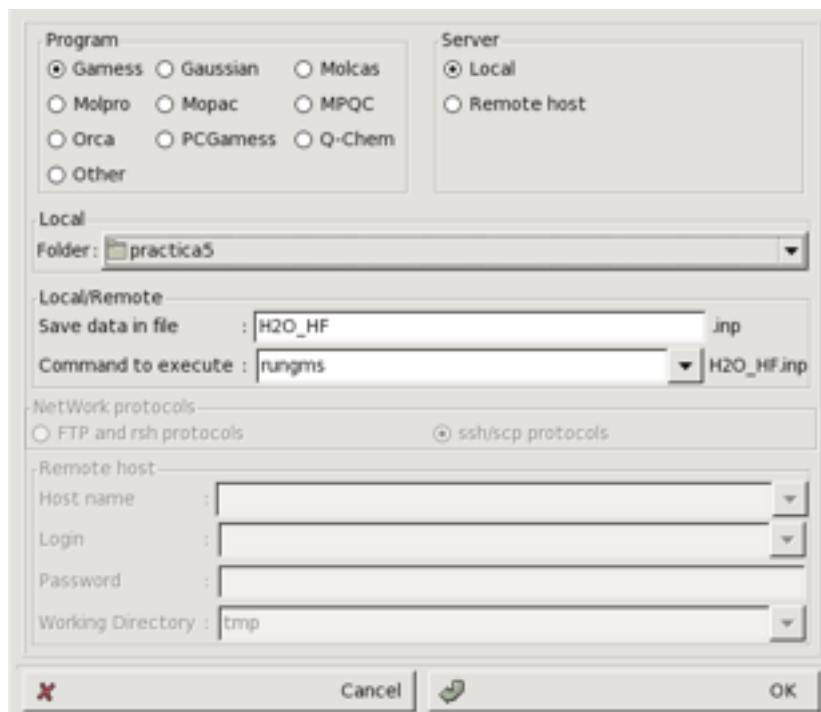
3. Select *Equilibrium geometry* for *Run Type* (geometry optimization).
4. Select *RHF* method.
5. Select *6-31G* Basis set.



6. Click to *OK* button.
7. Click to *Run a program* button.



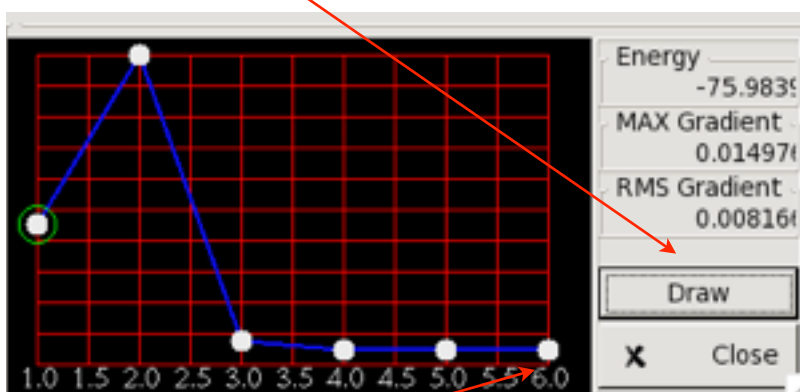
8. Select a *Folder* and type *H2O\_HF* at *Save data file* text zone



9. Click to *OK* button.. Gaussess starts at background job
10. Select *H2O\_HF.log* at the top of the the main window.
11. Click to *Update/End* button for reloading the output file.

12. When the job completes click to *Geom. Conv.*

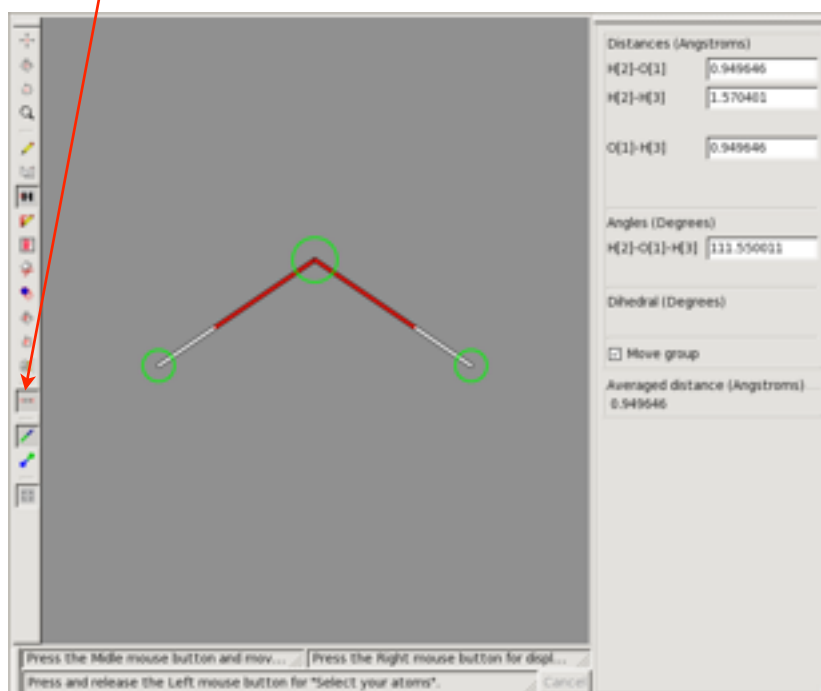
13. Click to *Draw*



14. See intermediate geometries by clicking on other points of the energy curve. Select the last point.

15. Click on the *Draw Geometry* area with right button and select *Labels > Numbers*.

16. Click to *Measure* button and select the H, O and H atoms to see the values of the internal coordinates.



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

1. Close geometry windows.

2. Click on *New Gamess input file*



3. Select *Equilibrium geometry* for *Run Type*.

4. Select *Density Functional Theory* for *Correlation type*.

5. Select *6-31G* for *Basis set*.

6. Click to *OK* button.
7. Click to *Run a program* button.



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

#### d) Visualizing the orbitals and the electronic density

1. Close geometry windows.
2. Click to *Display Geometry/Orbitals/Density/Vibration* button.



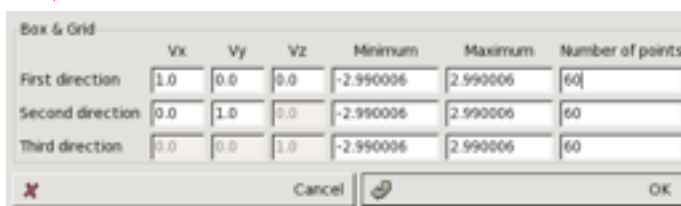
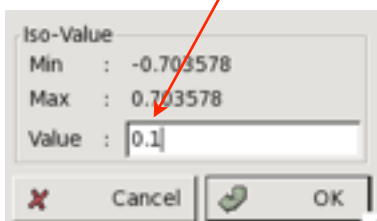
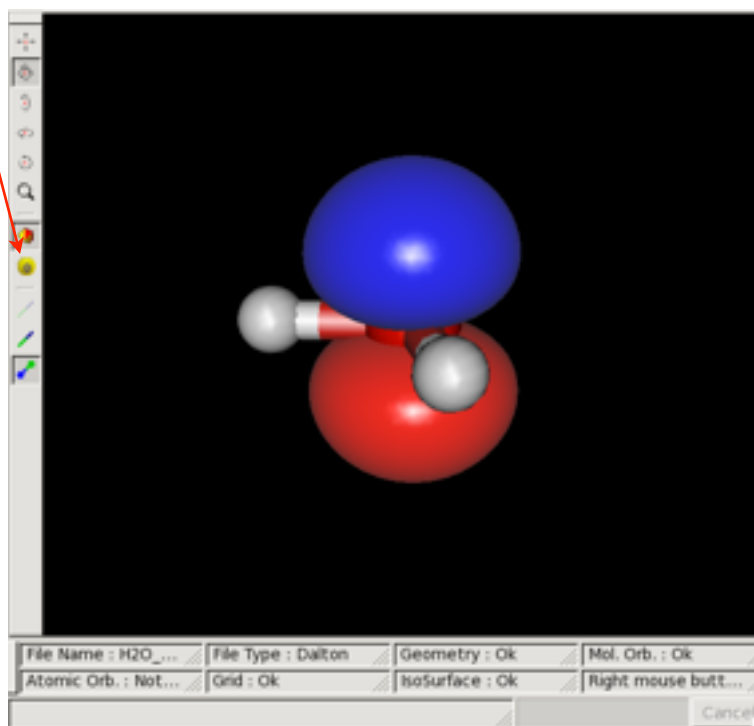
3. Right click on the black window, select *Orbitals > Read geometry and orbitals from a Gamess output file* and then *H2O\_B3LYP.log* and click *Open*.
4. The HOMO is automatically selected. Click *OK* and *OK* again in the two appearing windows to visualize this orbital.

5. Click to the *Optimal Camera* button. You can easily change the display type by right clicking on the window and selecting the type of rendering: *Render > Geometry* and/or *Render > Surface*, etc.

6. Right click on the window and select *Surfaces > Delete all*, then *Density > Electronic*. Click to *OK* (two times) and choose 0.1 for the isovalue. For smaller values the surface is larger and you should increase the size of the box containing the picture.

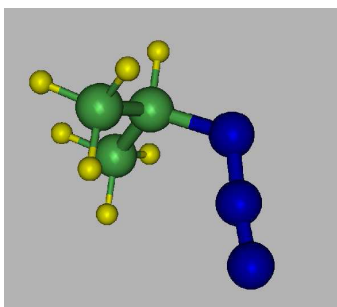
7. Right click and select *Orbitals Slideshow*.

10. Select several orbitals and click to *OK*.



## 5.2 Infrared spectrum of 2-azido-propane (isopropylazide)

So as to further practice with the molar editor we will build a preliminar structure for this molecule:



### a) Building the molecule

1. Exit *Gabedit* and open it again.
2. Click on *Draw geometry* button.
3. Right click on the gray zone, select *Add > Add a fragment > Functionals > Isopropyl* and click to the gray zone.
4. Select the *Rotation* button (upper left zone of the window). See the notes at the bottom of window (move the mouse while holding down the left button to rotate).
5. Select the *Translation* button (upper left zone of the 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).
6. Select the *Zoom* button (upper left zone of the window). See the notes at the bottom of window (move the mouse while holding down the left button to zoom).
7. Select the *Measure* button (left of the window):
  - Right click and select *Labels > Symbols&Numbers*.
  - Right click and select *Labels > Distances*.
  - Select one, two, three or four atoms. The distance, angle and dihedral angle are displayed on the right of the window.
8. Orient the molecule with the  $C_2$  rotation axis perpendicular to the screen and the  $CH_2$  pointing to you.
7. Select the *Insert/Change atoms or bond* button (a pencil).
  - Deactivate the *Adjust hydrogens* button.
  - Click on the *Set atom to insert* button (periodic table) and select Nitrogen.
  - Click on one hydrogen atom connected to the central carbon. The hydrogen atom is replaced by N atom ( $N_1$ ).
8. Select the *Measure* button. Select the two atoms of the C-N bond and put them at a distance of  $1.4 \text{ \AA}$  by writing this number in the *Distances box* and press the Return key.

9. Select the *Insert/Change atoms or bond*. Click on the N<sub>1</sub> atom and drag to add a second N atom (N<sub>2</sub>) and leave it on the HCN plane. Select the *Measure* button; select the two N atoms and put them at a distance of 1.2 Å by writing this number in the Distances box and typing Return.
10. Select the *Insert/Change atoms or bond*, add a third N<sub>3</sub> atom and leave it on the HCNN plane. Select the *Measure* button, select the atoms N<sub>2</sub> and N<sub>3</sub> and put them at a distance of 1.1 Å.

#### **b) Visualizing the normal modes and the infrared spectrum**

1. Close the *Draw Geometry* window and click on the *New Gamess input file* button.
2. Select *RHF* at the *SCF Type* frame.
3. Select *STO-3G* at the *Basis set* frame.
4. Select *Equilibrium geometry* at the *Run Type* frame. Click to *OK*.
5. Using gabedit text editor to insert the line (it begins with a space character):  
\$STATPT NSTEP=60 HSEND=.T. \$END
6. Click to *Run a program* button.
7. Type *azid\_HF\_STO3G* at *Save data in file* and click to *OK*. Gamess starts at background job.
8. Select *azid\_HF\_STO3G.log* and click to *Update/End* for reloading the output file. Look for the information about the enthalpy and the Gibbs free energy (you can search using the *Find a string* button; the searching is case selective).
9. Click to the *Geom. Conv.* button and to *Draw*.
10. Since we have included the option HSEND=.T. we can visualize the vibrational normal modes and simulate the IR spectrum. Close the *Geometry convergence* window and click to the *Display Geometry/OrbitalDensity/Vibration* button. Right click on the window and select *Animation > Vibration*. On the *Vibration* window click the *File* menu and select *Read > Read Gamess output file > Open*. To better visualize the normal modes you can modify the rendering with right-click in the window and select *Render > Geometry > Wireframe*. Select a normal mode and click on the *Play* button to animate it. In the Tools menu select *Draw IR Spectrum* to simulate the infrared spectrum.

## Apéndice 1: REPRODUCCIÓN DE UN CÁLCULO PUBLICADO

A continuación se indican los títulos y las direcciones de las páginas *web* de una serie de artículos del *Journal of Chemical Education* que contienen estudios químico-cuánticos no muy complicados que deberías ser capaz de reproducir con la experiencia adquirida en las prácticas anteriores. Te proponemos que escojas alguno de los artículos e intentes reproducir los cálculos descritos.

Para descargar los artículos tienes que clicar en el enlace correspondiente y, cuando la web de la revista te pida un usuario y contraseña para descargar el fichero pdf, clicas en el botón del navegador que pone *Accés recursos-e CRAI UB* e introduces tu código y contraseña del *Espai Personal* de la U.B.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**7.-** The Oxalate Dianion, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Planar or Nonplanar?

<https://pubs-acscsire.ub.edu/doi/pdf/10.1021/ed200202r>

## Apéndice 2: FICHEROS DE DATOS DE LAS PRACTICAS 1 A 4

### Práctica 1

#### Fichero HCl.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Energy
          Coord=Zmt iCharg=0
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS   GBasis=STO nGauss=3 $END
$GUESS   Guess=Huckel $END
$DATA
Cálculo HF/STO-3G del HCl a geometría fija
C1 0
Cl
H 1 1.3
$END
```

#### Fichero HCl\_CI.inp

```
$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Energy
          Coord=Zmt iCharg=0 CItyp=Guga
$END
$SYSTEM MWords=100 $END
$BASIS   GBasis=STO nGauss=3 $END
$GUESS   Guess=Huckel $END
$CIDRT   iExcit=2 nFzC=6 nD0c=3 nVal=1 $END
$DATA
Cálculo CI/STO-3G del HCl a geometría fija
C1 0
Cl
H 1 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 1.0
H 1 1.0 2 105.0
$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 1.5
H 1 1.0 2 100.0
H 1 1.0 2 100.0 3 120.0
H 1 1.0 2 100.0 4 120.0
H 2 1.0 1 100.0 3 ??
H 2 1.0 1 100.0 6 120.0
H 2 1.0 1 100.0 7 120.0
$END
$STATPT iFreez(1)=12 $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 npFunc=1 $END
$GUESS   Guess=Huckel $END
$DATA
Modos normales HF/6-31G(d,p) del H2O (geometría optimizada)
Cnv 2

O
H 1 0.9430581
H 1 0.9430581 2 105.9678471
$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 npFunc=1 $END
$GUESS   Guess=Huckel $END
$STATPT  nStep=30 HssEnd=.T. $END
$DATA
Modos normales MP2/6-31G(d,p) del H2O con optimización de geometría
Cnv 2
```



```

O
H 1 1.0
H 1 1.0 2 105.0
$END

```

### Fichero CO2\_HF.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Hessian
        Coord=prinAxis 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(d) del CO2 (geometría optimizada)
Dnh 4

C 6 0.0 0.0 0.0
O 8 0.0 0.0 -1.1432564937
O 8 0.0 0.0 1.1432564937
$END

```

## Práctica 4

### Fichero F-.inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=Hessian 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
        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 1.2
H 2 1.1 1 104.0
H 2 1.1 1 104.0 3 120.0
H 2 1.1 1 104.0 4 120.0

```

```

X 1 1.0 2 90.0 3 0.0
N 1 1.15 6 90.0 2 180.0
$END
$STATPT nStep=60 HssEnd=.T. $END

```

### Fichero FCH3 . inp

```

$CONTRL SCFtyp=RHF RUNtyp=optimize
        Coord=Zmt iCharg=0
        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 1.4
H 2 1.1 1 105.0
H 2 1.1 1 105.0 3 120.0
H 2 1.1 1 105.0 4 120.0
$END
$STATPT nStep=60 HssEnd=.T. $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 1.15
$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 1.41
H 2 1.1 1 90.0
H 2 1.1 1 90.0 3 120.0
H 2 1.1 1 90.0 4 120.0
C 2 ?? 3 90.0 1 180.0
X 6 1.0 2 90.0 3 0.0
N 6 1.2 7 90.0 2 180.0
$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, 3,
3, 6, 2, 3, 1,
1, 7, 6,
2, 7, 6, 3,
3, 7, 6, 3, 1,
$END

```