

Trabajo Fin de Grado

Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

Elaboración de un manual de prácticas de Química Cuántica.

Development of Quantum Chemistry practice manual.

Eliot José Montoya Bonillo
Curso académico 2018-2019
15-09-2019

Tutor
Dr. Vicente Jara Pérez
Departamento de Química Física

Elaboración de un manual de prácticas de Química Cuántica

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por
Eliot José Montoya Bonillo

Almería, 15 de Septiembre de 2019

Fdo: Eliot José Montoya Bonillo

Fdo: Dr. Vicente Jara Pérez

MEMORIA

ÍNDICE

1. RESUMEN	7
2. ABSTRACT	7
3. INTRODUCCIÓN	7
4. OBJETIVOS	9
5. MÉTODOS QUÍMICO-CUÁNTICOS	9
5.1. MÉTODO DE HARTREE-FOCK	10
5.2. MÉTODOS DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD. DFT-B3LYP	11
5.3. SOFTWARE UTILIZADO	12
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	12
6.1. PRÁCTICA 1. UTILIZACIÓN DEL PROGRAMA AVOGADRO	12
6.2. PRÁCTICA 2. CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA. ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.	15
6.3. PRÁCTICA 3. CÁLCULOS HARTREE-FOCK Y DFT-B3LYP DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS. OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA	23
6.4. PRÁCTICA 4. BARRERA DE ROTACIÓN INTERNA DEL ETANO Y DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	31
6.5. PRÁCTICA 5. ESPECTRO INFRARROJO DE MOLÉCULAS SENCILLAS. DETERMINACIÓN DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN	42
6.6. PRÁCTICA 6. DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS DE REACCIÓN	49
7. CONCLUSIONES	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de los diferentes métodos de la química computacional	8
Figura 2. Menú superior, herramienta de edición de Avogadro	13
Figura 3. Menú superior, herramienta de navegación de Avogadro	13
Figura 4. Estructura optimizada de la molécula de butano con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 5. Estructura optimizada de la molécula de etileno con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 6. Estructura optimizada de la molécula de metilamina con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 7. Estructura optimizada de la molécula de tolueno con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 8. Estructura optimizada de la molécula de acetona con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 9. Estructura optimizada de la molécula de acetileno con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 10. Estructura optimizada de la molécula de ácido úrico con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 11. Estructura optimizada de la molécula de L-gliceraldehído con campo de fuerza MMFF94.....	14
Figura 12. Estructura optimizada de la molécula de (1S,2S,4S)-2-Hidroxi-1-metil-7-dimetilbicyclo[2.2.1]heptano con campo de fuerza MMFF94	15
Figura 13. Curvas de energía electrónica para diferentes estados de la molécula de H ₂ . La más baja corresponde al estado fundamental.....	15
Figura 14. Representación gráfica de la energía electrónica de H ₂ frente a la distancia internuclear por el método Hartree-Fock (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.	19
Figura 15. Representación gráfica de la energía electrónica de H ₂ frente a la distancia internuclear por el método DFT-B3LYP (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.	20
Figura 16. Representación gráfica de la energía electrónica de HF frente a la distancia internuclear por el método Hartree-Fock (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.	21
Figura 17. Representación gráfica de la energía electrónica de HF frente a la distancia internuclear por el método DFT-B3LYP (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.	21
Figura 18. Orbital 1σ _g de la molécula H ₂ Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica de 0,1 u.a.....	23
Figura 19. Orbital 1σ _u * de la molécula H ₂ con Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica de 0,1 u.a.....	23
Figura 20. Orbital HOMO de la molécula HF Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica 0,1 u.a.....	23
Figura 21. Orbital LUMO de la molécula HF Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica 0,1 u.a.....	23
Figura 22. Molécula de H ₂ O con operadores de simetría.....	26
Figura 23. Tabla de caracteres del grupo de simetría C _{2v}	26

Figura 24. Orbital canónico 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,01	27
Figura 25. Orbital canónico 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	27
Figura 26. Orbital canónico 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	27
Figura 27. Orbital canónico 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	27
Figura 28. Orbital canónico 1 b_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	28
Figura 29. Orbital canónico 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,01	28
Figura 30. Orbital canónico 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1	28
Figura 31. Orbital canónico 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1	28
Figura 32. Orbital canónico 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1	29
Figura 33. Orbital canónico 1 b_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1	29
Figura 34. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de agua.....	29
Figura 35. Orbital localizado 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,01	30
Figura 36. Orbital localizado 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	30
Figura 37. Orbital localizado 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	30
Figura 38. Orbital localizado 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	30
Figura 39. Orbital localizado 1 b_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1	31
Figura 40. Densidad electrónica total de la molécula h2oboy.log con valor de contorno 0,1	31
Figura 41. Estructura optimizada por el método Hartree-Fock del archivo etanoopt.log.....	32
Figura 42. Menú superior, herramienta de modificación de enlace de Avogadro....	32
Figura 43. Conformación de la molécula de etano eclipsada	32
Figura 44. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de etano por el método Hartree-Fock	34
Figura 45. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de etano por el método DFT-B3LYP	36
Figura 46. Representación gráfica los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de peróxido de hidrógeno por el método Hartree-Fock	39
Figura 47. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de peróxido de hidrógeno por el método DFT-B3LYP	41
Figura 48. Gráfica de energía potencial de la molécula de peróxido de hidrógeno frente al ángulo diedro	41
Figura 49. Tabla de caracteres del grupo de simetría c_{2v}	43
Figura 50. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo h2oophthess.log	44

Figura 51. Modo normal de vibración de frecuencia 1826,61 cm ⁻¹ del archivo h2oophthess.log	44
Figura 52. Modo normal de vibración de frecuencia 4070,44 cm ⁻¹ del archivo h2oophthess.log	44
Figura 53. Modo normal de vibración de frecuencia 4188,65 cm ⁻¹ del archivo h2oophthess.log	44
Figura 54. Espectro infrarrojo de la molécula de agua.....	45
Figura 55. Tabla de caracteres del grupo de simetría D _{∞h}	46
Figura 56. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo co2oophthess.log	46
Figura 57. Modo normal de vibración de frecuencia 745,87 cm ⁻¹ del archivo co2oophthess.log	47
Figura 58. Modo normal de vibración de frecuencia 2584,8 cm ⁻¹ del archivo co2oophthess.log	47
Figura 59. Espectro de infrarrojo de la molécula de dióxido de carbono.....	47
Figura 60. Tabla de caracteres del grupo de simetría D _{3h}	48
Figura 61. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo boranoophthess.log	48
Figura 62. Modo normal de vibración de frecuencia 1224,65 cm ⁻¹ del archivo boranoophthess.log	49
Figura 63. Modo normal de vibración de frecuencia 1305,34 cm ⁻¹ del archivo boranoophthess.log	49
Figura 64. Modo normal de vibración de frecuencia 2813,62 cm ⁻¹ del archivo boranoophthess.log	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados del análisis para la molécula de H ₂ por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP con base 6-31G(d).....	19
Tabla 2. Resultados del análisis para la molécula de HF por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP con base 6-31G(d).....	20
Tabla 3. Matriz Z generada por el programa wxMacMolplt del archivo h2o.log.....	25
Tabla 4. Z-matrix generada por el programa wxMacMolplt del archivo h2odft.log	25
Tabla 5. Valores obtenidos de U fijando el ángulo diedro para la molécula de etano por el método de Hartree-Fock con base 6-31G(d)	33
Tabla 6. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de etano por el método de DFT-B3LYP con base 6-31G(d).....	35
Tabla 7. Valores calculados de distancia de enlace, ángulo diedro y energía para la molécula de etano, tanto en forma alternada como eclipsada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP	37
Tabla 8. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de peróxido de hidrógeno por el método de Hartree-Fock con base 6-31G(d)	37
Tabla 9. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de peróxido de hidrógeno por el método de DFT-B3LYP con base 6-31G(d)	39
Tabla 10. Valores calculados de distancia de enlace, ángulo diedro y energía para la molécula de peróxido de hidrógeno, tanto en forma alternada como eclipsada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP	42
Tabla 11. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo h2oophthess.log...	44
Tabla 12. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo co2ophthess.log ...	46
Tabla 13. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo boranoophthess.log	48
Tabla 14. Frecuencias de los modos normales para la molécula de borano	49
Tabla 15. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del eteno	50
Tabla 16. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-1-eno.....	51
Tabla 17. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del Z-but-2-eno....	51
Tabla 18. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del E-but-2-eno....	51
Tabla 19. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 2-metilbut-1-eno	51
Tabla 20. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 2-metilbut-2-eno	52
Tabla 21. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 3-metilbut-1-eno	52
Tabla 22. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del acetileno.....	52
Tabla 23. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-1-ino	53
Tabla 24. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-2-ino	53

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Hidrogenación del eteno	50
Esquema 2. Hidrogenación del but-1-eno	50
Esquema 3. Hidrogenación del Z-but-2-eno	51
Esquema 4. Hidrogenación del E-but-2-eno	51
Esquema 5. Hidrogenación del 2-metilbut-1-eno.....	51
Esquema 6. Hidrogenación del 2-metilbut-2-eno.....	52
Esquema 7. Hidrogenación del 3-metilbut-1-eno.....	52
Esquema 8. Hidrogenación del acetileno	52
Esquema 9. Dihidrogenación del but-1-ino.....	53
Esquema 10. Dihidrogenación del but-2-ino.....	53

1. RESUMEN

Este proyecto trata de la elaboración de un manual de prácticas de Química Cuántica, como material complementario para la asignatura de Química Física II. En él habla de los métodos y cálculos más comunes que se utilizan normalmente en los trabajos de investigación de esta área. Además, todo ha sido realizado con programas a los que el alumno puede tener un acceso sencillo, ya que son software libres, fáciles de instalar en cualquier ordenador personal, y que no requieren de grandes recursos informáticos.

Palabras clave: *manual, Química Cuántica, software*

2. ABSTRACT

This project address about make a Quantum Chemistry manual, like a complementary matherial for Physical Chemistry II subject. It talks about the methods and calculation more common that are used in the investigation projects in this area. In addition, everything has been done with programs that the student can have easy access, because they are free software, easy to install on any personal computer, and that do not require large computer resources.

Keywords: *manual, Quantum Chemistry, software*

3. INTRODUCCIÓN

Los métodos matemáticos en los que se basa la química computacional pueden dividirse en dos categorías.

Desde sus comienzos hacia 1950 y 1960, la utilidad y la importancia de la química computacional ha ido en aumento, gracias a los avances en las técnicas teóricas y en las potencias de las computadoras. Cuando hablamos de química computacional nos podemos referir a cosas diferentes. Una puede ser el tratamiento de datos obtenidos de un experimento complicado mediante computadoras. Sin embargo, el concepto más utilizado es que la química computacional es una forma de hacer predicciones químicas, mediante computadoras. Frecuentemente, se usa para predecir nuevas moléculas o reacciones que posteriormente se investigan experimentalmente. También se usa para obtener datos como estructuras en estado de transición y energías, que son difíciles de obtener experimentalmente.

La química computacional se divide principalmente en dos ramas: la que se basa en la mecánica clásica y la que se basa en la mecánica cuántica. Los átomos y moléculas son muy pequeños, por lo que para describirlos es necesario utilizar las leyes de la mecánica cuántica. Aunque habitualmente también se usa la mecánica clásica para ello cuando las condiciones son las adecuadas, ya que es mucho más rápido computacionalmente. Esto se llama método de “mecánica molecular” (MM) o “campo de fuerza”.

Los métodos de mecánica cuántica se clasifican en dos: *ab initio* o semi-empírico. *Ab initio* significa “desde el principio” y no contiene parámetros empíricos. Los

métodos semi-empíricos hacen aproximaciones de las leyes de la mecánica cuántica y luego emplea parámetros empíricos. Los métodos de la teoría funcional densidad (DFT) son difíciles de clasificar en los dos métodos anteriores.¹

Los métodos matemáticos en los que se basa la química computacional pueden dividirse en dos categorías:

- Mecánica molecular: aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular, pero sin considerar a los electrones.
- Mecánica cuántica: se basa en la ecuación de Schrödinger, describiendo la estructura electrónica de la molécula. Existen dos clases dentro de la mecánica cuántica, los métodos semiempíricos y los métodos “*ab initio*”.²

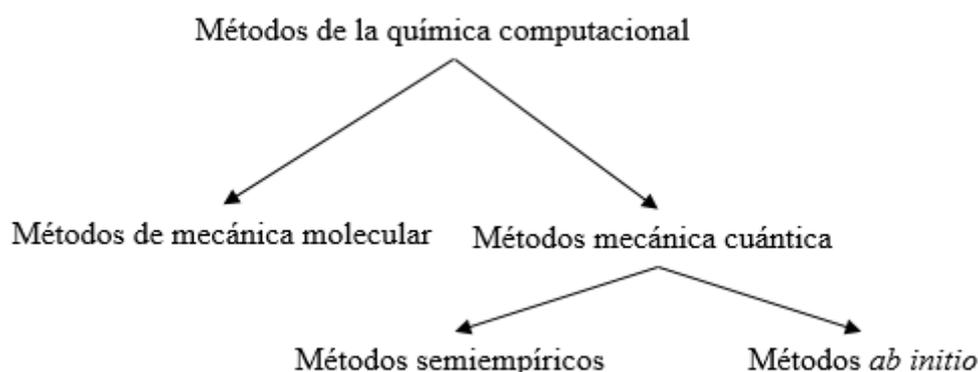


Figura 1³. Esquema de los diferentes métodos de la química computacional

Existen muchos tipos de cálculos, los cuales no son posibles en todos los métodos, como tampoco existe un método que sea óptimo para todos los cálculos. Por tanto, dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar, se deberá escoger entre un método u otro, para lo que se usan tres factores principalmente.

El número de átomos que forma una molécula puede ser un factor determinante en la elección de un método u otro. Los métodos de mecánica molecular están limitados a miles de átomos; le siguen los métodos semiempíricos, cuyo límite son cientos de átomos; y por último encontramos los métodos “*ab initio*”, limitados a decenas de átomos.

Los métodos indicados necesitan el uso de unos parámetros experimentales, que previamente se le deben de haber proporcionado. Si se tuvieran átomos que no se encontraran parametrizados previamente, las predicciones obtenidas serían no aptas. Es decir, un campo de fuerza particular, solo se puede aplicar a las moléculas para las

¹Computational Chem.; <http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem4681/background/node1.html>; 15/10/2019

² Jensen F.; *Introduction to Computational Chemistry*; 3rd Edition; Wiley; 2017

³ Cuevas G., Cortés F.; *Introducción a la Química Computacional*; FCE; 2003

que se encuentra parametrizado. En el caso de la mecánica molecular, esta requiere de datos experimentales o del método *ab initio* para obtener dichos parámetros.

Según el modelo de estudio escogido, las necesidades de computación serán diferentes, ya que aumentan proporcionalmente al tamaño del método.

Tomando n como el número de átomos presentes en la molécula elegida, el tiempo de análisis aumenta aproximadamente en un orden de magnitud en función del método. Para el método "*ab initio*" sería n^4 ; en el caso del método semiempírico, el tiempo de computación sería n^3 ; finalmente, para el método de mecánica molecular, n^2 correspondería al tiempo de análisis.

Como regla general, los métodos cuánticos necesitan más recursos computacionales que los métodos de mecánica molecular.⁴

4. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la elaboración de un manual de prácticas complementario a la asignatura de Química Física II del grado de Química, en el que se incluyen los cálculos que se realizan normalmente en un trabajo de investigación. Este manual ha sido confeccionado con los programas Avogadro, Gamess y wxMacMolplt, los cuales son software libres, que pueden ser instalados en un ordenador personal. Otro de los objetivos es adquirir conocimientos para realizar cálculos de mecánica molecular, de energía de enlace, de orbitales moleculares, de energía rotacional, predicción de los modos normales de vibración y cálculos termodinámicos.

5. MÉTODOS QUÍMICO-CUÁNTICOS

El objetivo de los métodos químico-cuánticos que se centran en el estudio de la estructura molecular, es la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una molécula:

$$\hat{H}\psi(A, i) = E\Psi(A, i) \quad (1)$$

donde A representa las coordenadas de los núcleos e i las coordenadas de los electrones.

Normalmente, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se utiliza como función de onda el producto de una función electrónica por una función nuclear:

$$\psi(A, i) = \Psi_{nuc}(A)\psi_{el,A}(i) \quad (2)$$

que se hace en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos:

$$\hat{H}_{el,A}\psi_{el,A}(i) = E_{el,A}\Psi_{el,A}(i) \quad (3)$$

$$\hat{H}_{el,A} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} + \hat{V}_{nuc-el,A} \quad (4)$$

cada solución de la ecuación (3) representa un estado electrónico, y para cada estado electrónico obtenido, se puede estudiar el movimiento de estos núcleos resolviendo la ecuación de Schrödinger nuclear correspondiente:

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc}(A) = E\Psi_{nuc}(A) \quad (5)$$

⁴ Cramer C. J.; *Essentials of Computational Chemistry*; 2nd Edition; Wiley; 2002

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{T}_{nuc} + \hat{U}_{nuc} \quad (6)$$

$$U(A) = E_{el,A} + V_{nuc}(A) \quad (7)$$

en este caso, $U(A)$ es la energía potencial efectiva que rige el movimiento de los núcleos, es decir, la superficie de energía potencial. El cálculo de esta función se realiza punto a punto, calculando en cada uno la energía electrónica E para distintas geometrías angulares A , y en cada uno de los casos, sumando la repulsión internuclear que se produce.

U depende de $3N - 6$ coordenadas independientes para un sistema de N núcleos. Sin embargo, para las moléculas diatómicas, solo existe una coordenada nuclear independiente, la distancia internuclear R .⁵

5. 1. MÉTODO DE HARTREE-FOCK

El método de Hartree-Fock⁶ se basa en la aproximación de la función de onda electrónica a un determinante de Slater de orbitales-spín:

$$\psi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{x}_1)\alpha(1) & \phi_1(\bar{x}_1)\beta(1) & \phi_2(\bar{x}_1)\alpha(1) & \phi_2(\bar{x}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{n/2}(\bar{x}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\bar{x}_2)\alpha(2) & \phi_1(\bar{x}_2)\beta(2) & \phi_2(\bar{x}_2)\alpha(2) & \phi_2(\bar{x}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{n/2}(\bar{x}_2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\bar{x}_n)\alpha(n) & \phi_1(\bar{x}_n)\beta(n) & \phi_2(\bar{x}_n)\alpha(n) & \phi_2(\bar{x}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{n/2}(\bar{x}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Esta aproximación asegura la antisimetría de la función de onda. Siguiendo dicha suposición, se aplica el principio variacional de la mecánica cuántica, obteniendo así para los orbitales moleculares una ecuación de valores propios.

En cálculos moleculares, los orbitales se originan como combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (9)$$

Donde c_{si} son los coeficientes de la expansión y χ_s son los orbitales atómicos, también conocidos como funciones base. Si se utiliza un conjunto completo de funciones base (formado por un número de funciones infinito), el resultado obtenido sería la función de onda de Hartree-Fock. El método de Hartree-Fock proporciona los coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares que minimizan la integral variacional y el valor aproximado de la energía molecular.

Se pueden utilizar dos tipos de orbitales atómicos para la construcción de orbitales moleculares:

- Orbitales de Slater: se parecen mucho a los orbitales del hidrógeno, son el producto de una función radial (10) por un armónico esférico.

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (10)$$

Donde n es el número cuántico principal, N es la constante de normalización y ζ es el exponente orbital, que está relacionado con la carga efectiva del núcleo.

Estos orbitales representan muy bien los orbitales atómicos, pero las integrales que se utilizan para el cálculo de Hartree-Fock provocan que los tiempos de computación sean muy largos.

⁵ Levine I. N.; *Quantum Chemistry*; Prentice Hall; 1991

⁶ Slater, J.C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385

- Orbitales gaussianos: son los que más se utilizan cuando se habla de programas de química cuántica, ya que las integrales que utiliza consumen menos tiempo de cálculo. Se suele utilizar en su forma cartesiana:

$$Nx^n y^m z^p \exp(-\zeta r^2) \quad (11)$$

$$n + m + p = l \quad (12)$$

Donde N es la constante de normalización, ζ es el exponente orbital y (12) es el número cuántico azimutal del orbital.

5.2. MÉTODOS DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD. DFT-B3LYP

Los métodos del funcional de la densidad se pueden utilizar para hacer el cálculo de la energía de una molécula en su estado fundamental. Tiene un tiempo de cálculo computacional similar a un cálculo Hartree-Fock.

La teoría del funcional de la densidad se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn⁷. El primer teorema dice que la energía del estado electrónico fundamental de una molécula puede determinarse si se conoce su densidad electrónica. En el segundo teorema, se afirma que la densidad electrónica del sistema es aquella que hace mínima la energía calculada con el funcional verdadero.

En este procedimiento, encontramos que una de las ventajas principales de su utilización es que la densidad electrónica es una función con sólo tres coordenadas, en cambio, la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales y de la coordenada de espín de cada uno de los electrones. Sin embargo, dicha teoría no indica cuál es la forma exacta del funcional o cómo construirlo.

Fueron Kohn y Sham⁸ quienes consiguieron aplicar este formalismo a la química cuántica, al considerar un sistema ficticio de $2N$ electrones sin interactuar, descrito por unos orbitales ψ_i de forma que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_s(\vec{r})$, coincida con la densidad electrónica del sistema real, $\rho(\vec{r})$, donde sí que se producen interacciones:

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (13)$$

En la ecuación del funcional de la densidad, aparece un término denominado término de correlación e intercambio, E_{xc} :

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (14)$$

El término $E_{xc}(\rho)$ engloba la diferencia entre la energía cinética del sistema de electrones real y el sistema de electrones ficticio, incluyendo también la energía de interacción no clásica electrón-electrón. Por tanto, la mayor dificultad que se encuentra en la teoría del funcional de la densidad es la de localizar expresiones que sean adecuadas para el $E_{xc}(\rho)$. Sin embargo, si se asume que el funcional se conoce, la problemática a resolver es similar a la del método de Hartree-Fock, hay que determinar el conjunto de orbitales ψ_i que minimicen la energía y que sean ortogonales. Se obtienen entonces las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(1)\psi_i = \left[\frac{-1}{2} \bar{V}_{(1)}^2 + \hat{v}_{ef}(1) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (15)$$

Como $\hat{v}_{ef}(1)$ depende de la densidad electrónica total, el proceso de determinación de orbitales ψ_i se hace de forma iterativa. La única forma de conocer la energía exacta

⁷ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.* 1964, 136, 864.

⁸ Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.

del estado fundamental de un sistema, así como toda la correlación electrónica, sería conocer exactamente el valor del término $E_{xc}(\rho)$.

Como diferencia fundamental al método de Hartree-Fock, los métodos del funcional de la densidad incluyen la correlación electrónica, de forma aproximada, ya que el funcional no es exacto. El coste de trabajo computacional es similar en ambos métodos. En la actualidad se han desarrollado distintos funcionales, que se pueden agrupar en tres grupos: la aproximación de la densidad local, la aproximación del gradiente generalizado y los funcionales híbridos.

5.3. SOFTWARE UTILIZADO

A continuación se muestran de manera resumida los programas utilizados para la realización de esta memoria.

Avogadro⁹. Es un editor molecular libre, que permite la edición de moléculas desde ficheros .cif y la creación de ficheros de geometría y de cálculo con distintos formatos para utilizarse como complemento a otros programas.

wxMacMolplt¹⁰. Es un programa que se utiliza como complemento de GAMESS, para la visualización de análisis finalizados, donde muestra gráficamente la molécula estudiada y todos los pasos seguidos durante el análisis.

GAMESS.¹¹ Es un programa de cálculo muy utilizado en la química computacional. Todos los cálculos se han realizado con dicho programa, instalado en un ordenador portátil ASUS X541U, con sistema operativo Windows 10 Home Premium y 8 GBytes de memoria RAM.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. PRÁCTICA 1. UTILIZACIÓN DEL PROGRAMA AVOGADRO

Para realizar un cálculo químico cuántico, el primer paso es tener una representación adecuada de la molécula que queremos estudiar. Avogadro es un editor avanzado de moléculas, que se utiliza para construir modelos de moléculas y permite generar los archivos de entrada para los programas de cálculo de química cuántica más utilizados, como Gamess. Una vez que hemos dibujado la molécula, es necesario obtener una geometría aceptable de la misma. Para ello los editores moleculares como Avogadro permiten optimizar la geometría de la molécula utilizando los métodos de la mecánica molecular. Los métodos de mecánica molecular seleccionan conjuntos de moléculas de geometría conocida y determinan los valores de los parámetros del campo de fuerzas que proporcionan las mejores geometrías óptimas de los compuestos, estas interacciones están basadas en potenciales de la mecánica clásica. La mecánica molecular hace una representación de las moléculas como esferas de masas diferentes unidas por muelles. Estas sufren diferentes interacciones, la suma de todas ellas corresponde con la energía total de la molécula¹²:

$$E_{Total} = \sum E_{Enlaces} + E_{Flexiones} + E_{Torsiones} + E_{VdW} + E_{Elec} + E_{OOP} \quad (16)$$

⁹ Hanwell, M.; Curtis, D.; Lonie, D.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. *J. Cheminf.* 2012, 4, 17

¹⁰ Bode, B.; Gordon, M. *J. Mol. Graph. Mod.* 1998, 16, 133

¹¹ Guest, M.; Bush, I.; Van Dam, J. J.; Serwood, P.; Thomas, J. *J. Mol. Phys.* 2007, 108, 719

¹² Torres, G.; Nájera, F.; *Introducción a la Química Computacional*; Universidad de Málaga, 2009

$$E_{Enlace\ AB} = \frac{1}{2}K_{AB}(x_{AB} - r_{ABeq})^2 \quad (17)$$

$$E_{Flexión\ ABC} = \frac{1}{2}K_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABCeq})^2 \quad (18)$$

$$E_{Torsión\ ABCD} = V_{ABCD}(1 + \cos(n\omega_{ABCD} - \gamma)) \quad (19)$$

$$E_{VdW} = E_{L-J} = 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad (20)$$

$$E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}} \quad (21)$$

$$E_{OOP} = \frac{1}{2}K_{OOP}(\mu_{AB} - \mu_{eq})^2 \quad (22)$$

Los métodos de mecánica molecular seleccionan conjuntos de moléculas de geometría conocida y determinan los valores de los parámetros del campo de fuerzas que proporcionan las mejores geometrías óptimas de los compuestos, estas interacciones están basadas en potenciales de la mecánica clásica

Avogadro incluye diferentes campos de fuerza. En esta práctica vamos a utilizar el campo de fuerzas MMFF94¹³ para obtener las geometrías óptimas de las moléculas que dibujemos. En el caso de que la molécula tenga algún metal de transición, que no esté parametrizado en MMFF94, usaremos el campo de fuerzas UFF.

Al abrir el programa Avogadro, encontramos la pantalla principal. La parte derecha que aparece en negro es el área de dibujo de las moléculas, mientras que en la parte superior encontramos las diferentes herramientas de edición. A la izquierda está el menú “Configuraciones de dibujo”, donde se elige el átomo a dibujar, su orden de enlace y la opción de “Ajustar hidrógenos”.

En el menú superior seleccionamos la herramienta de dibujo (figura 2), lo que nos permitirá dibujar en el área de trabajo. En la zona de la izquierda, en la opción elemento seleccionamos Carbono (6) del menú desplegable. Al pulsar con el botón izquierdo en el área de dibujo nos aparecerá la molécula de metano.



Figura 2. Menú superior, herramienta de edición de Avogadro

Al hacer clic con el botón izquierdo sobre uno de los hidrógenos, se añade otro carbono y aparece la molécula de etano. A continuación, del menú desplegable se elige como elemento el Oxígeno (8), en este caso, cuando se hace clic con el botón izquierdo sobre uno de los hidrógenos, obtenemos la molécula de etanol. En el caso de que ocurra un error y en lugar de la molécula de etanol, la molécula que se debía obtener era la de metanol, se puede borrar el átomo de carbono junto con sus hidrógenos haciendo clic con el botón derecho sobre el carbono que se quiere eliminar.

Si se selecciona la herramienta de navegación del menú superior (figura 3), la molécula puede moverse, ampliarse y/o rotarse. Si se hace clic dos veces con el botón izquierdo, la molécula se centra en la pantalla.



Figura 3. Menú superior, herramienta de navegación de Avogadro

Se vuelve a seleccionar la herramienta de edición, al hacer clic con el botón izquierdo sobre el enlace C-O el orden de enlace varía, y pasa a formar un doble enlace,

¹³ Halgren, T. A.; *Journal of computational chemistry*, 17(5-6), 490-519, 1996

por lo que la molécula cambia y se obtiene el formaldehído. Se añade el metilo que se había eliminado anteriormente, quedando la molécula como acetaldehído.

En el menú superior, elegir el menú desplegable “Extensiones”, dentro de este seleccionar “Mecánica molecular”, a continuación “Configurar campo de fuerza” y marcar como campo de fuerza a utilizar el campo MMFF94. Volver a desplegar el menú “Extensiones” y seleccionar “Optimización de geometría”, de esta forma el programa buscará la estructura de energía mínima de la molécula para el campo de fuerza seleccionado. Ejercicio para el alumno:

Construir las siguientes moléculas con la estructura optimizada (MMFF94) y exportar la imagen en formato .jpg:

Butano

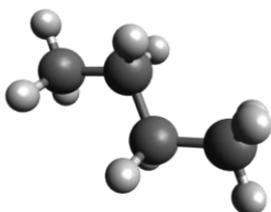


Figura 4. Estructura optimizada de la molécula de butano con campo de fuerza MMFF94

Etileno

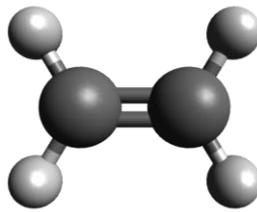


Figura 5. Estructura optimizada de la molécula de etileno con campo de fuerza MMFF94

Metilamina

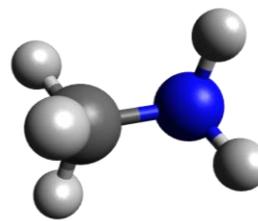


Figura 6. Estructura optimizada de la molécula de metilamina con campo de fuerza MMFF94

Tolueno

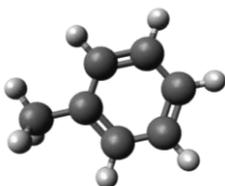


Figura 7. Estructura optimizada de la molécula de tolueno con campo de fuerza MMFF94

Acetona

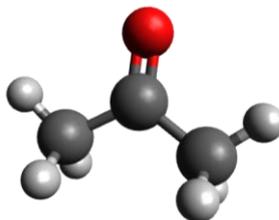


Figura 8. Estructura optimizada de la molécula de acetona con campo de fuerza MMFF94

Acetileno

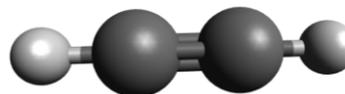


Figura 9. Estructura optimizada de la molécula de acetileno con campo de fuerza MMFF94

Ácido úrico

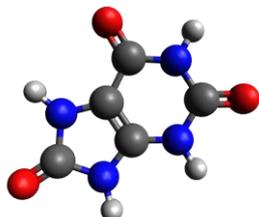


Figura 10. Estructura optimizada de la molécula de ácido úrico con campo de fuerza MMFF94

L-gliceraldehído

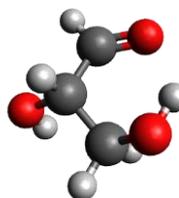


Figura 11. Estructura optimizada de la molécula de L-gliceraldehído con campo de fuerza MMFF94

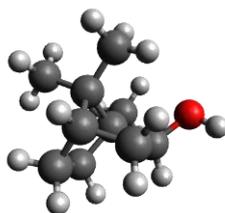
(1S,2S,4S)-2-Hidroxi-1-metil-7-dimetilbicyclo[2.2.1]heptano

Figura 12. Estructura optimizada de la molécula de *(1S,2S,4S)*-2-Hidroxi-1-metil-7-dimetilbicyclo[2.2.1]heptano con campo de fuerza MMFF94

6.2. PRÁCTICA 2. CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA. ANÁLISIS DE SUS ORBITALES MOLECULARES.

La energía potencial del estado fundamental de la molécula de H₂ en función de la distancia puede aproximarse a una curva de Morse:

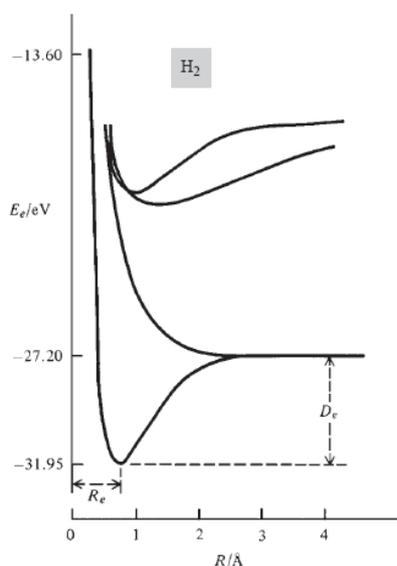


Figura 13. Curvas de energía electrónica para diferentes estados de la molécula de H₂. La más baja corresponde al estado fundamental¹⁴

Si los dos átomos de H se encuentran a una distancia suficientemente grande no hay interacciones y la energía se puede considerar nula. Conforme se van acercando estos dos átomos empiezan a aumentar las fuerzas atractivas y la energía disminuye. Esto significa que se va estabilizando. Cuando continúan acercándose, la energía sigue disminuyendo hasta que llega un momento en el que las nubes electrónicas están demasiado cerca y empiezan a aparecer fuerzas repulsivas, que hacen que la energía empiece a subir y el sistema se desestabilice. De esta manera se obtiene la curva de estabilidad energética. En ella podemos observar una distancia nuclear, en la que la energía es mínima. A la distancia entre los dos núcleos se le llama distancia de enlace (r_0). Cuanto más bajo es el mínimo de la curva, más energía libera se libera la formarse el enlace, por lo que la estabilidad será mayor.

¹⁴ Ira N. Levine; *Fisicoquímica*, Vol.I-II, 5ª Ed., 2004

El término energía de disociación describe la energía necesaria para romper el enlace formado. Si suministramos una cantidad de energía igual o mayor que la energía de enlace, se separan totalmente los átomos a una distancia a la que no existe ningún tipo de interacción, y es entonces cuando se rompe el enlace químico. Para la molécula de H_2 la distancia de enlace de equilibrio es de $0,74 \text{ \AA}$ y la energía de disociación D_e es de $4,75 \text{ eV}$.¹⁵

En esta práctica vamos a obtener la curva de disociación de las moléculas de H_2 y de HF en el estado molecular. Para ello tendremos que calcular la energía de la molécula para diferentes distancias entre los átomos. El procedimiento a seguir es el siguiente: en el programa Avogadro se dibuja la molécula de hidrógeno, y se selecciona en el menú “Extensiones” la opción “Gamess” y dentro de esta la opción “Generador de entrada”.

Se elige la pestaña de “Configuración avanzada”, se va a utilizar la base 6-31G(d), para ello se selecciona la base 6-31G y se pone un 1 en la opción de “Función de polarización de átomo pesado #D”. En el apartado de “Control” seleccionar como tipo de ejecución la opción de “Energía”, con esta opción le estamos diciendo al programa que queremos calcular la energía para una configuración fija; y como tipo de SCF elegir “RHF”, que es el cálculo Hartree-Fock restringido, esta opción siempre es válida cuando la molécula tiene todos sus electrones apareados en su estado fundamental.

En el cuadro blanco aparecen todas las opciones elegidas y que le indican al programa Gamess cómo ha de realizar el análisis. Por último, antes de generar el archivo de entrada, cambiar las coordenadas de los átomos a (0, 0, 0) para el átomo 1 y (0, 0, 0.4) para el átomo 2, de esta manera se indica que la distancia entre los dos átomos es de 0.4 \AA . Se le da a generar y se guarda como h204.inp, se obtiene un archivo con la siguiente información:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END

$DATA
Title
C1
H      1,0      0.00000      0.00000      0.00000
H      1,0      0.00000      0.00000      0.40000
$END
```

La primera línea del archivo que comienza con \$BASIS indica el conjunto base que usamos en el cálculo. En la siguiente línea \$CONTRL se define el tipo de cálculo. Después, el bloque que comienza con \$DATA indica la geometría de la molécula, C1 nos indica el grupo puntual de simetría, en las siguientes líneas aparece el símbolo del átomo, su número atómico y sus coordenadas cartesianas. Todos los bloques terminan con \$END.

El archivo generado se guarda y se ejecuta el programa Gamess para que realice el cálculo. De esta forma, Gamess ejecuta las instrucciones del archivo y crea el archivo h204.log con los resultados.

Al abrir el archivo h204.log con un editor de textos como puede ser “Bloc de notas” de Windows se puede leer toda la información que Gamess proporciona. Al descender un poco en el archivo aparece un cuadro con la información del programa, su versión,

¹⁵ Ira N. Levine; *Fisicoquímica*, Vol.I-II, 5ª Ed., 2004

sus autores... La geometría especificada aparece en coordenadas internas (YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS) y en coordenadas 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 atómicas, siempre que no se especifique lo contrario. A continuación hay información sobre la base utilizada para el cálculo (ATOMIC BASIS SET), y después aparece una relación de propiedades del sistema a estudiar. Comprueba que los valores de los demás parámetros son los que corresponden al sistema considerado: número de funciones 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 átomos (TOTAL NUMBER OF ATOMS) y la repulsión internuclear (NUCLEAR REPULSION ENERGY).

```

NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS      =      4
NUMBER OF ELECTRONS                               =      2
CHARGE OF MOLECULE                               =      0
SPIN MULTIPLICITY                                =      1
TOTAL NUMBER OF ATOMS                            =      2
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS                 1.3229431231

```

Más abajo aparece el epígrafe RHF SCF CALCULATION, en este se encuentra la información sobre el proceso iterativo (SCF) de resolución de la ecuación de Roothaan, cuyas soluciones permiten expresar cada orbital molecular Hartree-Fock como combinación lineal de los orbitales atómicos de la base. La evolución del proceso iterativo se resume en la tabla, donde se observa cómo la energía U (TOTAL ENERGY) va convergiendo hasta un valor mínimo.

En el epígrafe ENERGY COMPONENTS aparece un desglose de la energía total:

```

WAVEFUNCTION NORMALIZATION =          1.0000000000
ONE ELECTRON ENERGY =          -3.0624666410
TWO ELECTRON ENERGY =           0.8065193599
NUCLEAR REPULSION ENERGY =           1.3229431231
-----
TOTAL ENERGY =                   -0.9330041579
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =  0.8065193599
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =  -4.6705110286
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =           1.3229431231
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY =          -2.5410485455
TOTAL KINETIC ENERGY =           1.6080443876
VIRIAL RATIO (V/T) =              1.5802104501

```

Casi al final del archivo, bajo el epígrafe ELECTROSTATIC MOMENTS, aparecen las componentes cartesianas (DX, DY, DZ) y el módulo ($/D/$) del momento dipolar eléctrico de la molécula para la distancia internuclear considerada expresados en unidades de debye.

POINT 1	X	Y	Z (BOHR)	CHARGE
	0.000000	0.000000	0.377945	0.00 (A.U.)
	DX	DY	DZ	$/D/$ (DEBYE)
	0.000000	0.000000	-0.000000	0.000000

Para calcular la curva de energía potencial, se va a calcular la función la energía electrónica $U(R)$ para el estado fundamental de las moléculas H_2 y HF, resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica mediante el método RHF-LCAO con base 6-31G(d) para distintas distancias internucleares que van desde 0,2 Å a 4Å. Además del cálculo Hartree-Fock, se va realizar el mismo cálculo por el método DFT con el funcional B3LYP. Para ello modificamos el fichero de entrada de Gamess:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY DFTTYP=B3LYP $END
```

```
$DATA
Title
```

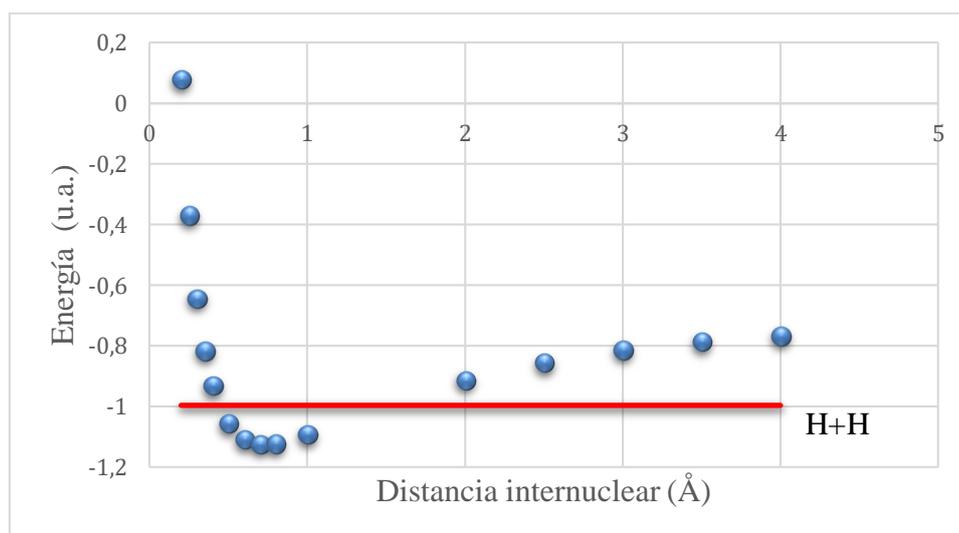
```
H      1,0      0.00000      0.00000      0.00000
H      1,0      0.00000      0.00000      0.40000
$END
```

Se guardará este nuevo archivo con el nombre de h204dft.inp, realizando el análisis y leyendo los resultados de la misma forma que para Hartree-Fock. Para cambiar la distancia entre ambos átomos habrá que editar el fichero de entrada para ambos análisis, cambiando el nombre para que coincida con la distancia indicada en los comandos.

En la Tabla 1 se muestran las energías electrónicas U y las energías de repulsión internuclear V_{nuc} para los distintos valores de la distancia internuclear. Las energías se expresan en hartrees o unidades atómicas (u.a.). La gráfica de U frente a la distancia internuclear debe presentar un mínimo a la distancia que corresponde a la distancia internuclear de equilibrio (R_e).

Tabla 1. Resultados del análisis para la molécula de H₂ por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP con base 6-31G(d)

Distancia internuclear H ₂ (Å)	Método Hartree-Fock	Método DFT-B3LYP
	<i>U</i> (u.a)	<i>U</i> (u.a)
0,2	0,0781	-0,0439
0,25	-0,3719	-0,4064
0,3	-0,6451	-0,6801
0,35	-0,8192	-0,8547
0,4	-0,9330	-0,9690
0,5	-1,0580	-1,0957
0,6	-1,1100	-1,1494
0,7	-1,1261	-1,1673
0,8	-1,1237	-1,1667
1	-1,0948	-1,1416
2	-0,9162	-0,9893
2,5	-0,8569	-0,9471
3	-0,8156	-0,9216
3,5	-0,7879	-0,9068
4	-0,7702	-0,8986

**Figura 14.** Representación gráfica de la energía electrónica de H₂ frente a la distancia internuclear por el método Hartree-Fock (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.

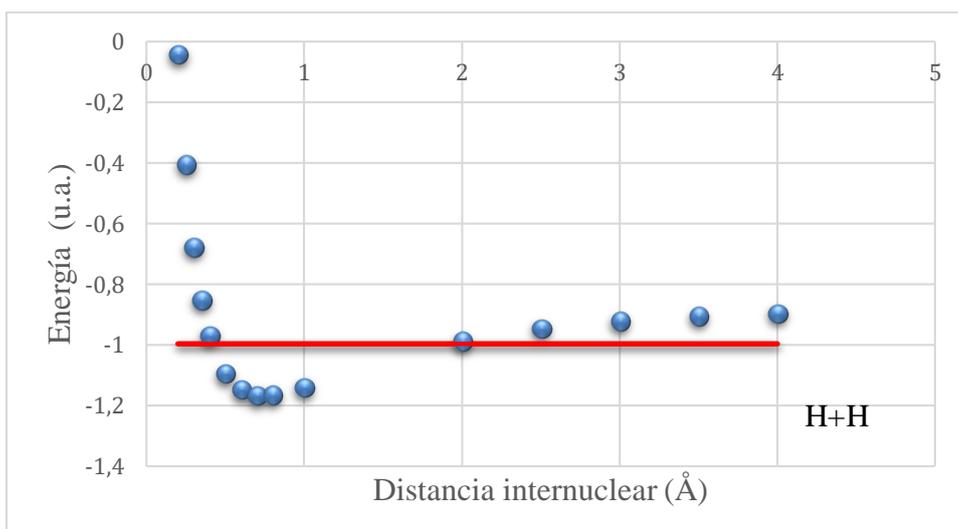


Figura 15. Representación gráfica de la energía electrónica de H_2 frente a la distancia internuclear por el método DFT-B3LYP (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.

Tabla 2. Resultados del análisis para la molécula de HF por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP con base 6-31G(d)

Distancia internuclear HF (Å)	Método Hartree-Fock U (u.a)	Método DFT-B3LYP U (u.a)
0,2	-90,7285	-91,0966
0,25	-94,1299	-94,4954
0,3	-96,1947	-96,5580
0,35	-97,5042	-97,8661
0,4	-98,3569	-98,7181
0,5	-99,2979	-99,6602
0,6	-99,7204	-100,0858
0,7	-99,9077	-100,2771
0,8	-99,9829	-100,3566
1	-99,9949	-100,3786
2	-99,7466	-100,1845
2,5	-99,6723	-100,133
3	-99,5373	-98,7432
3,5	-99,5022	-98,7271
4	-99,4831	-98,7114

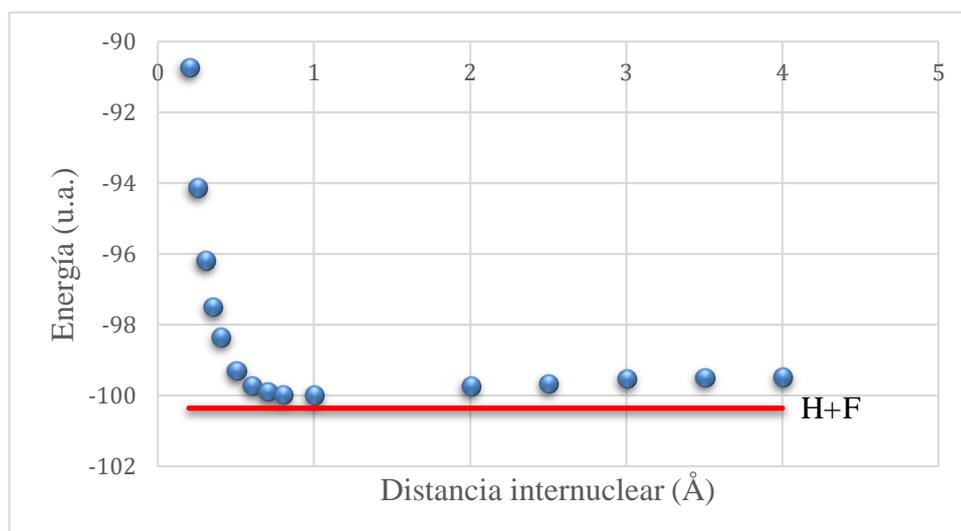


Figura 16. Representación gráfica de la energía electrónica de HF frente a la distancia internuclear por el método Hartree-Fock (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.

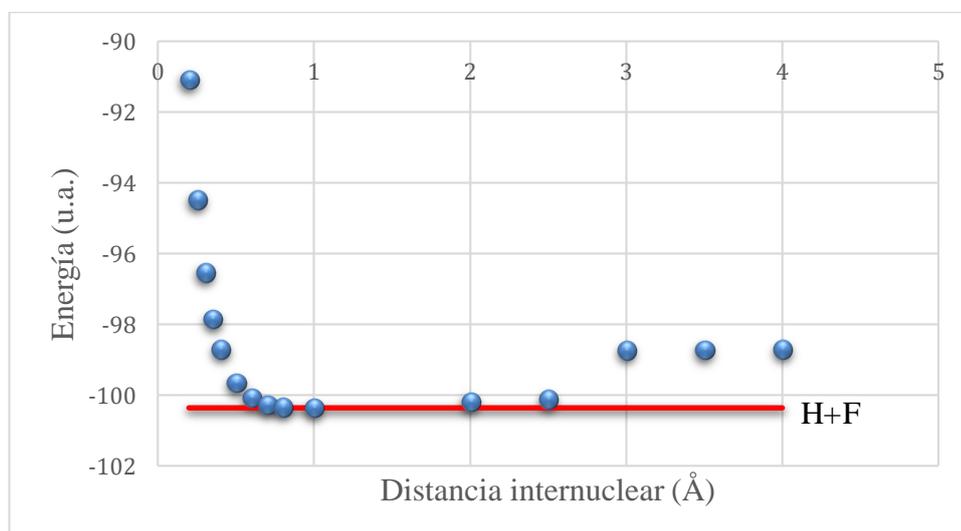


Figura 17. Representación gráfica de la energía electrónica de HF frente a la distancia internuclear por el método DFT-B3LYP (en azul). La línea horizontal representa la energía total de los dos átomos de H en los que se disocia la molécula.

Subdividiendo el intervalo de distancias que contienen 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 . Sin embargo, como este procedimiento es muy tedioso (sobre todo para moléculas más complicadas), utilizaremos una opción de Gamess que permite localizar automáticamente la distancia internuclear de equilibrio a partir de un valor aproximado indicado en el fichero de entrada, este cálculo se conoce como optimización de geometría. Para utilizar esta opción, en Avogadro indicamos que el tipo de análisis que queremos utilizar es una optimización, este nuevo archivo de entrada se guardará como h2opt.inp:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=200 $END
```

```
$DATA
Title
```

```

C1
H      1,0      0.00000      0.00000      0.00000
H      1,0      0.00000      0.00000      0.70000
$END

```

En la línea \$CONTRL se indica que Gamess realice un cálculo de optimización de la geometría RUNTYP=OPTIMIZE. Partiendo de la geometría inicial, Gamess realiza un cálculo de la energía y del gradiente con respecto a las coordenadas. Si todos los valores del gradiente (derivada parcial de la energía con respecto a las coordenadas es menor que OPTTOL entonces considera que la geometría es un mínimo y está optimizada. Si no, el programa repite el procedimiento con una nueva geometría, de acuerdo a un algoritmo de minimización hasta que se cumpla la condición.

Gamess genera el archivo de resultados h2opt.log. Tras un listado de resultados similar a que se obtiene en un cálculo con geometría fija, aparece un nuevo cálculo Hartree-Fock (NSERCH=1), con una geometría modificada automáticamente por Gamess en base a los gradientes de U obtenidos en el primero (NSERCH=0). El parámetro NSERCH es un contador de cálculos Hartree-Fock, estos cálculos se suceden hasta que se localiza el mínimo de la función U (EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED), tras el cual se indica la geometría, la energía total y los orbitales moleculares correspondientes al mínimo.

```

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
      COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)
ATOM   CHARGE      X              Y              Z
-----
      H      1.0      0.0000000000      0.0000000000     -0.1649681037
      H      1.0      0.0000000000      0.0000000000      0.5649681037
      INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)
      -----
              1 H              2 H
      1 H              0.0000000      0.7299362
      2 H              0.7299362      0.0000000
      NUCLEAR ENERGY      =      0.7249636938
      ELECTRONIC ENERGY   =      -1.8517915189
      TOTAL ENERGY       =      -1.1268278250

```

Según bibliografía¹⁶, la distancia internuclear de la molécula de equilibrio de H_2 es de $0,74\text{\AA}$. Los datos obtenidos tanto en la optimización como en la gráfica de las distancias internucleares concuerdan con los valores descritos. En el caso de la molécula de HF, la distancia internuclear de equilibrio es de $0,92\text{\AA}$. En el archivo de optimización de la geometría de la molécula de HF se obtiene una distancia de $0,96\text{\AA}$, por lo que es comparable con la de bibliografía.

Para representar los orbitales moleculares de las dos moléculas analizadas anteriormente, se utilizará el programa wxMacMolplt. Al abrir dicho programa, seleccionar del menú desplegable "File" la opción "Open" y abrir el fichero de optimización de la geometría de la molécula de H_2 . A continuación, en el menú

¹⁶ Ira N. Levine; *Fisicoquímica*, Vol.I-II, 5ª Ed., 2004

desplegable “Subwindow” seleccionar “Surfaces” y dentro de esta la opción de “3D Orbital”. Se abre una ventana nueva, en la que se podrá elegir el conjunto de orbitales a representar “Select Orbital Set”, la calidad del dibujo “Number of Grid Points”, el orbital en concreto “Select Orb”, el valor de la superficie a dibujar (Contour Value) y el tipo de superficie (seleccionar las opciones Wire Frame y Smooth). Elegimos el orbital de energía más baja y pulsando en “Update” se obtiene la representación del orbital molecular. En el menú desplegable “File” está la opción de exportar como archivo de imagen para poder incluirlo en cualquier archivo de texto. Esto puede hacerse con todos los orbitales más representativos de la molécula.

Para el H_2 , en las Figuras 21 y 22 se representan los orbitales $1\sigma_g$ y $1\sigma_u^*$, del hidrógeno. Los dos electrones en el estado fundamental entran en el orbital $1\sigma_g$, dando una configuración electrónica $1\sigma_g^2$. Este orbital es enlazante. El orbital molecular $1\sigma_u^*$ es antienlazante y está vacío. Obsérvese el plano nodal perpendicular al eje del enlace.

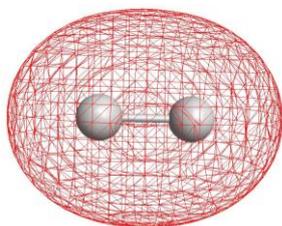


Figura 18. Orbital $1\sigma_g$ de la molécula H_2 Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica de 0,1 u.a.

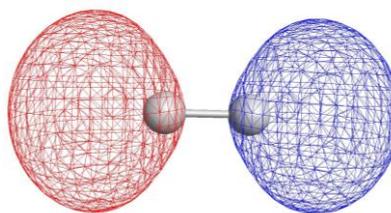


Figura 19. Orbital $1\sigma_u^*$ de la molécula H_2 con Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica de 0,1 u.a.

En las Figuras 23 y 24 se representan los orbitales HOMO y LUMO de HF. El primero es un orbital π no enlazante correspondiente a un orbital 2p del fluor. El orbital LUMO es un orbital antienlazante con un plano nodal perpendicular al eje internuclear.

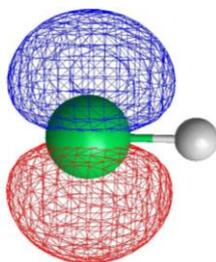


Figura 20. Orbital HOMO de la molécula HF Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica 0,1 u.a.

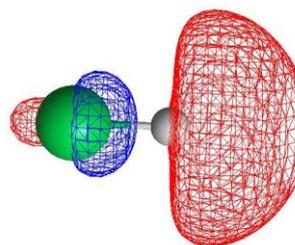


Figura 21. Orbital LUMO de la molécula HF Hartree-Fock con valor de contorno de densidad electrónica 0,1 u.a.

6.3. PRÁCTICA 3. CÁLCULOS HARTREE-FOCK Y DFT-B3LYP DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS. OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA

Cuando se quiere estudiar la estructura electrónica y propiedades de una molécula, el primer paso es optimizar la geometría. En esta práctica vamos a optimizar la geometría de la molécula de agua por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP. El procedimiento es el siguiente: utilizando el programa Avogadro, se construye un modelo de la molécula de agua, optimizando la geometría con el campo de fuerza MMFF94. Utilizando el generador de entrada para Gamess, se prepara un archivo de optimización de la geometría con una base 6-31G(d), tanto por el método Hartree-Fock como por el de DFT-B3LYP, que se guardan con el nombre h2o.inp y h2odft.inp,

respectivamente. Gamess, como casi todos los paquetes de cálculo químico-cuántico permite aprovechar la simetría de la molécula lo que acelera el cálculo enormemente y además facilita el análisis de los orbitales moleculares. En el caso de la molécula de agua, ésta en su estado fundamental tiene una geometría perteneciente al grupo puntual de simetría C_{2v} en la notación de Schoenflies¹⁷ con un eje binario y dos planos de simetría verticales. En el archivo de entrada, en la sección \$DATA, debajo de Title escribimos Cnv 2, indicándole al programa que la molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} . En este caso hay que utilizar lo que en Gamess se llaman “coordenadas cartesianas únicas” introduciendo las coordenadas del número mínimo de átomos que con los elementos de simetría del grupo puntual genere la molécula respetando las reglas que impone Gamess para el sistema de referencia de acuerdo con las siguientes reglas:

1. z es siempre el eje principal (si existe).
2. x es un eje binario perpendicular (si existe).
3. xz es el plano de simetría σ_v (si existe).
4. xy es el plano σ_h si existe.

En este caso sólo habría que indicar las coordenadas del oxígeno y de uno de los hidrógenos, el otro hidrógeno se generará por simetría. El archivo de entrada h2o.inp quedaría así:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 $END

$DATA
Title
Cnv 2

O          8.0    0.0000000000    0.0000000000    0.3572004460
H          1.0    0.0000000000    0.7580843377    -0.2786002230
$END
```

El archivo se ejecuta con Gamess. Para determinar la geometría de equilibrio abrimos el archivo de resultados h2o.log con wxMacMolplt. En el menú desplegable “Subwindow” se selecciona la opción “Coordinates”. Se abrirá una nueva ventana, se cambia el tipo de coordenada a “Z-matrix” y aparece una tabla, la tabla 4 con las distancias de enlace entre los átomos, así como el ángulo formado. Se pueden comparar estos valores con los experimentales¹⁸ ($R_{OH}=0,957\text{Å}$, $\alpha_{HOH}=104,5^\circ$) y calcular el porcentaje de error de los valores obtenidos.

¹⁷ Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons: New York, 1990

¹⁸ Czako, G.; *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113, No. 43, 2005, 11665-11678

Tabla 3. Matriz Z generada por el programa wxMacMolplt del archivo h2o.log

	Type	Atom 1	Length	Atom 2	Angle
1	O				
2	H	1	0,947321		
3	H	1	0,947321	2	105,5°

$$\%Error\ distancia\ enlace = \frac{0,957 - 0,947321}{0,947321} \cdot 100 = 1,03\%$$

$$\%Error\ ángulo\ enlace = \frac{105,5 - 104,5}{105,5} \cdot 100 = 0,95\%$$

El cálculo DFT se puede hacer con el mismo fichero de entrada introduciendo DFT=B3LYP en la línea \$CONTRL. La matriz Z y los errores son:

Tabla 4. Z-matrix generada por el programa wxMacMolplt del archivo h2odft.log

	Type	Atom 1	Length	Atom 2	Angle
1	O				
2	H	1	0,968976		
3	H	1	0,968976	2	103,64°

$$\%Error\ distancia\ enlace = \frac{0,968976 - 0,957}{0,968976} \cdot 100 = 1,23\%$$

$$\%Error\ ángulo\ enlace = \frac{104,5 - 103,64}{103,64} \cdot 100 = 0,82\%$$

El fichero de resultados Gamess incluye el valor del momento dipolar de la molécula:

```

-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----

POINT 1      X              Y              Z (BOHR)      CHARGE
      -0.000000      0.000000      0.475172      0.00 (A.U.)
           DX              DY              DZ              /D/ (DEBYE)
      -0.000000      0.000000     -2.199007      2.199007

```

Se puede comparar el módulo del momento dipolar de la molécula obtenida con el experimental (1,838 debye¹⁹). El porcentaje de error entre el valor experimental y el valor obtenido es: (corregir el error relativo)

$$\%Error\ /D/ = \frac{2,199007 - 1,838}{2,199007} \cdot 100 = 16,42\%$$

Y del archivo h2odft.log se puede determinar el error para el cálculo DFT.

```

-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----

```

¹⁹ Ira N. Levine; *Fisicoquímica*, Vol.I-II, 5ª Ed., 2004

```

POINT 1      X           Y           Z (BOHR)     CHARGE
          -0.000000    0.000000    0.501921     0.00 (A.U.)
           DX           DY           DZ           /D/ (DEBYE)
          -0.000000    0.000000   -2.094509     2.094509

```

$$\%Error /D/ = \frac{2,094509 - 1,838}{2,094509} \cdot 100 = 12,24\%$$

Otra de las herramientas que tiene el programa wxMacMolplt permite mostrar todos los operadores de simetría que tiene la molécula. Para ello, en el menú desplegable “View” seleccionar la opción “Show symmetry operators”.

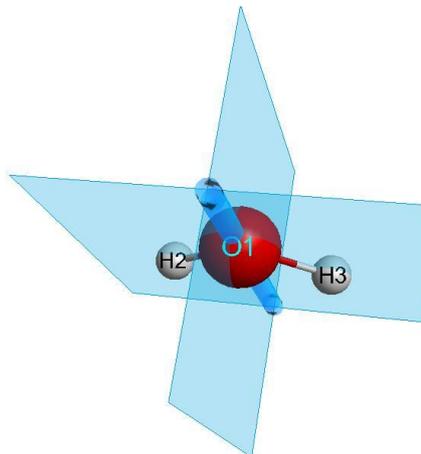


Figura 22. Molécula de H₂O con operadores de simetría

Representación de los orbitales moleculares:

La molécula de agua pertenece al grupo de simetría C_{2v}, cuya tabla de caracteres es la siguiente:

	E	C ₂ (z)	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

Figura 23. Tabla de caracteres del grupo de simetría C_{2v}²⁰

Los orbitales moleculares pertenecen a las especies de simetría del grupo puntual. Esta información se encuentra en el epígrafe “EIGENVECTOR” del archivo de resultados h2o.log. Para representarlos se selecciona cada uno de los orbitales en wxMacMolplt y se generan las figuras de cada uno de estos orbitales. En wxMacMolplt aparece el coeficiente de cada orbital atómico en cada orbital

²⁰ C_{2v} – Grupo puntual, Tablas de caracteres de simetría; <https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html>, 10/09/2019

molecular, su energía y la especie de simetría a la que pertenece. En orden creciente de energía estos orbitales son:

$$\text{Orbital } 1 a_1 \rightarrow \Phi_1 = -0,95_{1s(O)}$$

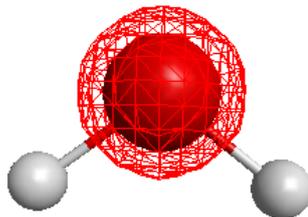


Figura 24. Orbital canónico 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,01

$$\text{Orbital } 2 a_1 \rightarrow \Phi_2 = 0,21_{1s(O)} - 0,47_{2s(O)} - 0,44_{2s'(O)} - 0,13_{1s(H1)} - 0,13_{1s(H2)}$$

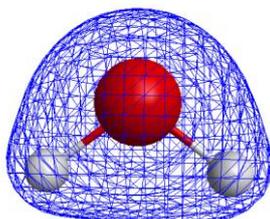


Figura 25. Orbital canónico 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital } 1 b_2 \rightarrow$$

$$\Phi_3 = -0,51_{2py(O)} - 0,3_{2py'(O)} + 0,23_{1s(H1)} + 0,11_{1s'(H1)} - 0,23_{1s(H2)} - 0,1_{1s'(H2)}$$

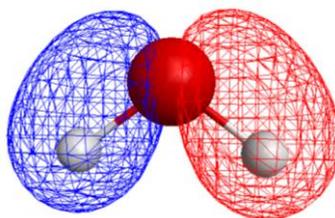


Figura 26. Orbital canónico 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital } 3 a_1 \rightarrow$$

$$\Phi_4 = 0,16_{2s(O)} + 0,56_{2pz(O)} + 0,33_{2s'(O)} + 0,41_{2pz'(O)} - 0,14_{1s(H1)} - 0,14_{1s(H2)}$$

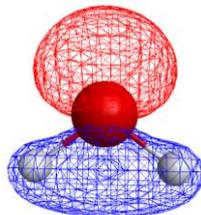


Figura 27. Orbital canónico 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital } 1 b_1 \rightarrow \Phi_5 = 0,64_{2px(O)} + 0,51_{2px'(O)}$$

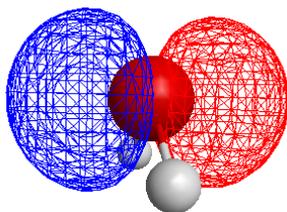


Figura 28. Orbital canónico 1 b_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

Representar también los orbitales canónicos obtenidos con el cálculo de la molécula de agua por el método DFT-B3LYP, abriendo el archivo generado h2odft.log.

$$\text{Orbital 1 } a_1 \rightarrow \Phi_1 = 0,99_{1s(O)}$$

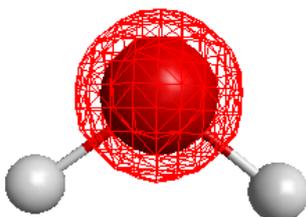


Figura 29. Orbital canónico 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,01

$$\text{Orbital 2 } a_1 \rightarrow \Phi_2 = 0,21_{1s(O)} - 0,47_{2s(O)} - 0,44_{2s'(O)} - 0,14_{1s(H1)} - 0,14_{1s(H2)}$$

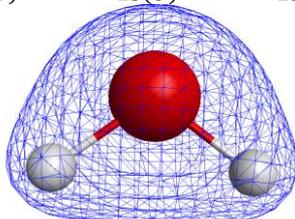


Figura 30. Orbital canónico 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital 1 } b_2 \rightarrow$$

$$\Phi_3 = -0,52_{2py(O)} - 0,27_{2py'(O)} + 0,24_{1s(H1)} + 0,14_{1s'(H1)} - 0,24_{1s(H2)} - 0,14_{1s'(H2)}$$

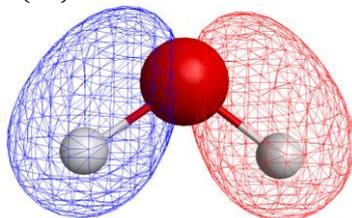


Figura 31. Orbital canónico 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital 3 } a_1 \rightarrow$$

$$\Phi_4 = 0,18_{2s(O)} + 0,55_{2pz(O)} + 0,41_{2s'(O)} + 0,37_{2pz'(O)} - 0,14_{1s(H1)} - 0,11_{1s'(H1)} - 0,14_{1s(H2)} - 0,11_{1s'(H2)}$$

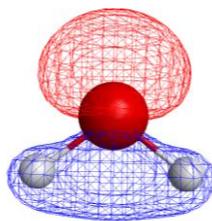


Figura 32. Orbital canónico 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1

$$\text{Orbital } 1 b_1 \rightarrow \Phi_5 = 0,65_{2p_x(O)} + 0,51_{2p_x(H)}$$

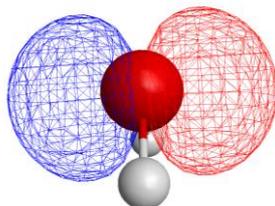


Figura 33. Orbital canónico 1 b_1 de la molécula de agua calculado por el método DFT-B3LYP con valor de contorno 0,1

En los textos de química inorgánica y química general se incluyen diagramas cualitativos de orbitales moleculares que se justifican cuantitativamente con los cálculos Hartree-Fock²¹.

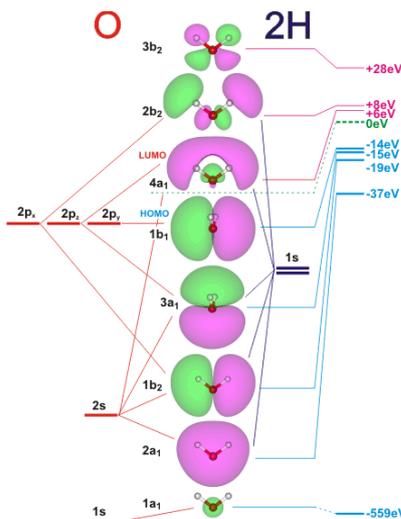


Figura 34. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de agua²²

La configuración electrónica de la molécula de agua en el estado fundamental sería $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$.

Un determinante no cambia si a una fila o columna se le suma una combinación lineal de las demás. De acuerdo con esto, podemos sustituir los orbitales moleculares canónicos ocupados en un determinante de Slater por combinaciones lineales ortonormales de ellos sin que cambie el valor del determinante, es decir, sin que

²¹ Atkins, Cooper H. Langford, *Química inorgánica II*, Vol.II, Reverté, 2004

²² Molecular Orbitals of Water, http://www1.lsbu.ac.uk/water/h2o_orbitals.html, 10/09/2019

cambie la función de onda total del sistema. Esto permite sustituir los orbitales moleculares ocupados que se obtienen en un cálculo Hartree-Fock por orbitales moleculares localizados en las zonas de la molécula en las que el modelo de Lewis ubicaría los enlaces y los pares no enlazantes. Hay distintos métodos de cálculo de orbitales moleculares localizados, uno de ellos el método de Boys²³. La inclusión de “LOCAL=BOYS” en el fichero de entrada, hace que se calculen los orbitales moleculares localizados (una vez calculados los canónicos) para la geometría optimizada, el nuevo archivo de entrada se llamará h2oboy.inp:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE LOCAL=BOYS $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 $END

$DATA
Title
Cnv 2

O          8.0   0.0000000000   0.0000000000   0.3572004460
H          1.0   0.0000000000   0.7580843377  -0.2786002230
$END
```

Para poder representarlos con wxMacMolplt, se elige “Localized Orbitals” en el apartado “Select Orbital Set” y seguir el mismo procedimiento que para los canónicos. Representar los orbitales moleculares localizados obtenidos.

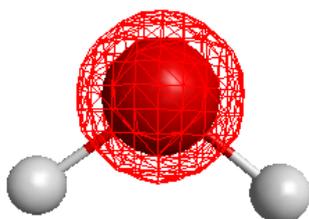


Figura 35. Orbital localizado 1 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,01

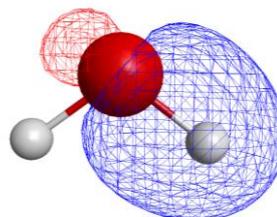


Figura 36. Orbital localizado 2 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

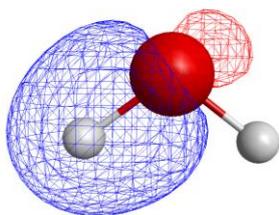


Figura 37. Orbital localizado 1 b_2 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

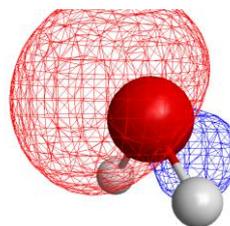


Figura 38. Orbital localizado 3 a_1 de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

²³ Foster, J. M., & Boys, S.; *Reviews of Modern Physics*, 1960, 32(2), 300–302

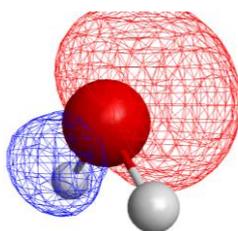


Figura 39. Orbital localizado $1 b_1$ de la molécula de agua calculado por el método Hartree-Fock con valor de contorno 0,1

El primer orbital molecular es prácticamente un orbital $1s$ del O, los dos siguientes son orbitales de enlace O-H y los dos últimos son orbitales no enlazantes ocupados por los dos pares de electrones del O coincidiendo con la estructura de Lewis

Otra de las funciones que permite realizar el programa wxMacMolplt, es la de representar la densidad electrónica total de la molécula, que es la suma de los cuadrados de los orbitales moleculares ocupados (canónicos o localizados). Para ello, abrir con dicho programa el archivo h2oboys.log, dentro del menú de “Surfaces”, elegir “3D Total Electron Density” y hacer clic en “Update”, obteniendo así la representación de la densidad electrónica total de la molécula:

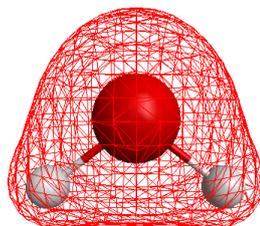


Figura 40. Densidad electrónica total de la molécula h2oboys.log con valor de contorno 0,1

6.4. PRÁCTICA 4. BARRERA DE ROTACIÓN INTERNA DEL ETANO Y DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La molécula de etano tiene un enlace sencillo C-C alrededor del cual pueden girar los grupos metilo dando lugar a diferentes conformaciones con diferente estabilidad. La diferencia de energía entre las distintas conformaciones es una cuestión que sigue atrayendo interés y controversia. Se considera que la diferente estabilidad de los conformeros se debe a efectos estéricos y a hiperconjugación²⁴.

En comparación con el sistema isoelectrónico del etano, el peróxido de hidrógeno presenta una curva de energía de doble pozo con una geometría óptima que no corresponde ni a la conformación eclipsada ni a la alternada. Esto está influenciado por la participación de los pares de electrones solitarios del oxígeno.²⁵

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

Se calculará la energía potencial U , por el método Hartree-Fock y DFT-B3LYP, con base 6-31G(d) para los distintos ángulos de rotación interna, optimizando para cada ángulo, el resto de las coordenadas nucleares. El procedimiento a seguir es el siguiente: se utiliza el programa Avogadro para dibujar la molécula de etano y se

²⁴ Yirong, M.; Jiali, G.; *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 113-119

²⁵ Lingchung, S.; Minghong, L.; Wie W.; *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 394-402

optimiza su geometría con el campo de fuerzas MMFF94. Con el generador de archivos para Gamess, crear un fichero etanoopt.inp. Este fichero se modifica incluyendo la simetría. En la conformación eclipsada la molécula de etano pertenece al grupo puntual D_{3h} , en la conformación alternada D_{3d} y en las conformaciones intermedias al grupo D_3 . En los ficheros de entrada de los cálculos se introduce la simetría D_3 ; línea DN 3 en fichero Gamess incluyendo la geometría de la molécula de etano, que es D_3 , con el método de Hartree-Fock con la base antes descrita.

```

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE nzvar=1 $END
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=200 $END
$ZMAT dlc=.t. auto=.t. $END
$DATA
Title
DN 3

C          6.0   0.0000000000   0.0000000000   0.7688304771
H          1.0   1.0000000000   0.5157223141   1.1532800909
$END

```

Abrir el archivo etanoopt.log con el programa wxMacMolplt y comprobar que la estructura optimizada se corresponde con la conformación alternada del etano.

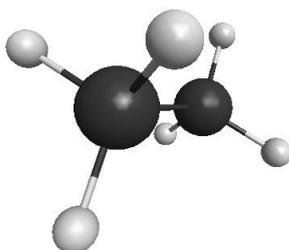


Figura 41. Estructura optimizada por el método Hartree-Fock del archivo etanoopt.log

A continuación se va a proceder a optimizar la geometría del etano para la conformación eclipsada. Con la molécula de etano dibujada en Avogadro, seleccionar la herramienta de modificación de enlace (figura 57) y hacer clic con el botón izquierdo sobre el enlace C-C. Situar el cursor sobre uno de los átomos de hidrógeno y girar el enlace hasta que la estructura esté prácticamente eclipsada.



Figura 42. Menú superior, herramienta de modificación de enlace de Avogadro

En el menú de la izquierda seleccionar la opción “etiqueta”, de esta forma los átomos aparecerán numerados. El ángulo diedro entre los átomos 3-2-1-6 es 0 en la configuración eclipsada.

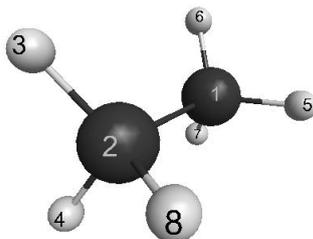


Figura 43. Conformación de la molécula de etano eclipsada

Para optimizar la geometría de la molécula manteniendo fijo el valor del ángulo diedro, utilizamos las coordenadas relativas internas introduciendo la instrucción `nzvar=1` en la línea `$CONTRL`, y se añade la línea `$ZMAT`:

```
fzmat(1)=3,3,2,1,6 fvalue(1)=0 $END
```

Esta instrucción le indica al programa que la optimización la haga en coordenadas deslocalizadas internas, y que además, el ángulo diedro (lo que indica el primer 3) entre los átomos 3-2-1-6 se mantenga fijo a 0. Se Genera el archivo de entrada con el nombre `etano0.inp`:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE NZVAR=1 $END
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=200 $END
$ZMAT dlc=.t. auto=.t. ifzmat(1)=3,3,2,1,6 fvalue(1)=0 $END
```

```
$DATA
Title
DN 3
```

```
C          6.0   0.0000000000   0.0000000000   0.7688304771
H          1.0   1.0000000000   0.5157223141   1.1532800909
$END
```

Se repite dicha optimización para los ángulos desde 0 a 180° en intervalos de 5 grados. En la tabla 5 se muestran los valores de U , V_{nuc} y E_{elec} frente al ángulo diedro.

En las gráficas 44 y 45 se representan los valores de U frente al ángulo diedro para el método HF y DFT.

Tabla 5. Valores obtenidos de U fijando el ángulo diedro para la molécula de etano por el método de Hartree-Fock con base 6-31G(d)

Ángulo diedro	U
0	-79,2240
5	-79,2241
10	-79,2243
15	-79,2247
20	-79,2251
25	-79,2257
30	-79,2263
35	-79,2269
40	-79,2275
45	-79,2280
50	-79,2284
55	-79,2287
60	-79,2288
65	-79,2287
70	-79,2284

75	-79,2280
80	-79,2275
85	-79,2269
90	-79,2263
95	-79,2257
100	-79,2252
105	-79,2247
110	-79,2243
115	-79,2241
120	-79,2240
125	-79,2241
130	-79,2243
135	-79,2247
140	-79,2251
145	-79,2257
150	-79,2263
155	-79,2269
160	-79,2275
165	-79,2280
170	-79,2284
175	-79,2287
180	-79,2288

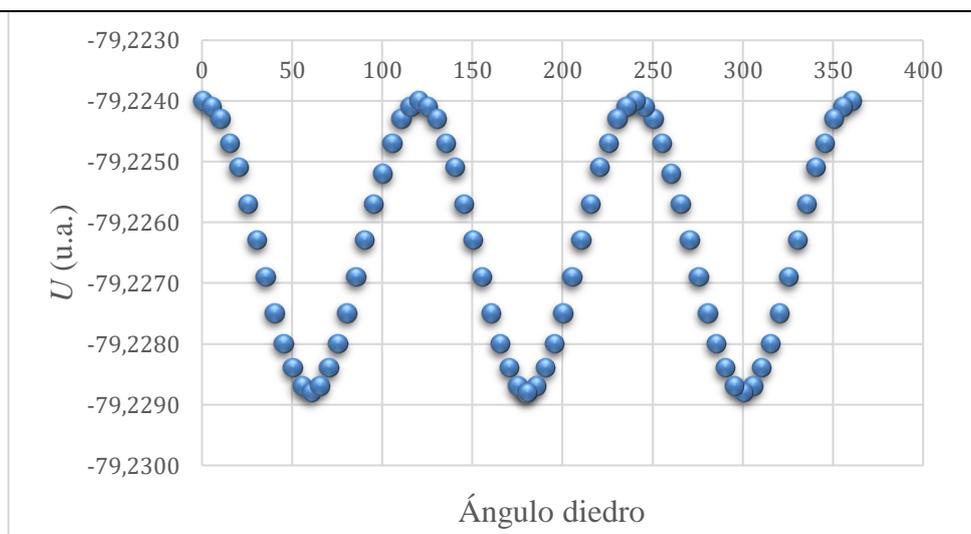


Figura 44. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de etano por el método Hartree-Fock

El cálculo DFT-B3LYP se hace de la misma forma introduciendo la instrucción DFTTYP=B3LYP en la línea \$CONTRL. Este sería el archivo etanodft0.inp:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE NZVAR=1 DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=200 $END
$ZMAT dlc=.t. auto=.t. ifzmat(1)=3,3,2,1,6 fvalue(1)=0 $END

$DATA
Title
DN 3

C          6.0   0.0000000000   0.0000000000   0.7688304771
H          1.0   1.0000000000   0.5157223141   1.1532800909
$END
```

Representar gráficamente U frente al ángulo diedro.

Tabla 6. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de etano por el método de DFT-B3LYP con base 6-31G(d)

Ángulo diedro	U
0	-78,8164
5	-78,8165
10	-78,8167
15	-78,817
20	-78,8174
25	-78,8179
30	-78,8185
35	-78,8191
40	-78,8195
45	-78,8199
50	-78,8203
55	-78,8205
60	-78,8206
65	-78,8205
70	-78,8203
75	-78,8199
80	-78,8195
85	-78,8191
90	-78,8185
95	-78,8179

100	-78,8174
105	-78,817
110	-78,8166
115	-78,8165
120	-78,8164
125	-78,8165
130	-78,8166
135	-78,817
140	-78,8174
145	-78,8179
150	-78,8185
155	-78,8191
160	-78,8195
165	-78,8199
170	-78,8203
175	-78,8205
180	-78,8206

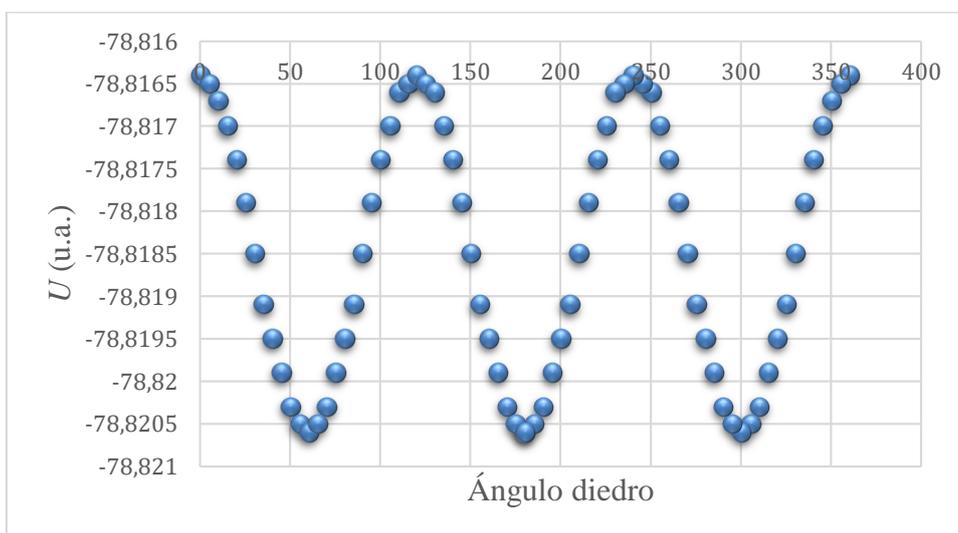


Figura 45. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de etano por el método DFT-B3LYP

En la tabla siguiente se incluyen las distancias de enlace C-C y C-H para la forma eclipsada y alternada obtenidas con el cálculo HF y DFT, y las energías en u.a. La conformación alternada es más estable que la eclipsada en 0,005 u.a para HF y 0,004

u.a. para DFT, lo que corresponde a 3,14 kcal/mol y 2,51 kcal/mol respectivamente. Esta sería la barrera rotacional del etano. El valor en bibliografía es de 2,93²⁶

Tabla 7. Valores calculados de distancia de enlace, ángulo diedro y energía para la molécula de etano, tanto en forma alternada como eclipsada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP

	Forma alternada		Forma eclipsada	
	Hartree-Fock	DFT-B3LYP	Hartree-Fock	DFT-B3LYP
Distancia C-C (Å)	1,53	1,53	1,55	1,56
Distancia C-H (Å)	1,08	1,09	1,08	1,1
Ángulo diedro	60	60	0	0
Energía (u.a.)	-79,229	-78,820	-79,224	-78,816

Este mismo análisis se puede realizar para para la molécula de H₂O₂. A continuación, realizar el mismo estudio que el anterior, por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP de la molécula de peróxido de hidrógeno. Dicha molécula pertenece al grupo de simetría C_{2v} en la forma eclipsada, D_{2h} en la forma alternada y C₂ en las conformaciones intermedias. Se utiliza el mismo procedimiento de cálculo anterior empleando el grupo puntual de simetría más bajo C₂. En este caso, el ángulo diedro está formado por los átomos 3-1-2-4, generar el archivo de entrada con el nombre peroxido0.inp:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE nzvar=1 $END
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=200 $END
$ZMAT dlc=.t. auto=.t. ifzmat(1)=3,3,1,2,4 fvalue(1)=0 $END
```

```
$DATA
Title
CN 2
O      8.0      0.7329300000      0.0000200000      0.0568900000
H      1.0      0.9067800000     -0.0000200000     -0.9012600000
$END
```

Se repite dicha optimización para los ángulos desde 0 a 180° en intervalos de 5 grados.

Tabla 8. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de peróxido de hidrógeno por el método de Hartree-Fock con base 6-31G(d)

Ángulo diedro	U
0	-150,7502
5	-150,7503
10	-150,7505
15	-150,751

²⁶ McNaught, A. D.; Wilkinson, A., *International Union of Pure and Applied Chemistry. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2^o Edición.*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1997

20	-150,7515
25	-150,7522
30	-150,7531
35	-150,754
40	-150,755
45	-150,756
50	-150,757
55	-150,7581
60	-150,7591
65	-150,76
70	-150,761
75	-150,7618
80	-150,7625
85	-150,7631
90	-150,7637
95	-150,7641
100	-150,7644
105	-150,7646
110	-150,7647
115	-150,7648
120	-150,7648
125	-150,7647
130	-150,7646
135	-150,7644
140	-150,7642
145	-150,7641
150	-150,7639
155	-150,7637
160	-150,7636
165	-150,7634
170	-150,7633
175	-150,7633
180	-150,7633

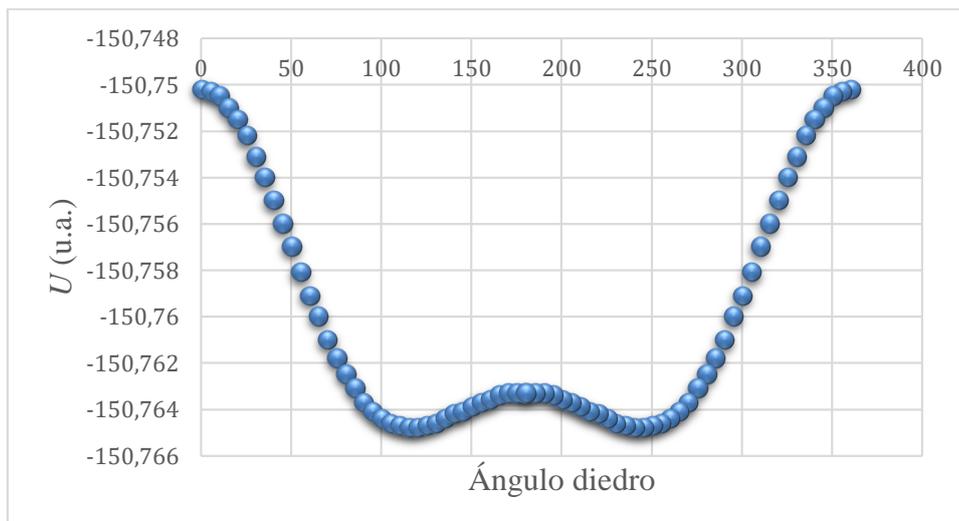


Figura 46. Representación gráfica los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de peróxido de hidrógeno por el método Hartree-Fock

Para el método DFT-B3LYP, el archivo de entrada se llamará peroxidodft0.inp:

```
! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for
Avogadro
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE nzvar=1 DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=200 $END
$ZMAT dlc=.t. auto=.t. ifzmat(1)=3,3,1,2,4 fvalue(1)=0 $END

$DATA
Title
CN 2

O      8.0      0.7329300000      0.0000200000      0.0568900000
H      1.0      0.9067800000     -0.0000200000     -0.9012600000
$END
```

Tabla 9. Valores de U fijando el ángulo diedro para la molécula de peróxido de hidrógeno por el método de DFT-B3LYP con base 6-31G(d)

Ángulo diedro	U
0	-151,4517
5	-151,4518
10	-151,4521
15	-151,4525
20	-151,4531
25	-151,4537
30	-151,4545
35	-151,4554
40	-151,4564

45	-151,4573
50	-151,4583
55	-151,4593
60	-151,4603
65	-151,4612
70	-151,4621
75	-151,4629
80	-151,4636
85	-151,4642
90	-151,4647
95	-151,4651
100	-151,4654
105	-151,4657
110	-151,4658
115	-151,4659
120	-151,4659
125	-151,4658
130	-151,4658
135	-151,4656
140	-151,4655
145	-151,4654
150	-151,4653
155	-151,4651
160	-151,465
165	-151,4649
170	-151,4648
175	-151,4648
180	-151,4648

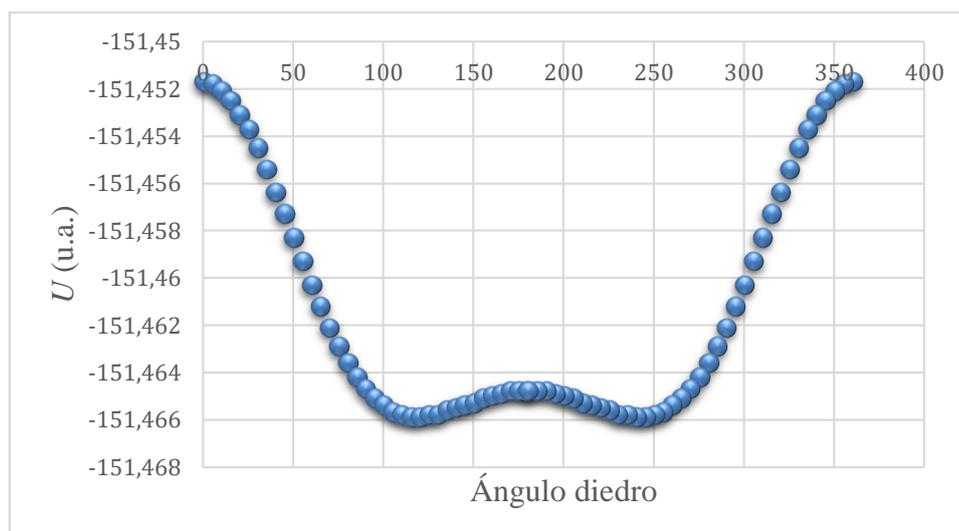


Figura 47. Representación gráfica de los valores de U frente al ángulo diedro de la molécula de peróxido de hidrógeno por el método DFT-B3LYP

En la Figura 48 se representa la barrera rotacional de H_2O_2 obtenida con diferentes metodologías²⁴. La forma de la curva obtenida en la práctica es semejante a las de la figura.

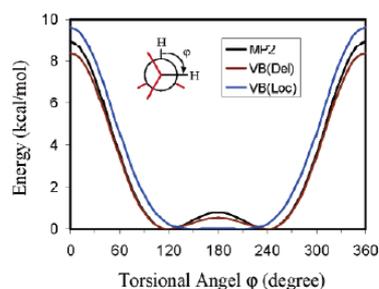


Figura 48. Gráfica de energía potencial de la molécula de peróxido de hidrógeno frente al ángulo diedro²⁷

En la tabla siguiente se recogen las distancias de enlace O-H, O-O, el ángulo diedro H-O-O-H y las energías de las formas eclipsada, alternada y de la geometría óptima calculadas por HF y DFT. La conformación alternada es más estable que la eclipsada en 0,01 u.a. para HF y 0,013 u.a. para DFT, lo que corresponde a 6,27 kcal/mol y 8,16 kcal/mol respectivamente. Esta sería la barrera rotacional del peróxido de hidrógeno. El valor en bibliografía es de 7,24²⁸.

²⁷ Lingchung, S.; Minghong, L.; Wie W.; *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 394-402

²⁸ Schreiner, P. R., *Teaching the Right Reasons. Lessons from the Mistaken Origin of the Rotational Barrier.*; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, (19), 3579- 3581

Tabla 10. Valores calculados de distancia de enlace, ángulo diedro y energía para la molécula de peróxido de hidrógeno, tanto en forma alternada como eclipsada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP

	Forma alternada		Forma eclipsada	
	Hartree-Fock	DFT-B3LYP	Hartree-Fock	DFT-B3LYP
Distancia O-H (Å)	0,94	0,97	0,94	0,97
Distancia O-O (Å)	1,39	1,45	1,40	1,46
Ángulo diedro	115	115	0	0
Energía (u.a.)	-150,765	-151,465	-150,75	-151,452

6.5. PRÁCTICA 5. ESPECTRO INFRARROJO DE MOLÉCULAS SENCILLAS. DETERMINACIÓN DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada, con una aplicación muy extensa, apta en cualquier tipo de moléculas con enlaces covalentes. Además, es fácil de aplicar en cualquier estado de la molécula, y los espectros pueden ser obtenidos en condiciones extremas²⁹.

Las prácticas anteriores se limitan a resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de una molécula y analizar la información que puede extraerse de las funciones de onda electrónicas y sus correspondientes energías. En esta práctica, se calculará la matriz de derivadas segundas (hessiana) de la superficie de energía potencial de distintos sistemas en sus respectivas geometrías de equilibrio y se diagonalizará para obtener los modos normales de vibración y sus frecuencias, dicha información es necesaria para el estudio del movimiento nuclear y para la obtención de espectros de infrarrojo teóricos.

A temperaturas moderadas, los N núcleos de una molécula “rígida” (una molécula sin barreras conformacionales de baja energía) efectúan movimientos vibracionales de pequeña amplitud en torno a sus posiciones de equilibrio, a parte de los movimientos traslacional y rotacional que pueda tener la molécula. De acuerdo con la mecánica clásica, dichos movimientos vibracionales pueden descomponerse en $3N-6$ ($3N-5$ en geometrías de equilibrio lineales) movimientos simples, que se conocen como modos normales de vibración. En cada uno de estos, todos los núcleos oscilan sinusoidalmente con la misma frecuencia y la misma fase. Para determinar la dirección y amplitud de las oscilaciones de cada núcleo en cada modo normal, así como la frecuencia de las mismas, debe calcularse la matriz hessiana de la energía U expresada en función de las coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas.

Se va a proceder a calcular los modos normales de diferentes moléculas a nivel Hartree-Fock con una base 6-31G(d). Se realizará la optimización y el cálculo de la matriz hessiana en un solo paso.

Comenzar creando en Avogadro un fichero de optimización de la geometría de la molécula de agua con geometría C_{2v} . En la línea \$STATPT añadir “hssend=.t.”, con esto se le indica al programa Gamess que una vez encuentre la geometría óptima,

²⁹ Gómez, R., & Murillo, R. (2006). Espectroscopía infrarroja. *Universidad Nacional Autónoma de Mexico*.

calcule la matriz hessiana y las frecuencias de los modos normales de vibración. Guardar el archivo con el nombre de h2oopthess.inp:

```

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END

$DATA
Title
Cnv 2

O          8.0    0.0000000000    0.0000000000    0.3572004460
H          1.0    0.0000000000    0.7580843377   -0.2786002230
$END

```

En el fichero de salida, después de la información sobre el cálculo Hartree-Fock, se encuentra la información relativa al cálculo de la matriz hessiana (CARTESIAN FORCE CONSTANT MATRIX) y su diagonalización (NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION). En el encabezamiento de cada columna aparece la frecuencia del modo normal (expresada como número de ondas en cm^{-1}) y el factor de probabilidad que determina la intensidad de la banda correspondiente en el espectro infrarrojo de la molécula. Los modos normales que corresponden a las 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. Los $3N-6$ modos restantes son los de vibración, que tienen frecuencias claramente positivas e implican una deformación de la molécula.

En la tabla de caracteres, se puede apreciar que solo los modos de vibración que contienen a los ejes x, y, z, en la tabla de caracteres, son activos en el infrarrojo. La molécula de agua tiene geometría C_{2v} .

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Figura 49. Tabla de caracteres del grupo de simetría c_{2v} ³⁰

Las frecuencias y los modos normales de vibración pueden verse con el programa wxMacMolplt. Abrir el archivo h2oopthess.log y seleccionar “Frequencies” en el menú superior “Subwindow”. Para ver el modo normal en movimiento, seleccionar “Animate Mode” en el menú superior “View”. Incluir una tabla con los diferentes modos de vibración y una imagen de cada uno de ellos.

³⁰ C_{2v} – Grupo puntual, Tablas de caracteres de simetría; <https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html>, 10/09/2019

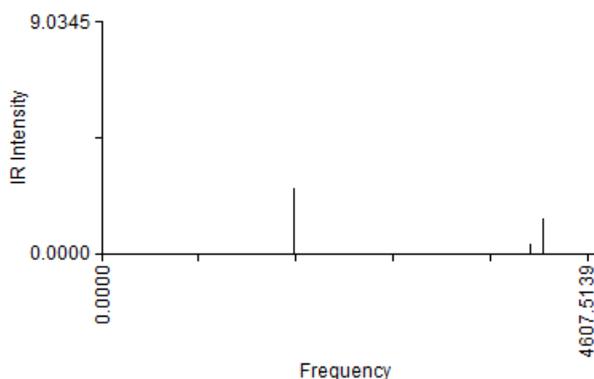


Figura 50. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo h2oophthess.log

Tabla 11. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo h2oophthess.log

	Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad
a ₁	1826,61	2,54
a ₁	4070,44	0,43
b ₂	4188,65	1,37

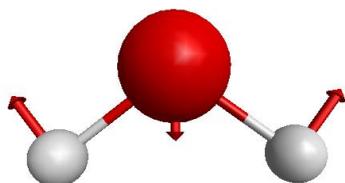


Figura 51. Modo normal de vibración de frecuencia $1826,61 \text{ cm}^{-1}$ del archivo h2oophthess.log

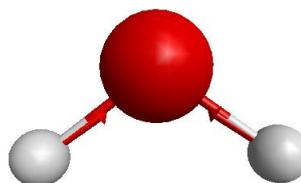


Figura 52. Modo normal de vibración de frecuencia $4070,44 \text{ cm}^{-1}$ del archivo h2oophthess.log

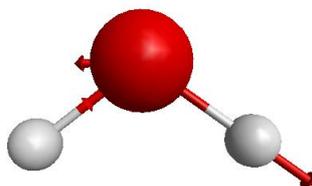


Figura 53. Modo normal de vibración de frecuencia $4188,65 \text{ cm}^{-1}$ del archivo h2oophthess.log

Comparando estos resultados con el siguiente análisis de la Figura 54 de espectroscopía infrarroja de la molécula de agua, se observa que los valores cuantitativos obtenidos se aproximan a los experimentales.

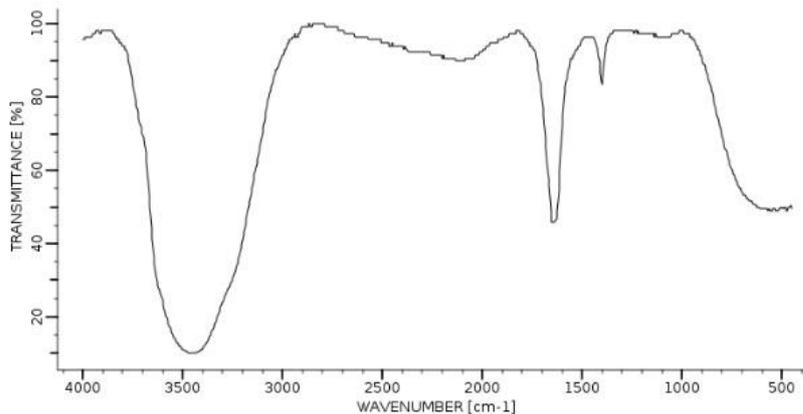


Figura 54. Espectro infrarrojo de la molécula de agua³¹

Calcular ahora los modos normales para la molécula CO_2 , que pertenece al grupo de simetría $D_{\infty h}$. Para crear el archivo de entrada de Gamess, indicar que el grupo de simetría es D_{2h} , ya que $D_{\infty h}$ no puede introducirse. Nombrarlo como `co2opthess.inp`:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
```

```
$DATA
```

```
Title
```

```
Dnh 2
```

```
C          6.0    0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
O          8.0    1.1000000000    0.0000000000    0.0000000000
```

```
$END
```

La tabla de caracteres del grupo de simetría $D_{\infty h}$ es la que se muestra en la Figura 55.

³¹ Bio-Rad/Sadler IR Data Collection, Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US)

	E	$2C_{\infty}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic
$A_{1g}=\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2g}=\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z	
$E_{1g}=\Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	2	$-2\cos(\varphi)$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g}=\Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	2	$2\cos(2\varphi)$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3g}=\Phi_g$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	2	$-2\cos(3\varphi)$...	0		
...		
$A_{1u}=\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
$A_{2u}=\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$E_{1u}=\Pi_u$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	-2	$2\cos(\varphi)$...	0	(x, y)	
$E_{2u}=\Delta_u$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	-2	$-2\cos(2\varphi)$...	0		
$E_{3u}=\Phi_u$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	-2	$2\cos(3\varphi)$...	0		
...		

Figura 55. Tabla de caracteres del grupo de simetría $D_{\infty h}$ ³²

En dicha tabla, se aprecia que los orbitales nombrados con una E, son orbitales degenerados, con 2 orbitales con la misma frecuencia.

Obtener con el programa wxMacMolplt los modos normales y representar cada uno de ellos.

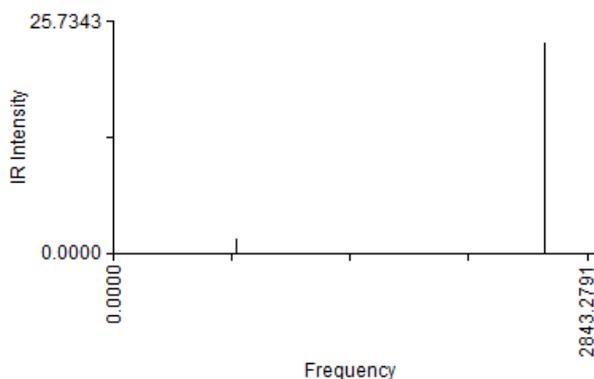


Figura 56. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo co2ophthess.log

Tabla 12. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo co2ophthess.log

	Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad
b_{1u}	745,87	1,63
	745,87	1,63
b_{3u}	2584,8	23,40

Estos momentos no se corresponden en nombre con los de la tabla de caracteres, ya que hemos utilizado como grupo puntual el D_{2h} . Sin embargo, el b_{3u} , se correspondería

³² $D_{\infty h}$ – Grupo puntual, Tablas de caracteres de simetría; https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d_h.html, 10/09/2019

con el grupo a_{1u} de la tabla. Mientras que el b_{1u} se corresponde con el e_{1u} de la tabla, cuyo orbital degenerado no es activo en el infrarrojo.

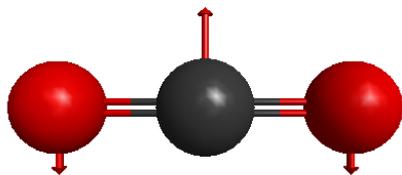


Figura 57. Modo normal de vibración de frecuencia $745,87 \text{ cm}^{-1}$ del archivo `co2ophthess.log`



Figura 58. Modo normal de vibración de frecuencia $2584,8 \text{ cm}^{-1}$ del archivo `co2ophthess.log`

Comparando estos resultados con el siguiente análisis de la Figura 59 de espectroscopía infrarroja de la molécula de dióxido de carbono, se observa que los valores cuantitativos obtenidos se aproximan a los experimentales.

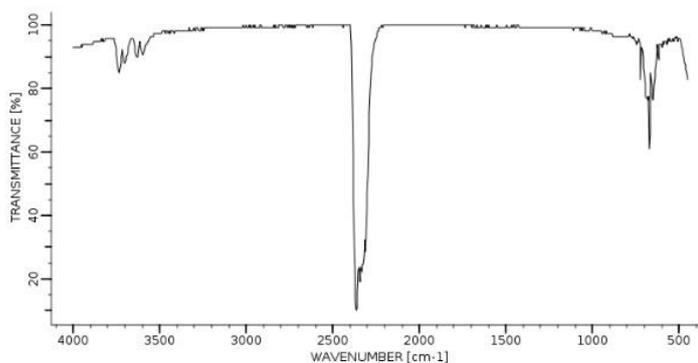


Figura 59. Espectro de infrarrojo de la molécula de dióxido de carbono³³

Calcular ahora los modos normales para la molécula de borano, que pertenece al grupo de simetría D_{3h} . Crear el archivo de entrada y nombrarlo como `boranoophthess.inp`:

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END

$DATA
Title
Dnh 3

B          5.0    0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
H          1.0    0.9000000000    0.0000000000    0.0000000000
$END
```

La tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h} es la que se muestra en la Figura 60.

³³ Bio-Rad/Sadlter IR Data Collection, Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US)

	E	2C ₃	3C' ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v	linear, rotations	quadratic
A' ₁	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	R _z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1		
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)

Figura 60. Tabla de caracteres del grupo de simetría D3h³⁴

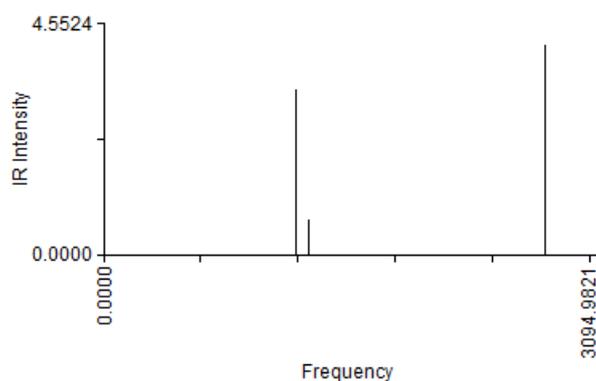


Figura 61. Espectro infrarrojo teórico obtenido por wxMacMolplt del archivo boranoophthess.log

Tabla 13. Frecuencias del espectro infrarrojo teórico del archivo boranoophthess.log

	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
a ₂ ''	1224,65	3,25
e'	1305,34	0,70
	1305,34	0,70
e'	2813,62	4,14
	2813,62	4,14

³⁴ D3h – Grupo puntual, Tablas de caracteres de simetría; <https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>, 10/09/2019

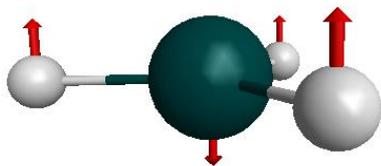


Figura 62. Modo normal de vibración de frecuencia $1224,65 \text{ cm}^{-1}$ del archivo boranoophthess.log

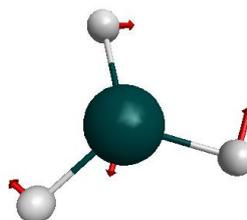


Figura 63. Modo normal de vibración de frecuencia $1305,34 \text{ cm}^{-1}$ del archivo boranoophthess.log

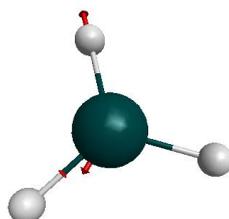


Figura 64. Modo normal de vibración de frecuencia $2813,62 \text{ cm}^{-1}$ del archivo boranoophthess.log

Comparando estos resultados con el siguiente análisis representado en la Tabla 14 de los modos normales de vibración de la molécula de borano, se observa que los valores cuantitativos obtenidos se aproximan a los de bibliografía.

Tabla 14. Frecuencias de los modos normales para la molécula de borano³⁵

	Frecuencia (cm^{-1})
a_2''	1145,7
e'	1202,6
e'	2545,8

6.6. PRÁCTICA 6. DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Se va a proceder a determinar la entalpía de una serie de reacciones de hidrogenación. La entalpía es la suma de la energía interna del sistema y del volumen en un instante determinado. Al igual que en la práctica anterior, se realizará la optimización de la molécula y el cálculo de la matriz hessiana en un solo paso. Este método proporciona también la información necesaria para realizar el cálculo de la entalpía de hidrogenación. Sabiendo que:

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \Delta H_{\text{Productos}} - \Delta H_{\text{Reactivos}} \quad (23)$$

En todos estos casos, se considera que las moléculas se encuentran en estado gaseoso, comportándose como gases ideales y en condiciones estándar (298K y 1atm).

Para ello, hay que calcular la entalpía individual de cada uno de los reactivos y productos, esto se hará tanto por el método Hartree-Fock como por el DFT-B3LYP, con base 6-31G(d). En el caso del hidrógeno, con Avogadro generamos un archivo de entrada para Gamess, al que llamaremos h2ophthess.inp:

³⁵ Dixon, D.; Gutowski, M.; *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, No. 23, 2005, 5129-5135

```

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=100 hssend=.t. $END

```

```

$DATA
Title
C1
H      1.0      -7.11324      0.19441      -0.26477
H      1.0      -6.45810      0.46279      -0.26952
$END

```

Realizamos el análisis y obtenemos un fichero de salida al que llamaremos h2opthess.log, en el cual, justo al final, aparece una tabla con los valores de la entropía, entalpía y energía libre de Gibbs, en el apartado “THERMOCHEMISTRY”, tanto en kJ/mol como en kcal/mol. Sin embargo, el valor que aparece no es el total, sino que, hay que tomar la energía total de la molécula (la que aparece en el epígrafe “ENERGY COMPONENTS”), que se encuentra en unidades atómicas, convertir este valor en kJ/mol o en kcal/mol y sumar ambos valores³⁶.

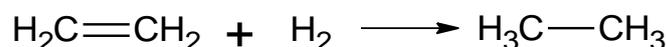
Para este caso:

$$\text{Energía total} = -1,127 \text{ u. a.} = -707,203 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Entalpía calculada} = 8,716 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Entalpía del } H_2 = 8,716 + (-707,203) = -698,487 \text{ kcal/mol}$$

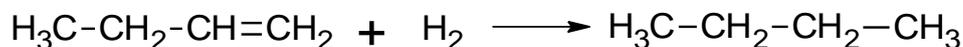
Esto se realiza para cada una de las moléculas presentes en la reacción y para cada uno de los métodos de análisis. Calcular la entalpía de hidrogenación de las siguientes reacciones y comparar con la experimental³⁷:



Esquema 1. Hidrogenación del eteno

Tabla 15. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del eteno

Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-32,6	-36,7	12,3%	-37,6	15%



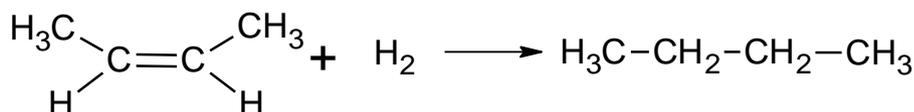
Esquema 2. Hidrogenación del but-1-eno

³⁶ Joseph W. Ochterski; *Gaussian, Inc.*, 2000

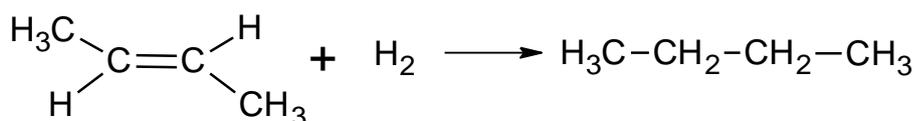
³⁷ Ira N. Levine; *Fisicoquímica*, Vol.I-II, 5ª Ed., 2004

Tabla 16. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-1-eno

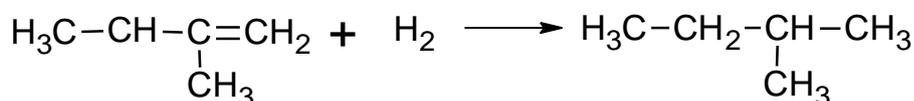
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-30,37	-33,57	10,5%	-30,7	1,2%

**Esquema 3.** Hidrogenación del Z-but-2-eno**Tabla 17.** Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del Z-but-2-eno

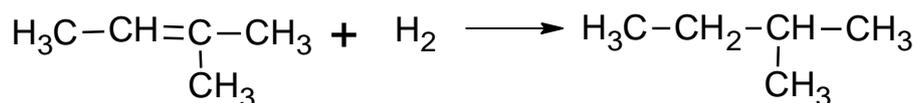
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-28,72	-32,24	12,2%	-24,2	15,4%

**Esquema 4.** Hidrogenación del E-but-2-eno**Tabla 18.** Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del E-but-2-eno

Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-27,71	-30,21	9%	-24,3	12,3%

**Esquema 5.** Hidrogenación del 2-metilbut-1-eno**Tabla 19.** Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 2-metilbut-1-eno

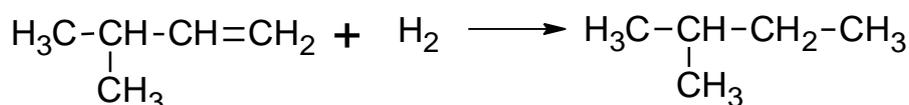
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-28,21	-31,11	10,3%	-27,4	2,9%



Esquema 6. Hidrogenación del 2-metilbut-2-eno

Tabla 20. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 2-metilbut-2-eno

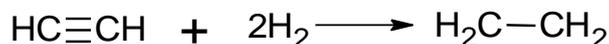
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-26,7	-29,64	11%	-24,7	7,5%



Esquema 7. Hidrogenación del 3-metilbut-1-eno

Tabla 21. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del 3-metilbut-1-eno

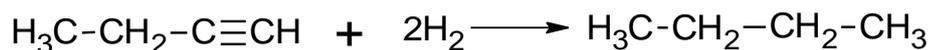
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-29,95	-33,62	12,3%	-31,1	3,8%



Esquema 8. Hidrogenación del acetileno

Tabla 22. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del acetileno

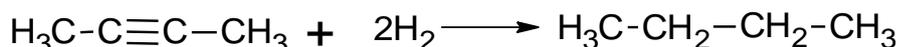
Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-74,35	-83,9	12,8%	-86,4	16,2%



Esquema 9. Dihidrogenación del but-1-ino

Tabla 23. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-1-ino

Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-69,85	-76,48	9,5%	-67,8	2,9%



Esquema 10. Dihidrogenación del but-2-ino

Tabla 24. Valores de entalpía experimental, y entalpía calculada por los métodos Hartree-Fock y DFT-B3LYP para la reacción de hidrogenación del but-2-ino

Valor experimental	Valor calculado Hartree-Fock	% Error Hartree-Fock	Valor calculado DFT-B3LYP	% Error DFT-B3LYP
-65,34	-70,35	7,7%	-62,5	4,3%

Se puede ver que los valores obtenidos no son demasiado diferentes a los establecidos experimentalmente, y en algunos casos son bastante similares.

7. CONCLUSIONES

Este manual ha sido elaborado con el fin de servir de apoyo a la asignatura de Química Física II, que se cursa en el Grado de Química. Los tiempos de análisis no son demasiado elevados, y se pueden realizar en casi cualquier ordenador común. Además, se han realizado los análisis que normalmente se utilizan en cualquier investigación en este campo, lo que le permite al alumno tener un conocimiento más profundo de este campo sin demasiada complejidad.