

## PRÁCTICO COMPUTACIONAL N° 3

### Modelado de la estructura detallada de pequeñas moléculas. Cálculo y visualización de Orbitales Moleculares con Métodos *ab initio*

#### Tareas a llevar a cabo:

##### *Parte A: Análisis de la estructura de moléculas diatómicas*

- Generar estructuras para las moléculas H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.
- Seleccionar un método de cálculo (en este caso *ab initio*) y las opciones asociadas al mismo (conjunto de base, forma de la función de onda, etc.).
- Caracterizar la forma estable de cada molécula mediante una optimización de geometría.
- Comparar los datos estructurales de la geometría de partida y la optimizada para cada molécula.
- Analizar la información de la estructura electrónica: niveles de energía orbital y su ocupación.
- Identificar los orbitales HOMO-LUMO y calcular su diferencia de energía.
- Visualizar los orbitales moleculares ocupados y virtuales, clasificándolos según su carácter enlazante, antienlazante o no enlazantes y por su simetría  $\sigma$  o  $\pi$ .

##### *Parte B: Análisis de la estructura de moléculas poliatómicas*

- Llevar a cabo la optimización de geometría de las moléculas de metano y formaldehído a nivel *ab initio*.
- Analizar la energía y degeneración de los estados electrónicos calculados.
- Visualizar los orbitales moleculares ocupados y virtuales, clasificándolos según su carácter enlazante, antienlazante o no enlazantes respecto a cada enlace.

##### *Parte C: Estudio del efecto del cambio de bases sobre las propiedades moleculares*

- Llevar a cabo la optimización de geometría de la molécula de hidrógeno a nivel *ab initio* usando distintos conjuntos de base.
- Determinar el valor de la distancia de enlace H-H y de la diferencia de energía HOMO-LUMO en cada caso.
- Comparar los resultados obtenidos con predicciones teóricas de mayor nivel y datos experimentales.

En el Práctico N°1 de este curso se ha explorado el uso de las herramientas de construcción, edición y visualización de moléculas disponibles en el programa HyperChem y su aplicación al estudio de moléculas de distinto grado de complejidad. Si bien las técnicas de representación gráfica resultan de gran utilidad para el análisis de la estructura de una molécula en 3 dimensiones (distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, formación de enlaces de hidrógeno, etc.) su aplicación requiere de disponer previamente de la información experimental real a visualizar, o bien el análisis se realiza sobre estructuras promedio generadas a partir de bases de datos estructurales que sólo son aproximaciones a las moléculas reales (como lo puede ser el empleo de modelos de varillas de plástico usados antes de la incorporación de la computadora a esta área).

La potencia de un método de modelado molecular descansa sin embargo en la posibilidad de brindar datos estructurales de precisión bien establecida sin la necesidad de disponer de un estudio experimental previo de la estructura, permitiendo además predecir otras propiedades moleculares. La obtención de este tipo de información permite así explorar sistemas para los que resulta difícil o costoso montar un estudio experimental, pudiendo usarse también en forma complementaria al experimento para entender a mayor profundidad las causas íntimas de los resultados obtenidos. En este Práctico N°3, veremos como utilizar

las herramientas de cálculo que permiten predecir y analizar en detalle la estructura y propiedades de moléculas aisladas desde un punto de vista microscópico.

La variedad de modelos disponibles para estudiar moléculas y sus propiedades es amplia. Cada modelo incluye un mayor o menor grado de aproximación al tratamiento exacto del problema, lo que resulta en niveles de precisión variable en los resultados obtenidos. Note que la elección acertada del modelo a emplear en un tipo de estudio concreto, depende fuertemente de las características de la molécula a estudiar y de la propiedad a predecir, y que en muchos casos un sólo tipo de modelo no basta para dar una respuesta global al problema. Por tanto, si bien la disponibilidad de software de uso sencillo (tal como el programa HyperChem que empleamos en este curso) puede dejar la impresión de que no se requiere poseer una formación sólida en el área para poder trabajar seriamente en el modelado computacional de moléculas, extrapolaciones de ese tipo resultan peligrosas, ya que el empleo de los modelos sin conocer su base teórica, sus ventajas y limitaciones, y el nivel de precisión que asociado a la predicción de cada tipo de propiedad, puede conducir a la producción de números y bonitas figuras sin ningún valor interpretativo, y mucho menos científico. En esta práctica se inicia un recorrido (que se completará en el transcurso de las próximas 6 semanas) en el que se abordará el estudio de distintos tipos de métodos y propiedades a modelar en el intento de dar al estudiante una visión panorámica de qué se puede estudiar, con cuál precisión y cuál es el nivel de complejidad que existe detrás de cada cálculo que la computadora realiza.

En general, el primer paso hacia la determinación de la estructura de una molécula utilizando modelos teórico-computacionales se realiza mediante un procedimiento denominado *optimización de geometría*. En este práctico se instruirá al estudiante sobre la serie de pasos concretos a seguir en este tipo de procedimiento del modo implementado en el programa HyperChem, empleando métodos *ab initio*. Una vez terminada la optimización y obtenida la función de onda electrónica de la molécula, se visualizará y analizará la forma de los orbitales moleculares, su ocupación, y sus energías respectivas.

La *optimización de geometría* consiste en la búsqueda de un *punto estacionario* sobre la *superficie de energía potencial* correspondiente al sistema en estudio. Existen dos *tipos de puntos estacionarios* con significado químico: los **mínimos (gradiente nulo y todos los valores propios de la matriz de derivadas segundas de la energía respecto a las coordenadas nucleares positivos)**, que se asocian con especies estables, y los **puntos de ensilladura de primer orden (gradiente nulo, y un único valor propio negativo de la matriz de derivadas segundas de la energía, siendo positivos todos los demás)** los cuales se asocian con complejos activados o estados de transición en procesos de transformación química. En esta práctica trabajaremos en la caracterización de especies estables, por lo que nos restringiremos a la localización de mínimos. Una superficie de energía potencial puede presentar varios mínimos, que correspondan por ejemplo a distintas conformaciones estables de una misma molécula, o bien a la formación de intermediarios o productos estables en procesos reactivos (resultado de procesos de ruptura y formación de enlaces). Dentro de la categoría de las especies estables, la estructura que presenta la menor energía en términos absolutos corresponde a un *mínimo global*, mientras que las otras se denominan *mínimos locales*.

Para iniciar el proceso de optimización de geometría es necesario en primer lugar introducir una geometría inicial del sistema. La misma puede ser generada a partir de datos promedio, o bien del conocimiento previo de sistemas similares o de la información experimental disponible sobre ese sistema. El siguiente paso consiste en obtener la energía y su gradiente para la estructura inicial (y es aquí donde necesitamos un modelo específico que nos permita obtener tal información, en este caso se empleará un método *ab initio*) y mediante un algoritmo a nuestra elección (entre los disponibles en el programa que estamos empleando) se deformará la estructura para producir una nueva con valor de gradiente menor, y por tanto más próxima al punto estacionario. El proceso concluye cuando el valor del gradiente se ubica por debajo de un umbral de convergencia elegido (note que si bien buscamos un valor nulo del gradiente, en términos prácticos lo que se hace es buscar una estructura con un valor suficientemente pequeño de gradiente, por debajo de un cierto límite de convergencia que el usuario elige en función de la exactitud deseada).

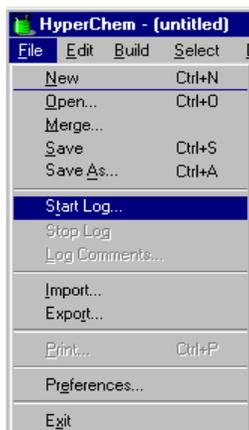
Antes de pasar al desarrollo concreto de la práctica, veamos algunos aspectos prácticos relacionados con el cálculo de la energía y el gradiente basados en un método *ab initio*. La base teórica del método descansa sobre el modelo de Hartree-Fock ampliamente discutido en el teórico del curso, y su resolución requiere del uso de un proceso SCF iterativo, ello implica que también para la convergencia del cálculo de la función de onda y la energía es necesario seleccionar un valor límite de convergencia del proceso. Paralelamente, por tratarse de un método cuántico, en la definición inicial de la estructura no basta con indicar la posición de los núcleos en la molécula; se requiere también de la especificación inicial de la configuración electrónica del sistema. Esta información se brinda a través de dos elementos: la carga y la multiplicidad de la molécula. En tercer lugar, el desarrollo de un cálculo *ab initio* en el contexto de la Teoría de Orbitales Moleculares (también desarrollada en las clases teóricas del curso) comporta la elección previa de dos elementos: a) el conjunto de base; b) el conjunto de coeficientes iniciales que permiten generar los orbitales moleculares a partir de la base dada (el *initial guess*).

Esto le da una idea sobre una serie de aspectos en los que es necesario tomar decisiones antes de iniciar un cálculo de optimización de geometría al nivel *ab initio*.

Parte A: Estructura de moléculas diatómicas:  $H_2$  y  $N_2$

▪ **Diseño de la estructura inicial de la molécula e inicio del registro de un archivo Log.**

**Creación de archivos Log.** La barra de estado mostrada en la parte inferior de la ventana del programa HyperChem despliega los resultados más salientes del cálculo en curso, los cuales pueden ser seguidos durante el desarrollo del mismo. Los comentarios pueden almacenarse en un archivo log, junto con las condiciones iniciales y resultados detallados del cálculo que realiza. Esto facilita las tareas de seguimiento e impresión de resultados, su representación gráfica y/o la transferencia de información desde este archivo a un informe, motivo por el cual se recomienda regularmente iniciar un archivo log para cada modelado que intente realizar.



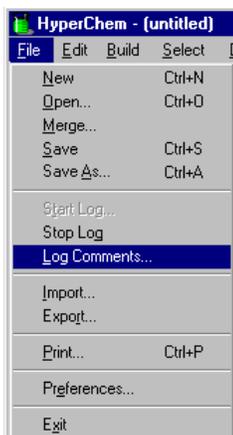
1. Vaya al menú File y seleccione la opción Start Log.

Este comando abre una caja de diálogo en la que se ingresa el nombre del archivo log. Note que Ud. puede usar el nombre de archivo que aparece por defecto (*chem.log*) o ingresar otro nombre (por ejemplo, *diatomicas.log*). Si usa el nombre de un archivo ya existente, puede optar entre añadir los nuevos resultados al mismo, o bien reemplazar completamente su contenido. Para añadir información debe activar la opción Append. **Tenga especial cuidado en archivar la información en la carpeta que se le ha asignado para conservar su trabajo semanal.**

2. Haga L-click (presionar el botón izquierdo del ratón con el cursor ubicado sobre la opción) sobre OK. Esto iniciará el registro de información, quedando activa la opción Stop Log, con la cual podrá detener el mismo.

3. Construya la molécula de hidrógeno utilizando la herramienta de diseño y el Model Build del programa HyperChem. Mida la distancia de enlace inicial que la base de datos asigna usando la herramienta de selección (todas estas operaciones fueron aprendidas en la Práctica N° 2).

**Incluya ahora un comentario** en el archivo log para indicar que la información registrada corresponde a la molécula de hidrógeno, y el valor inicial de la distancia de enlace asignado por la base de datos del programa. Esto le permitirá comparar más adelante esta medida de la longitud del enlace inicial con las de la estructura optimizada.



- Añada un comentario al archivo Log. Escoja Log Comments en el menú File.

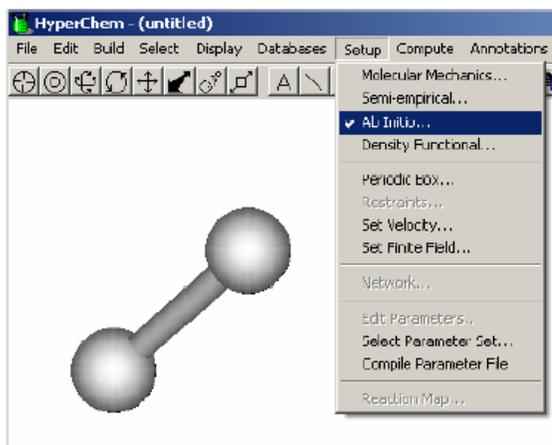
Esta opción le permite añadir comentarios al archivo log activo en ese momento. Una vez seleccionada, se abre una caja de diálogo donde se ingresan los comentarios, por ejemplo los datos estructurales medidos anteriormente.



- Haga L-click sobre OK.

- Elección del nivel de cálculo ab initio y el conjunto de base.**

Una vez construida la geometría inicial de la molécula es necesario indicarle al programa cuál será el nivel de cálculo a usar. En el programa HyperChem esta elección se lleva a cabo utilizando el menú Setup.



- Seleccione el menú Setup.

Al desplegar el mismo encontrará varias opciones de cálculo (Molecular Mechanics, Semiempirical, Ab initio, etc.) que corresponden a distintos tipos de aproximaciones sobre las que trabajaremos en esta práctica y en las sucesivas.

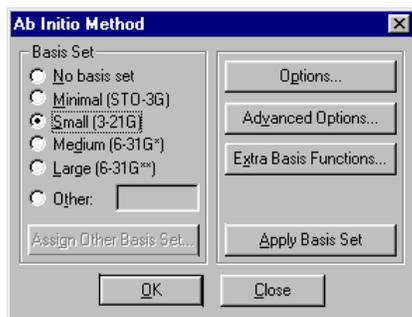
- Elija la opción Ab Initio

Una vez seleccionado el método Ab Initio se despliega la caja de diálogo mostrada en la página siguiente, la que contiene una serie de opciones que permiten establecer las condiciones específicas en las que el cálculo se llevará a cabo.

Las opciones a seleccionar asociadas a un cálculo *ab initio* incluyen aspectos tales como la elección del conjunto de base a emplear y la determinación de la inclusión o no de la correlación electrónica (nivel post-Hartree-Fock o Hartree-Fock). El trabajo se centrará ahora en la elección del conjunto de base.

Cualquier conjunto de funciones monoeléctricas puede ser usado como conjunto de base en la aproximación LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), pero debe tenerse en cuenta que cuanto más funciones tenga la base, mayor será el tiempo requerido para modelar la molécula. Por otra parte, no siempre una base mayor da resultados más exactos en la predicción de una propiedad dada. Es por ello que la elección del conjunto de base es uno de los pasos fundamentales en la realización eficiente de cálculos *ab initio*, tendiéndose a usar conjuntos de base en los que el balance entre la calidad de predicción y el tiempo de cálculo llega a un compromiso óptimo, elección que requiere de conocimiento previo.

Observe que el programa HyperChem ofrece una serie de bases alternativas, entre las que para este cálculo elegiremos una base pequeña: la 3-21G, que logra un compromiso adecuado entre precisión en la determinación de la estructura y el tiempo de cálculo requerido. Este conjunto de base pertenece al grupo de las bases “*split valence*” en las que se emplea un único conjunto de funciones gaussianas para describir los orbitales internos (*core*) y más de un conjunto de gaussianas para describir los orbitales de valencia, que son generalmente los que intervienen en las transformaciones químicas y por lo tanto tienen que ser descriptos con mayor flexibilidad.



3. Seleccione Small (3-21G) como conjunto de base utilizando el botón izquierdo del ratón.

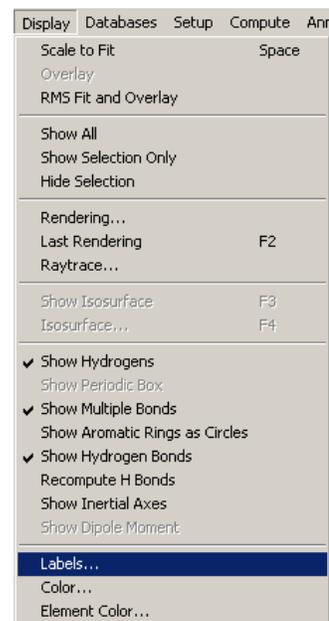
En un único sistema molecular pueden utilizarse conjuntos de base múltiples, lo cual implica una o más bases diferentes en función del tipo de átomo de la molécula. El botón **Apply Basis Set** en la caja de diálogo aplica la base seleccionada a los átomos seleccionados o a todos los átomos en caso de no existir selección previa. En el presente ejemplo asegúrese que no haya átomos seleccionados antes de realizar esta etapa, de forma que la base 3-21G sea asignada a todos los átomos.

4. Haga L-click sobre OK.

5. Para verificar si el conjunto de base aplicado a cada átomo es el correcto, seleccione la opción Labels en el menú Display (ver a la derecha del texto) y elija la opción Basis Set en la caja de diálogo que se muestra debajo:



6. Haga L-click sobre OK.



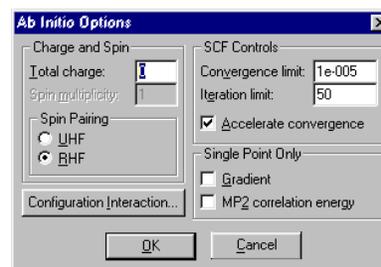
Si el desplegado elegido previamente corresponde a la visualización Stick, podrá ver en la pantalla cual es el conjunto de base asociado a cada átomo.

▪ **Otras opciones relacionadas con un cálculo *ab initio***

1. Vuelva a elegir Ab Initio en el menú Setup.

2. Haga L-click sobre el botón Options.

Como resultado se abre la caja de diálogo Ab Initio Options mostrada a la derecha, la cual contiene una serie de opciones necesarias para ejecutar un cálculo *ab initio*, que se detallan a continuación:



- **Total charge:** permite especificar la carga neta de la molécula (cero en este caso, siendo una molécula neutra). Esto determina el número de electrones presentes en la molécula.
- **Spin multiplicity:** permite especificar la multiplicidad de spin del sistema molecular. Los sistemas con configuración electrónica de capa cerrada ( $n^\circ$  par de electrones todos ellos dispuestos en pares) poseen multiplicidad de spin igual a 1 (estado singulete).
- **RHF/UHF:** (spin-Restricted Hartree-Fock/unrestricted Hartree-Fock) determina el tipo de función de onda seleccionado para el cálculo. La aproximación RHF implica que en cada orbital ocupado residan electrones apareados; se usa generalmente para describir estados singulete de capa cerrada. Por el contrario, el método UHF es adecuado para describir tanto sistemas de capa abierta como de capa cerrada. Este método resulta necesario para estudiar la disociación homolítica de sistemas moleculares, proceso éste que no puede ser descrito correctamente a nivel RHF. Un cálculo UHF requiere más tiempo de cálculo que uno RHF.
- **Convergence Limit:** especifica el umbral (en términos de diferencia de energía, expresada en kcal/mol, entre dos iteraciones consecutivas) usado para determinar la convergencia del cálculo SCF. Este valor no puede ser menor que  $10^{-10}$  debido a errores de redondeo.
- **Iteration Limit:** especifica el número máximo de iteraciones permitidas para el cálculo SCF. El cálculo puede terminar después de alcanzar este número de iteraciones, aún sin haber alcanzado el **Convergence Limit**. El número de iteraciones que se asigna por defecto (50) debería ser adecuado para todas las moléculas estudiadas en este práctico, y en la mayoría de los casos.
- **Accelerated Convergence:** ayuda a acelerar el cálculo a expensas de un mayor requerimiento de memoria.

3. Haga L-click sobre OK para cerrar esta caja de diálogo y prosiga con las opciones avanzadas *ab initio* haciendo L-click sobre el botón Advanced Options....

Las opciones de la caja de diálogo de Advanced Options se utilizan para especificar aspectos relativos a la performance de un cálculo *ab initio*.



4. Los componentes de Two-electron integral control especifican como se realizan los cálculos de integrales y su forma de almacenamiento (elija las opciones Direct SCF y Raffanetti).

5. En MO Initial Guess se especifica la elección de coeficientes de partida que determinan los orbitales moleculares iniciales necesarios para realizar el cálculo.

6. Las opciones de Number of d Orbitals especifican el conjunto de funciones tipo d (representan a los orbitales d) usados en el cálculo. Elija la opción Six.

7. Haga L-click sobre OK para cerrar esta caja de diálogo y pase a examinar el botón de funciones del botón Extra Basis Functions

Esta caja de diálogo permite modificar fácilmente un conjunto de base existente por medio de la adición de funciones de base extra a los átomos. Shell Type especifica el tipo de capa que se añadirá a los átomos seleccionados o a todo el sistema en caso de no haber selección, y Exponent el valor del exponente de la gaussiana agregada.

8. Haga L-click sobre OK para cerrar esta caja de diálogo.

**En este momento ya están establecidas todas las opciones necesarias para realizar el cálculo *ab initio*.**

9. Haga L-click sobre OK para cerrar la caja de diálogo Ab Initio Method.

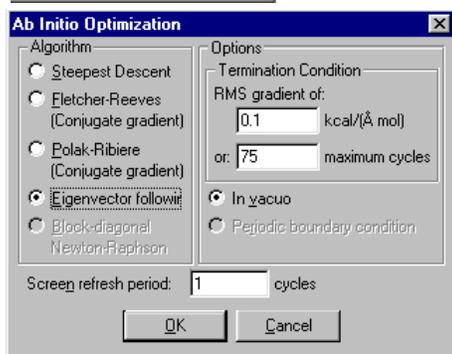
▪ **Opciones para llevar a cabo la optimización de geometría de la molécula.**

Una vez definido el nivel de cálculo a utilizar a través del menú Setup, se procede a elegir el tipo de cálculo desde el menú Compute.



1. Seleccione Geometry Optimization en el menú Compute.

Esta opción permite obtener la estructura de la molécula correspondiente a un mínimo de energía potencial, que representa una forma estable de la misma. La optimización de geometría se puede llevar a cabo tanto para un subgrupo de átomos preseleccionados (y éste es llamado optimización parcial o restringida) como para todos los átomos en un sistema molecular (procedimiento llamado optimización total).



Como resultado de esa operación se abre una caja de diálogo en cuya barra de título se lee Ab Initio Optimization dado que éste ha sido el método seleccionado. La misma presenta una serie de secciones. Analice la primera:

⇒ Algorithm permite especificar el algoritmo elegido para buscar la geometría del mínimo de energía potencial.

2. Elija la opción Polak-Ribiere como algoritmo de minimización para el presente cálculo.

⇒ Options-Termination Conditions permite especificar las condiciones de convergencia del cálculo en términos del valor del RMS del gradiente y del número de pasos de optimización. El proceso finaliza cuando se alcanza uno cualquiera de los siguientes criterios:

- a) **RMS gradient:** el RMS del gradiente entre dos pasos de optimización consecutivos alcanza un valor por debajo del establecido. Recuerde que el gradiente representa la velocidad de cambio (derivada primera) de la energía total con respecto al desplazamiento de un átomo en la dirección x, y, z, por lo tanto se mide en unidades de kcal/(Å-mol). Un valor cercano a cero indica que el sistema molecular está cerca de un punto estacionario. En el caso de un mínimo, éste corresponde generalmente a una de varias posibles conformaciones con baja energía (mínimo local) y no necesariamente el estado de menor energía (mínimo global).
  - b) **Maximum cycles** determina el número máximo de pasos de búsqueda permitidos. Si se alcanza este número antes de que se logre la convergencia en el valor del gradiente, el cálculo termina sin lograr la estructura de un mínimo. Por defecto el número de direcciones es 15 veces el número de átomos del sistema.
3. Elija un valor de **RMS gradient** igual a 0.1 kcal/(Å-mol).
  4. Mantenga el valor que el programa asigna para la opción **Maximum cycles**.  
⇒ **In vacuo** determina que el cálculo se realice en fase gaseosa, sin condiciones de frontera periódicas. Estas últimas se usan en cálculos de mecánica molecular para simular un sistema molecular inmerso en un líquido.
  5. Seleccione la opción **In vacuo**  
⇒ **Screen refresh period** determina cada cuántos pasos de optimización se modifica la estructura mostrada en la pantalla.
  6. Mantenga el valor en 1 y haga L-click sobre OK.

Inmediatamente comienza el cálculo de optimización de geometría y se van mostrando en pantalla los pequeños ajustes realizados sobre el sistema molecular.

**Note que mientras el cálculo avanza la barra de estado reporta la siguiente información:**

Energy:	valor de la energía total (electrónica + repulsión nuclear) en kcal/mol.
Gradient:	RMS de las fuerzas sobre los átomos, cuanto más pequeño este valor, más próximo al punto estacionario se halla el cálculo.
Converged:	indica YES cuando el cálculo satisface el criterio de RMS de gradiente seleccionado previamente. Mientras el cálculo prosigue, la leyenda indica NO.
Cycles:	reporta el número de pasos de búsqueda ya realizados.
Points:	indica el número de cálculos <i>single point</i> (energía y gradiente en cada conformación) realizados al buscar la estructura con mínima energía.
Iter:	indica el número de la iteración en curso del cálculo <i>ab initio</i> SCF.
Diff:	indica la diferencia en energía (kcal/mol) entre los resultados de las dos últimas iteraciones sucesivas del cálculo SCF.

7. Al concluir la optimización registre el valor final de la distancia de enlace optimizada para esta molécula diatómica, y archive la estructura obtenida con formato **.hin**. Conserve ese dato para compararlo al final de la parte A de la práctica con los valores correspondientes a las otras moléculas diatómicas a estudiar.

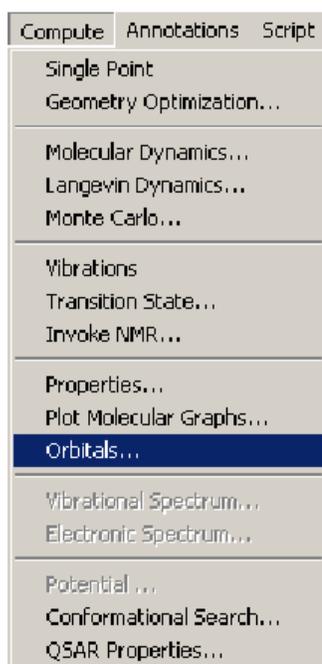
▪ **Visualización de los orbitales moleculares**

Una vez concluida la optimización de geometría *ab initio* es posible visualizar los niveles de energía de los orbitales ocupados y virtuales de la molécula (análogamente ocurre para una optimización

semiempírica, tal como se verá en la Práctica N°3). Esta información permite determinar la configuración electrónica adoptada por la molécula (orbitales doblemente ocupados, simplemente ocupados, y orbitales desocupados o virtuales) y obtener datos cuantitativos tales como la separación entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el desocupado de más baja energía (LUMO). La diferencia de energía HOMO-LUMO da una idea sobre que tan fácil puede resultar excitar un electrón en la molécula estudiada, lo que es un indicio sobre la reactividad de la misma (a mayor separación HOMO-LUMO, menos reactiva será la molécula).

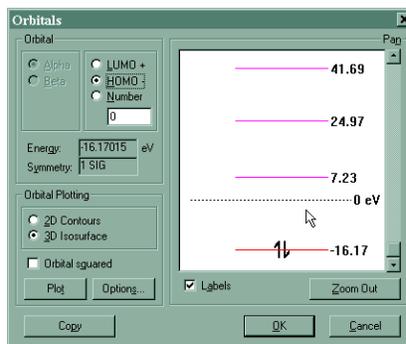
Otro tipo de información que puede visualizarse es el relativo al contorno de un orbital seleccionado, análisis que permite estudiar la forma y signo de la función de onda monoeléctronica, o el cuadrado de la misma (el cual da una idea de la zona del espacio de mayor probabilidad de hallar un electrón contenido en ese orbital). El estudio de la forma de los orbitales permite comprobar si los mismos son de naturaleza enlazante o antienlazante para cada par de átomos.

### Para visualizar orbitales moleculares individuales:



1. Seleccione Orbitals... en el menú Compute.

Como resultado se obtiene la siguiente caja de diálogo (el ejemplo corresponde a la molécula de hidrógeno):

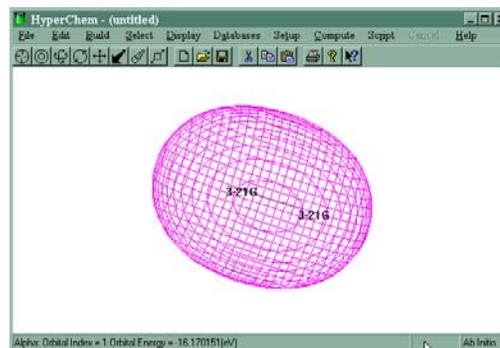


En la misma se observa el tipo de orbital (alfa y beta, que son idénticos en los cálculos RHF) y su numeración (la cual se puede tomar en referencia al HOMO, al LUMO, o al orbital más estable). En la parte derecha de la caja se observa un diagrama de energía orbital.

2. Amplíe el diagrama orbital seleccionando y manteniendo apretado el botón izquierdo del ratón hasta generar un rectángulo que abarque la región de energía de interés. Cuando se libera el ratón los niveles de energía son dibujados nuevamente en una escala diferente. El botón Zoom Out permite visualizar nuevamente todos los niveles de energía en la escala original. Para visualizar la ocupación electrónica y la energía de cada orbital en el mismo diagrama es necesario seleccionar la opción Labels presente en la parte inferior de la caja. Si observa atentamente todos los orbitales desplegados en el diagrama, podrá distinguir entre los orbitales ocupados y los orbitales virtuales.

3. Seleccione el orbital de menor energía haciendo L-click sobre el mismo o seleccionando Number e ingresando el número 1 en el cuadro de texto ubicado debajo de Number. En el cuadro Energy aparece la energía en eV del orbital seleccionado y en el cuadro Symmetry la simetría del mismo.
4. Seleccione 3D Isosurface bajo la opción Orbital Plotting. Esto permite obtener una representación tridimensional del orbital.
5. Haga L-click sobre el botón Plot.

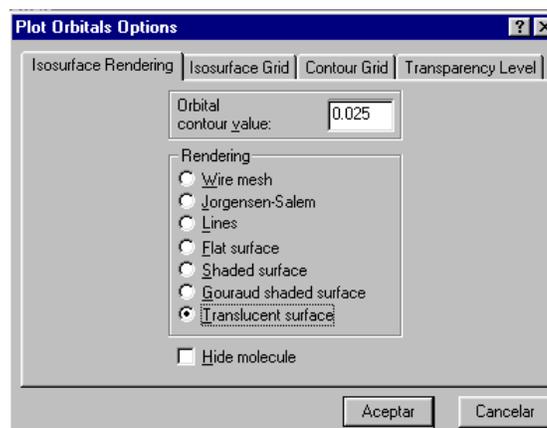
Esta opción permite visualizar el orbital como una superficie tridimensional que contiene el 99% de la densidad electrónica, en la que se pueden apreciar según el caso cambios de signo, y eventuales elementos de simetría. Proceda a analizar y clasificar cada tipo de orbital visualizado. El mostrado en la figura corresponde a un orbital molecular enlazante de simetría  $\sigma$  doblemente ocupado.



6. Visualice también los 3 orbitales virtuales de la molécula de H<sub>2</sub>. Rote la molécula de manera de poder observar adecuadamente los orbitales (esto es importante para visualizar adecuadamente la presencia de planos nodales).
7. Haga L-click sobre Options...

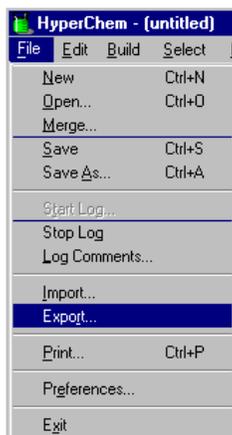
Esta acción despliega la hoja de propiedades de la isosuperficie orbital mostrada a la derecha, la cual permite seleccionar el modo de visualización de los orbitales. Tenga en cuenta que en general los modos ubicados al principio de la lista son más simples y más rápidos de representar que los del final de la misma.

8. Haga L-click sobre Aceptar.
9. Haga L-click sobre el botón Plot. Esta acción dibuja el contorno de la isosuperficie del orbital seleccionado con las opciones especificadas
10. Haga L-click sobre OK.



### ▪ Cómo archivar datos de los orbitales moleculares

Veamos ahora como archivar los datos de los orbitales moleculares de forma tal de poder visualizarlos en el futuro sin necesidad de repetir el cálculo *ab initio*. Para ello podemos recurrir a exportar la información de los orbitales en un archivo externo asociado al archivo *.hin* que contiene la geometría optimizada de la molécula. Veamos como hacer esto:



1. Seleccione la opción Export en el menú File. Como resultado se despliega la siguiente caja de diálogo:



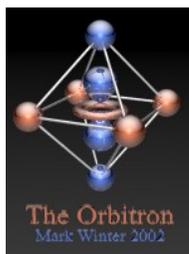
2. Seleccione la opción Orbitals.
3. Haga L-click sobre OK.

Este procedimiento abre la caja de diálogo de propiedades de exportación que permite especificar el nombre del archivo a donde se exportarán los datos. Por defecto la extensión de este tipo de archivos es **\*.ext**. Para cada molécula optimizada en el presente práctico proceda a archivar los orbitales moleculares correspondientes con la opción Export del menú File.

### ▪ Comparación de las estructuras para las moléculas diatómicas H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Una vez concluido el análisis de la molécula de hidrógeno, proceda a repetir el procedimiento de optimización de geometría indicado en las páginas 3-3 a 3-8 para obtener la estructura *ab initio* HF/3-21G de la molécula de Nitrógeno. Analice los orbitales de esta molécula siguiendo el procedimiento indicado en las páginas 3-9 y 3-10.

Con la guía del instructor del curso, realice un análisis comparativo de la estructura molecular y electrónica de estas dos moléculas. Recuerde registrar en forma detallada la información (incluyendo figuras que desee capturar para su uso posterior), análisis y conclusiones a las que llega para su inclusión en el informe correspondiente a esta práctica.



Para comprender de un modo más didáctico como la combinación de OAs puede dar lugar a OMs se recomienda visitar en paralelo al desarrollo de la práctica el link:

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

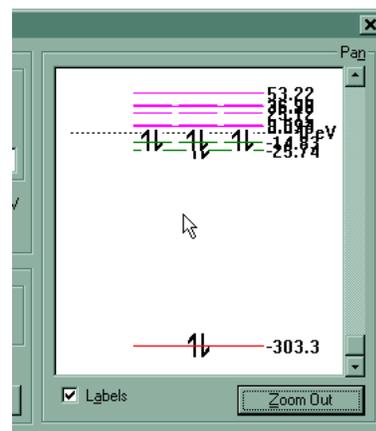
En esta página podrá encontrar animaciones que muestran la formación de OM para las moléculas de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Parte B: Estructura de moléculas poliatómicas: estudio del metano y del formaldehído.

1. Proceda a construir la molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).
2. Abra un archivo log para este cálculo.
3. Optimice la estructura a nivel *ab initio* HF/3-21G en forma análoga a lo realizado con las moléculas diatómicas, y tome nota de los parámetros estructurales.
4. Visualice el diagrama de energías orbitales del metano:

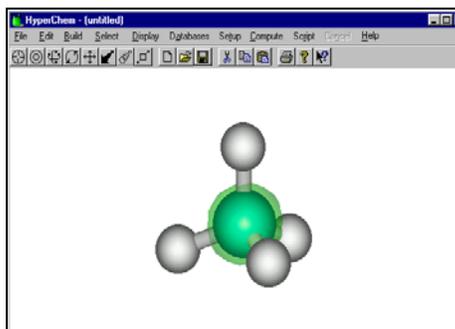
Note la presencia de dos grupos de orbitales ocupados bien diferenciados en energía. El primero de ellos (mucho más estable con energía  $-303.3$  eV) corresponde a un orbital interno o de *core*, que normalmente no participa en la reactividad de la molécula. Los 4 restantes (uno con  $-25.7$  y tres con  $-14.8$  eV) integran la capa de orbitales de valencia de la molécula.

Tres de los orbitales ocupados de valencia presentan la misma energía, pero corresponden a distintas funciones de onda. ¿Cómo se llama este tipo de fenómeno?



5. Analice las características de cada uno de los orbitales obtenidos, identificando la presencia de planos nodales, su carácter enlazante, antienlazante o no enlazante **sobre cada par de átomos** y sus características de simetría.

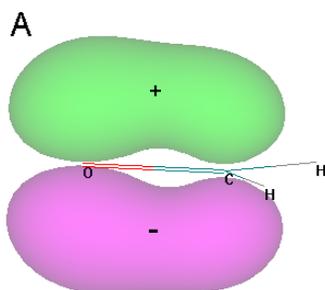
Note que el orbital de *core* tiene carácter muy similar al orbital atómico 1s del carbono. Este orbital molecular se obtiene a partir de los orbitales internos de dicho átomo.



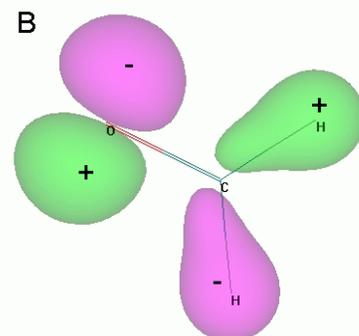
Los siguientes 4 orbitales moleculares ocupados corresponden a la interacción de los 4 orbitales de valencia del C ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) y los 4 orbitales  $1s$  de los respectivos H. El análisis de la su forma y distribución espacial permite entender las diferencias energéticas existentes entre los mismos y la formación de los cuatro enlaces  $\sigma$  C-H que caracterizan la molécula.

Nótese que el orbital N°2 (numeración asignada usando la opción Number, ver página 3-9) muestra la formación de los cuatro enlaces C-H. En el caso de los orbitales 3 a 5, se observa la existencia de planos nodales evidenciados por la presencia de lóbulos con cambio de signo representados con colores diferentes: verde para los valores positivos y violeta para los valores negativos de la función de onda monoeléctronica.

Una vez concluido el análisis de la estructura electrónica de la molécula de metano, repita el mismo procedimiento ya descrito en los pasos 1-5 para el caso de la molécula de formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) procediendo a su optimización de geometría al mismo nivel de cálculo y a la visualización de sus orbitales moleculares.



Note que en este caso se observa por primera vez en el desarrollo de la práctica la aparición de orbitales con carácter  $\pi$  enlazante (figura A, derecha) y  $\pi$  antienlazante (figura B, izquierda).



Con la guía del instructor del curso, analice las características de cada uno de los orbitales obtenidos, identificando la presencia de planos nodales, su **carácter** enlazante, antienlazante o no enlazante y sus características de simetría  $\sigma/\pi$  **sobre cada par de átomos involucrados en el OM**.

*Parte C: Estudio del efecto del cambio de conjunto de base sobre las propiedades moleculares.*

Empleando la tabla que se presenta a continuación analice qué efecto tiene aumentar el tamaño del conjunto de base sobre la distancia H-H usando como referencia el valor experimental correspondiente. Analice también que efecto tiene este cambio sobre la energía del gap HOMO-LUMO:

1. Recupere la estructura de la molécula de hidrógeno generada al inicio de la práctica.
2. Proceda a optimizar su geometría a nivel *ab initio* utilizando el conjunto de base STO-3G.
3. Mida la distancia de enlace H-H y regístre su valor.
4. Visualice el diagrama de energías orbitales correspondiente y a partir del mismo obtenga el valor de la diferencia de energía HOMO-LUMO en eV. Regístrelo en la tabla.
5. Repita los pasos 1-4 empleando las bases 6-31G\*, 6-31G\*\* y 6-311++G(2d,2p) (en este último caso, dentro del menú Setup y Ab-Initio Method debe activarse la opción Other Basis Set y hacer L-click sobre el botón Assign Other Basis Set..., eligiendo la opción correspondiente).
6. Complete la tabla con los resultados obtenidos utilizando cada conjunto de base. Extraiga conclusiones sobre el efecto del cambio de la base sobre estas dos propiedades.

Conjunto de Base	Distancia H-H (Å)	Energía HOMO-LUMO (eV)
STO-3G		
3-21G		
6-31G*		
6-31G**		
6-311++G(2d,2p)		
Experimental	0.741*	

\* Valor tomado de Kolos, W. ; Wolniewicz, L. ; *J. Chem. Phys.*, **49**, 404 (1968).

NOTA: a efectos que el alumnado se centre en la discusión y análisis de los resultados, los valores de la tabla serán proporcionados por los instructores de práctico.

### **Informe y cuestionario grupal y ejercicio individual**

⇒ **Se deberá elaborar un informe escrito grupal sobre esta actividad, que deberá ser entregado al inicio de la práctica N°4 a los instructores de práctico.**

#### **Guía resumida para la elaboración del informe:**

- Introducción pertinente (evitar recortar y pegar del protocolo o de las transparencias).
- Objetivos de la práctica (en sus palabras, ¡¡claros y concretos!!)
- Breve descripción de la metodología empleada (explicando porqué se adecua al tipo de estudio a realizar).
- Sección de Resultados, presentando los mismos en forma clara, organizados en Tablas (poner atención al número de cifras significativas, unidades, etc.) y acompañadas de figuras o esquemas, con sus respectivas leyendas y encabezados.
- Discusión y análisis** de los resultados obtenidos: redactar en forma concisa el resultado de este trabajo.
- Conclusiones del estudio (si amerita) y respuesta al cuestionario de la práctica.
- Referencias bibliográficas consultadas (correctamente referenciadas en el texto y citadas en forma completa en un listado final).

Los informes deberán ser presentados indefectiblemente al comienzo de la clase semanal sucesiva al Práctico N°3. La presentación fuera de plazo representará una disminución de la calificación correspondiente al trabajo, no aceptándose informes con una semana o más tiempo de retraso respecto a la fecha estipulada. En la semana siguiente a la entrega del informe uno de los instructores del curso práctico discutirá con cada equipo detalles de la corrección, a los efectos de que los mismos puedan ser tenidos en cuenta al momento de elaborar el siguiente informe en el Práctico N°5.

⇒ **Cuestionario para entregar junto con el informe grupal (las preguntas de esta cuestionario podrán discutirse en el foro previamente a la entrega):**

- Explique cuál es la diferencia fundamental existente entre el diagrama de energías orbitales de la molécula de hidrógeno con respecto a la molécula nitrógeno y las moléculas poliatómicas analizadas. ¿A que se debe esa diferencia?*
- Calcule el orden de enlace  $b$  para ambas moléculas diatómicas estudiadas empleando la fórmula  $b = (n^\circ \text{ de electrones en orb. enlaz.} - n^\circ \text{ de electrones en orb. antienlaz.})/2$ . Discuta las diferencias observadas y correlacione su resultado con las longitudes de enlace y estabilidad de las moléculas consideradas.*
- ¿En cuál de las moléculas estudiadas en el práctico aparecen orbitales degenerados? ¿Qué orbitales atómicos dan origen a tales OM?*

En caso que el equipo de trabajo no logre un consenso en las respuestas (se califica las mismas junto con el resto del informe) aquéllos estudiantes que no coincidan con la respuesta mayoritaria pueden adjuntar una respuesta individual debidamente identificada. Recuerde que se intenta estimular la discusión en equipo (se recomienda leer las reglas de trabajo y evaluación incluidas en el contrato educativo del curso puesto a conocimiento del estudiantado en la primer clase práctica).

**Ejercicios individuales:** Analice los orbitales moleculares de las figuras y clasifíquelos en:

- orbital de core, orbital de valencia u orbital virtual
- carácter enlazante o antienlazante respecto a cada enlace
- simetría  $\sigma$  o  $\pi$  (si corresponde)
- que orbitales atómicos dieron origen a la formación del orbital molecular

<p>a) <input type="text"/></p> <p>b) <input type="text"/></p> <p>c) <input type="text"/></p> <p>d) <input type="text"/></p>	<p>a) <input type="text"/></p> <p>b) <input type="text"/></p> <p>c) <input type="text"/></p> <p>d) <input type="text"/></p>
<p>a) <input type="text"/></p> <p>b) <input type="text"/></p> <p>c) <input type="text"/></p> <p>d) <input type="text"/></p>	<p>a) <input type="text"/></p> <p>b) <input type="text"/></p> <p>c) <input type="text"/></p> <p>d) <input type="text"/></p>

Nota: Se indica de forma arbitraria el signo de la función de onda (+ o - : los círculos no tienen significado físico, no confundirlos con los núcleos o cargas sobre los mismos).