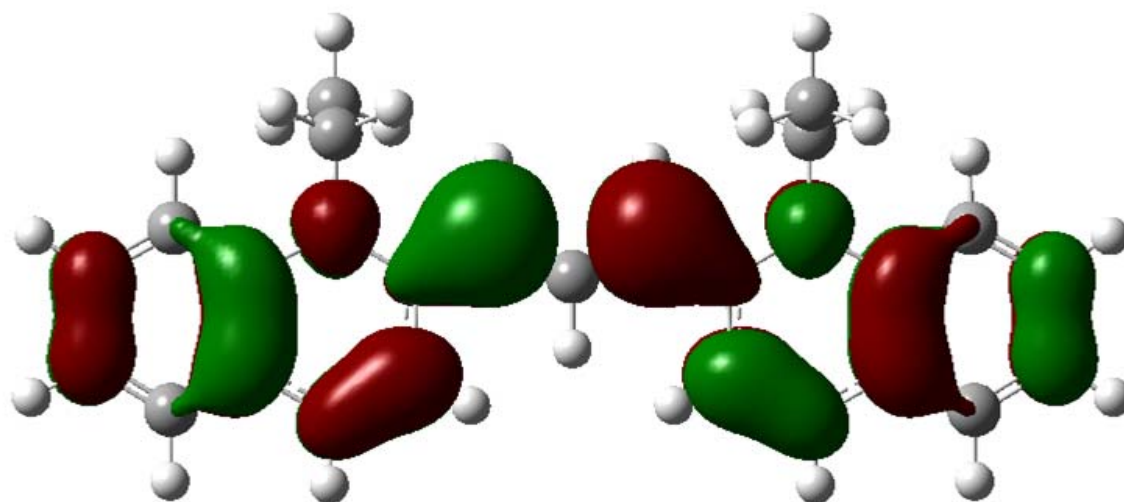




Notas del curso de Máster Química Computacional

Parte I. Fundamentos de Química Cuántica.
Cálculos con Gaussian 03



Cálculos con Gaussian.

Optimización de geometrías.

Espectros de vibración.

Termoquímica.

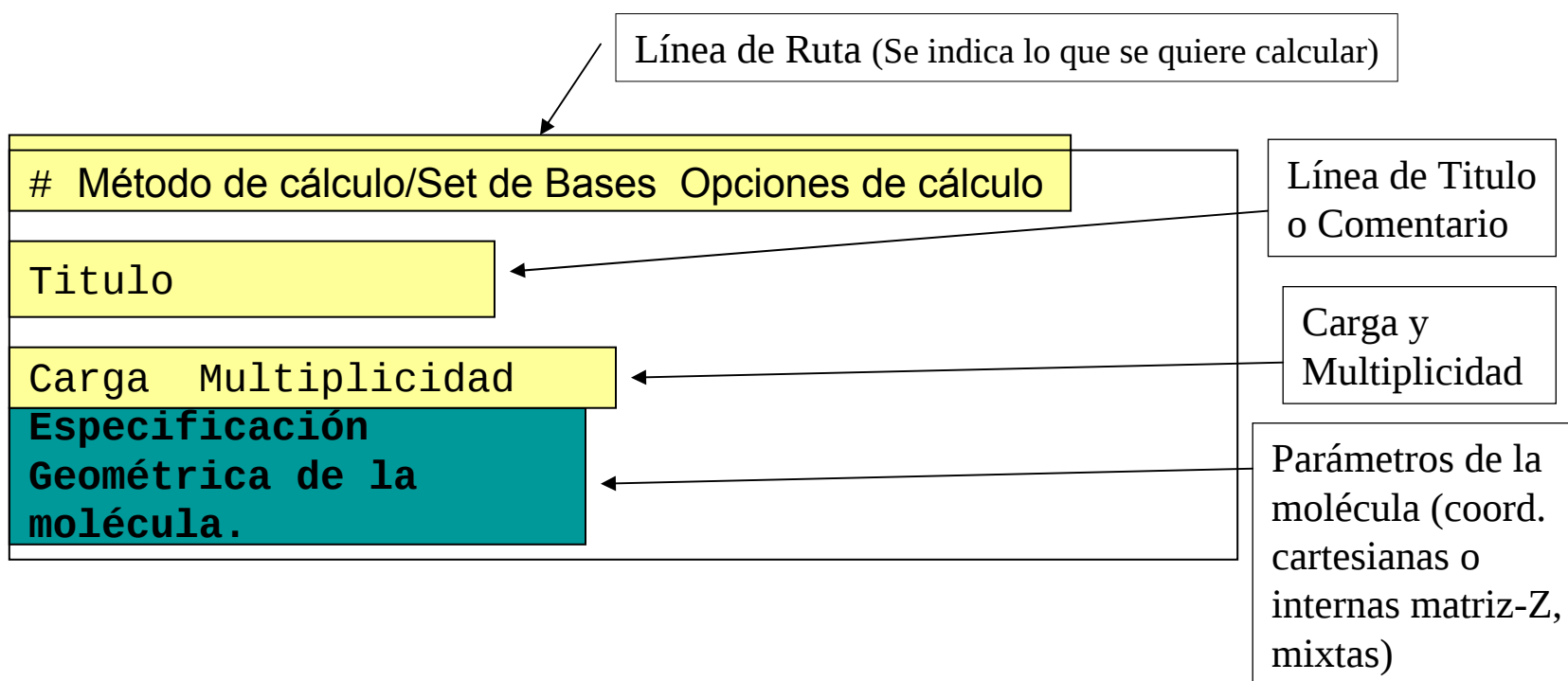
Identificación de estados de transición.

Cálculo de IRC.

Cálculos con Gaussian 03

Estructura básica del fichero de entrada

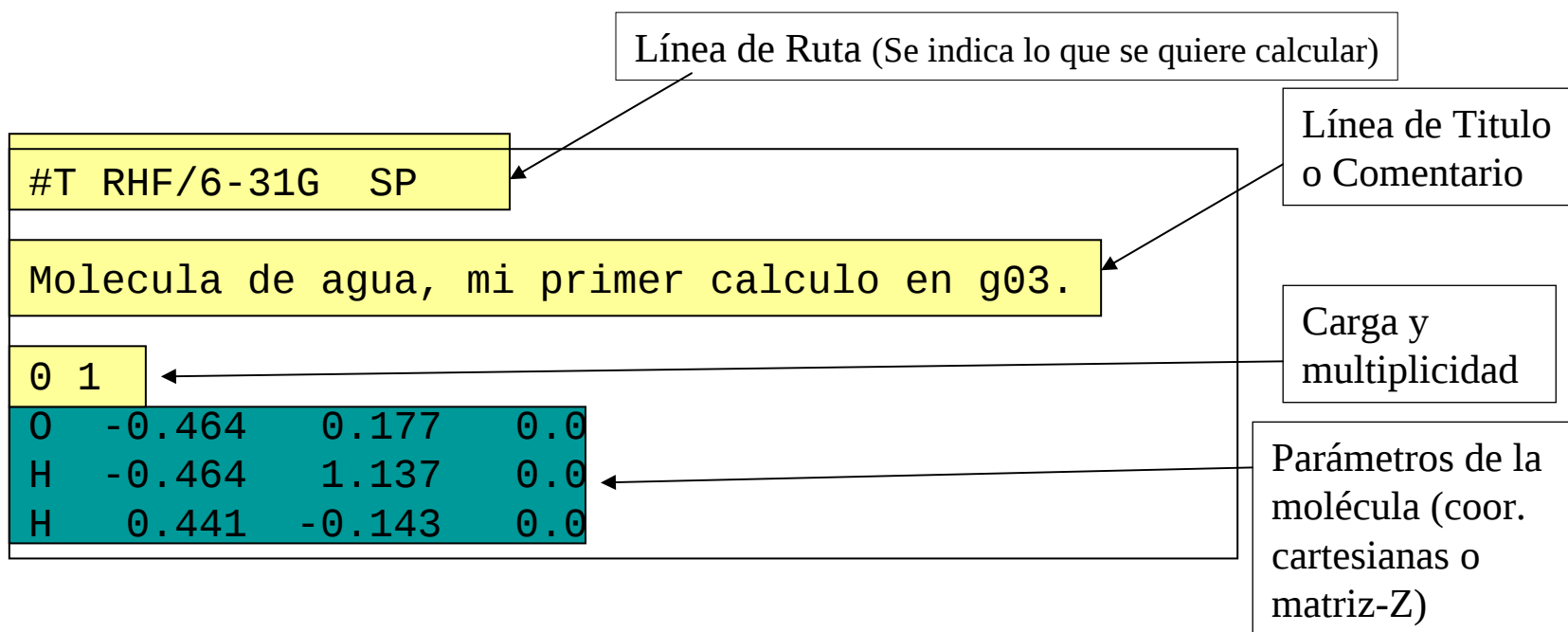
Partes de una entrada para hacer un calculo en Gaussian 03.



Cálculos con Gaussian 03

Estructura básica del fichero de entrada

agua.gjf: calculo de la energía de la molécula de H_2O (sin optimizar la geometría).



Note que en este cálculo la molécula de agua se define en coordenadas cartesianas.

Cálculos con Gaussian 03

Estructura básica del fichero de entrada

Repita los cálculos con las siguientes modificaciones del fichero *agua.gjf* utilizando coordenadas internas (Z-matrix).

Compare los resultados con el ejercicio anterior. ¿Qué diferencias observa?.

```
#T RHF/6-31G  SP  
  
Molecula de agua, mi primer calculo en g03.  
  
O 1  
O  
H 1 0.957  
H 1 0.957 2 104.5
```

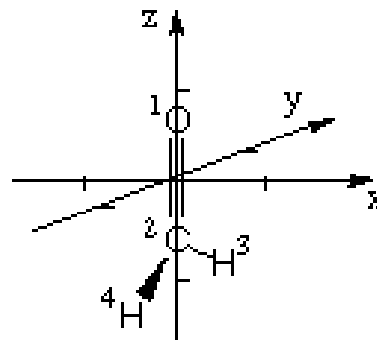
Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

Coordenadas cartesianas

La estructura de la molécula puede definirse en coordenadas cartesianas, con las coordenadas x, y, z de cada átomo escritas de izquierda a derecha:

C	0.000000	0.000000	-0.537500
O	0.000000	0.000000	0.662500
H	0.000000	0.866025	-1.037500
H	0.000000	-0.866025	-1.037500



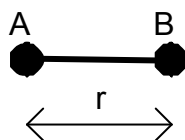
Aunque este formato es directo, es muy poco práctico en estructuras grandes donde es más difícil describir las variables relevantes en la optimización. Muchas bases de datos, sin embargo, utilizan este sistema de coordenadas para describir geometrías (Protein Data Bank, formato PDB, o Cambridge Crystallographic Database)

Cálculos con Gaussian 03

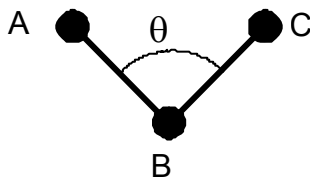
Especificación de las geometrías moleculares

Matriz Z

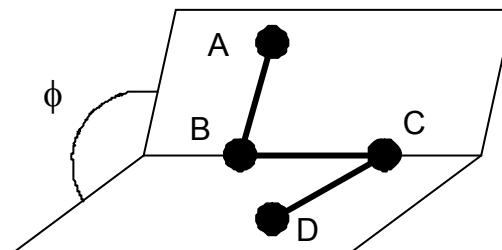
Este formato utiliza coordenadas internas para describir las posiciones relativas de los átomos.



Distancia internuclear, r



ángulo de enlace θ

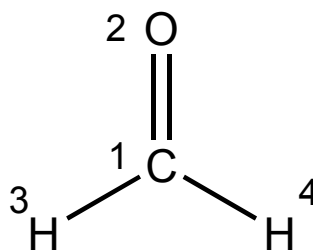


ángulo diedro ϕ

Ejemplo, formaldehído:

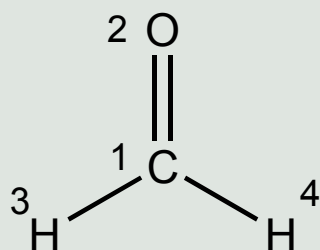
```
C1
O2 1 r2
H3 1 r3 2 a3
H4 1 r4 2 a4 3 d4
```

```
r2=1.20
r3=1.0
r4=1.0
a3=120.
a4=120.
d4=180.
```



Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares



```
C1
O2 1 r2
H3 1 r3 2 a3
H4 1 r4 2 a4 3 d4
```

```
r2=1.20
r3=1.0
r4=1.0
a3=120.
a4=120.
d4=180.
```

(i) La definición de la estructura se inicia en el átomo de carbono central (átomo C1) :

C1

Las etiquetas (1, ...) pueden suprimirse, pero son muy útiles en la descripción de sistemas de gran tamaño.

(ii) La segunda línea especifica la posición del átomo de oxígeno:

O2 1 r2

En este caso el átomo O2 se sitúa a una distancia r2 del átomo 1. La distancia se especifica dando valor a la variable r2. Esto indica al programa que esta es una variable para la optimización. Es importante señalar que esto no supone la existencia de un enlace entre ambos átomos.

(iii) La tercera línea describe la posición de uno de los dos átomos de hidrógeno en el formaldehído:

H3 1 r3 2 a3

El átomo 3 está conectado al átomo 1 a una distancia r3 y define un ángulo a3 con los átomos 1 y 2.

(iv) La cuarta línea describe la posición del átomo 4:

H4 1 r4 2 a4 3 d4

El hidrógeno H4 se sitúa a una distancia r4 del átomo 1, forma un ángulo a4 con los átomos 1 y 2, y un ángulo diedro d4 con los átomos 1, 2, y 3.

(v) La especificación de la geometría termina con una línea en blanco, seguida de una lista de nombres de variables con los valores iniciales de éstas.

En el ejemplo, hay seis variables r2, r3, r4, a3, a4, d4 con valores iniciales 1.20, 1.0, 1.0, 120., 120., y 180. Las distancias deben indicarse en Angstrom y los ángulos en grados. Note que la elección adecuada de estos valores es fundamental para obtener resultados con sentido.

Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

Algunos errores habituales en la construcción de las matrices Z son:

- definir las distancias como enteros en lugar de números reales.
- utilizar nombres de variables distintos en la primera parte y la segunda parte de la especificación de la geometría.
- especificar la posición de átomos haciendo referencia a átomos que todavía no se han ubicado. Por ejemplo, intentar definir la posición del átomo H3 haciendo referencia al átomo H4.

Las propiedades de simetría del sistema pueden expresarse en la matriz-Z mediante la selección adecuada de los nombres de variable. En el caso anterior donde el sistema tiene simetría C_{2v} . Esto supone que las distancias de enlace H-C son idénticas y que los ángulos de enlace H-C-O también son idénticos, y todos los átomos deben estar en el mismo plano.

```
C1  
O2 1 r2  
H3 1 r3 2 a3  
H4 1 r3 2 a3 3 180.0
```

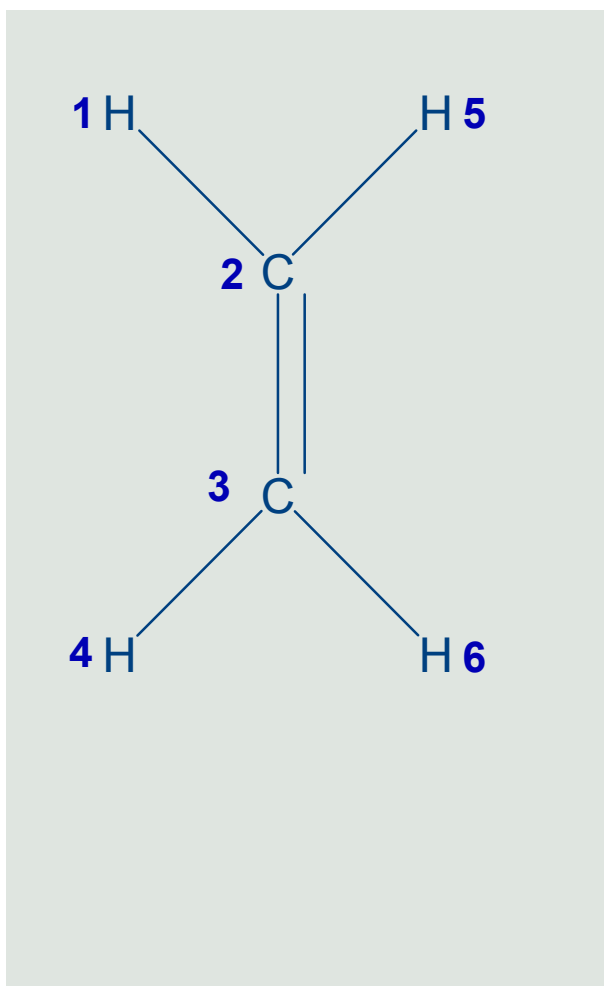
```
r2=1.20  
r3=1.0  
a3=120.
```

Otra ventaja del uso de la simetría es que se reduce el número de variables en la optimización de 9 seis (sin tener en cuenta la simetría) a tres.

Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

Ejemplo de construcción de una matriz Z --- eteno



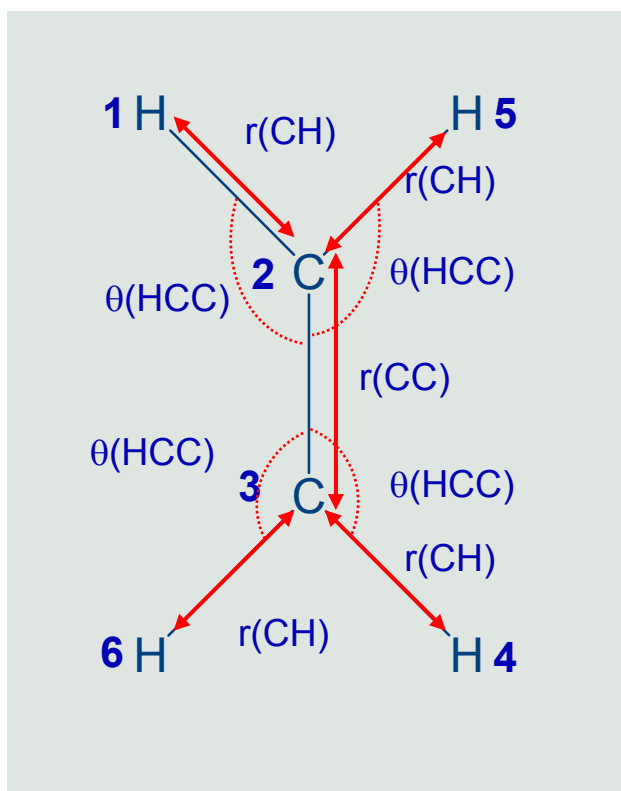
átomo “enlazado a ...”
 “por una distancia de ...”
 “forma un angulo de enlace
 ...” “de ...”
 “subtiende una ángulo
 “diedro de ...”

1 H	2 C	1 CH	3 C	2 CC	1 HCC		
4 H	3 CH	2 HCC	1	180.0			
5 H	2 CH	3 HCC	1	180.0			
6 H	3 CH	2 HCC	1	0.0			

CC = 1.31
 CH = 1.07
 HCC = 121.5

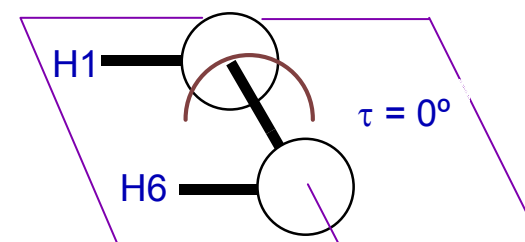
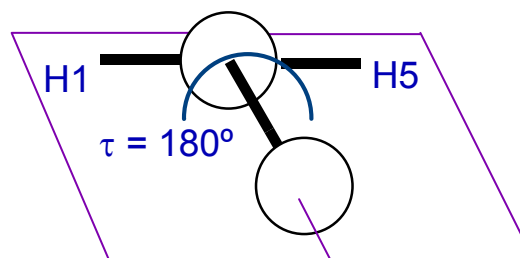
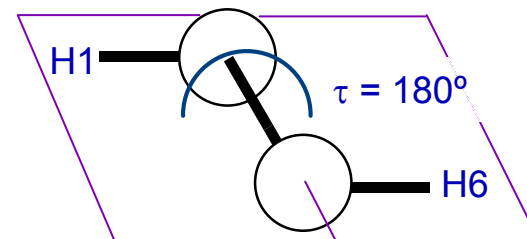
Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares



```

1  H
2  C  1  CH
3  C  2  CC  1  HCC
4  H  3  CH  2  HCC  1  180.0
5  H  2  CH  3  HCC  1  180.0
6  H  3  CH  2  HCC  1  0.0
    
```

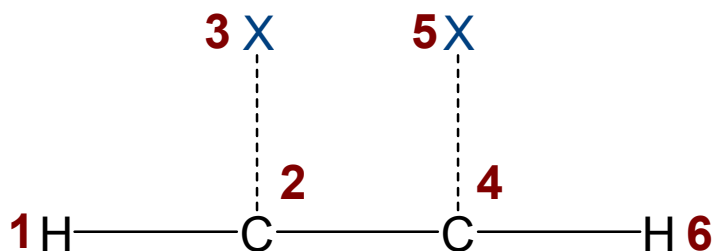


Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

Ejemplo de construcción de una matriz Z --- uso de átomo *dummy* o *pseudoátomos*.

La matriz Z del etino.



```
1 H
2 C 1 CH
3 X 2 1.0 1 90.0
4 C 2 CC 3 90.0 1 180.0
5 X 4 1.0 2 90.0 3 0.0
6 H 4 CH 1 180.0 2 180.0
```

CH = 1.07

CC = 1.31

Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

```
#N HF/3-21G SP
```

```
HFCO
```

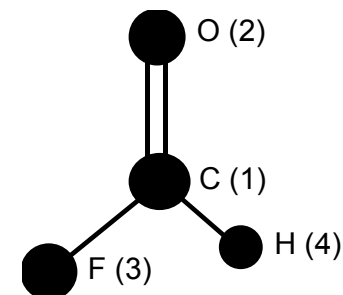
```
O 1
```

```
C
```

```
O 1 1.50
```

```
F 1 1.49 2 120.0
```

```
H 1 1.09 2 120.0 3 180.0
```



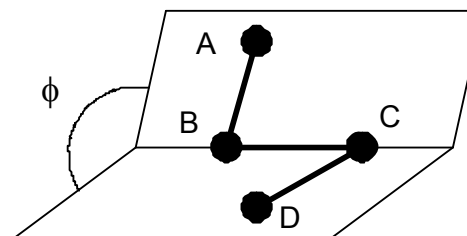
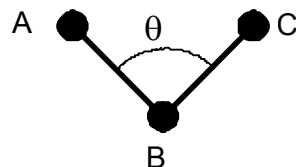
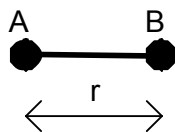
Matriz Z

```
C
```

```
O 1 1.50
```

```
F 1 1.49 2 120.0
```

```
H 1 1.09 2 120.0 3 180.0
```



distancia internuclear r

ángulo de enlace. θ

ángulo diedro, ϕ

Cálculos con Gaussian 03

Especificación de las geometrías moleculares

H2O2.com.

```
# RHF/6-31G SP
```

Molecula de peroxido de hidrogeno.

```
0 1
```

```
H1
```

```
O2 1 R1
```

```
O3 2 R2 1 A1
```

```
H4 3 R3 2 A2 1 D1
```

```
R1 = 1.5
```

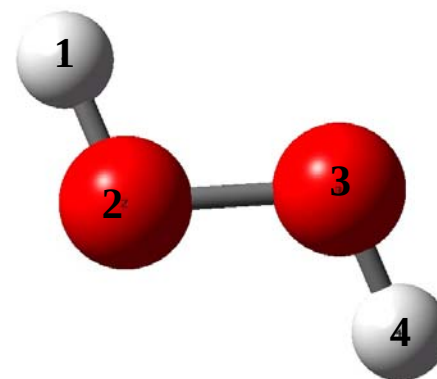
```
R2 = 1.1
```

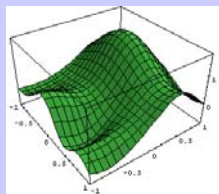
```
R3 = 1.5
```

```
A1 = 109.5
```

```
A2 = 109.5
```

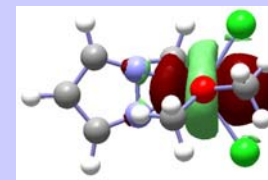
```
D1 = 180.0
```





Cálculos con Gaussian 03

Orbitales, densidad electrónica y ESP.



Orbitales moleculares

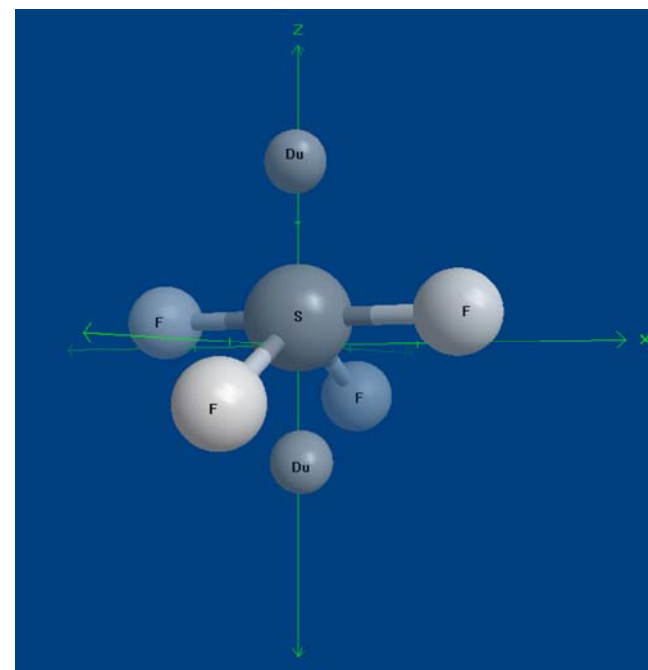
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

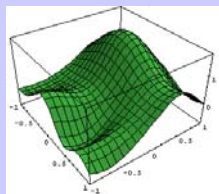
```
%chk = SF4.chk
# hf/6-31+g(d) OPT
```

SF4

0 1

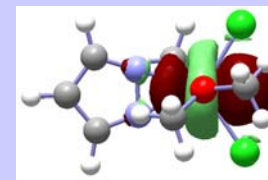
S	-0.00000000	0.00000000	0.22673077
F	1.31000000	-0.00000000	0.22673077
F	-1.31000000	-0.00000000	0.22673077
F	-0.00000000	1.13449328	-0.42826923
F	0.00000000	-1.13449328	-0.42826923
X	-0.00302959	-0.03837534	1.48337960
X	0.03315593	-0.01182181	-0.92310697





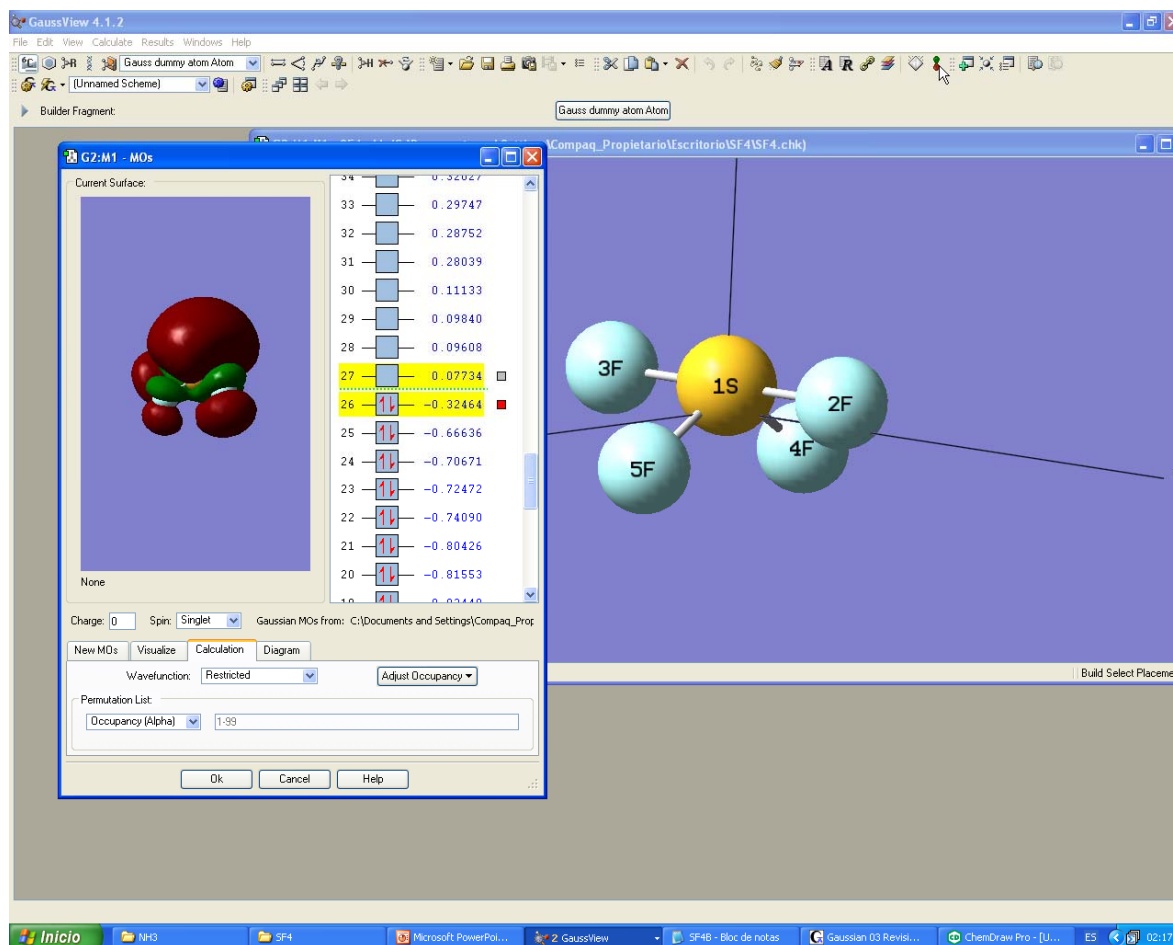
Cálculos con Gaussian 03

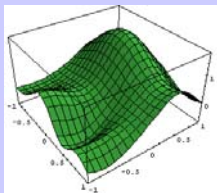
Orbitales, densidad electrónica y ESP.



Orbitales moleculares

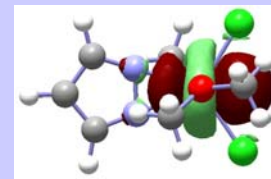
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$





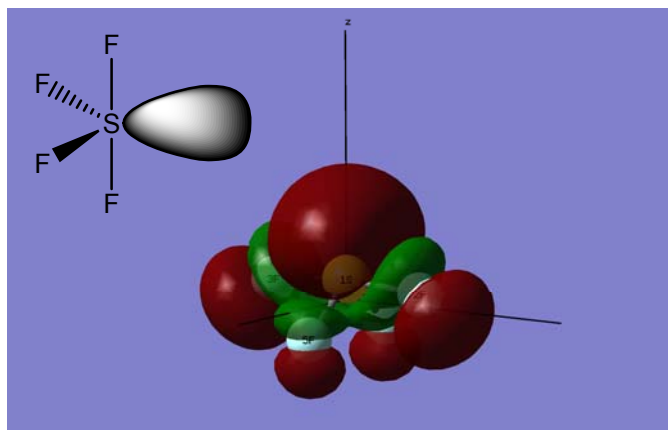
Cálculos con Gaussian 03

Orbitales, densidad electrónica y ESP.

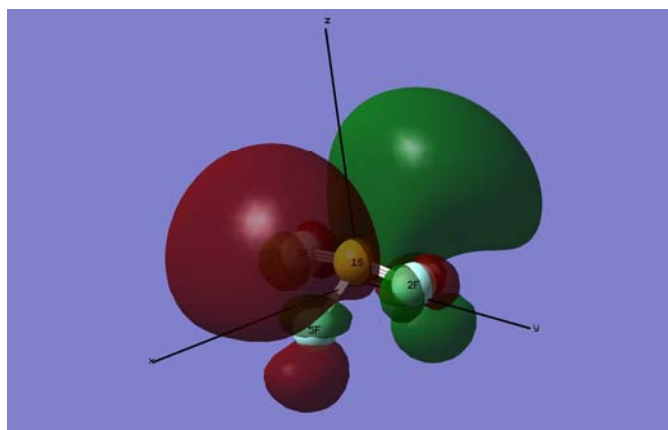


Orbitales moleculares

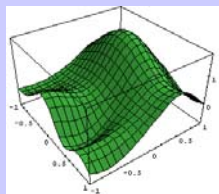
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$



HOMO

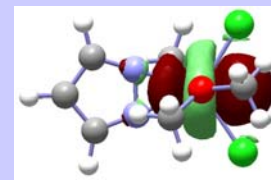


LUMO



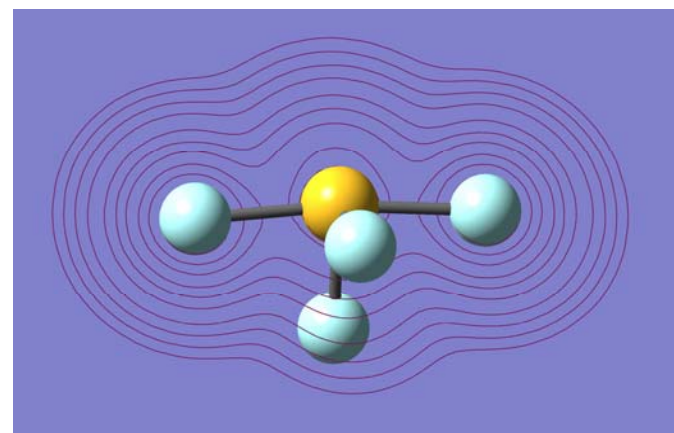
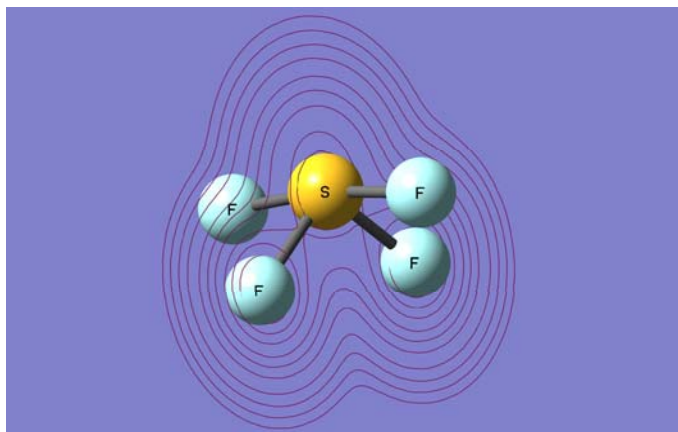
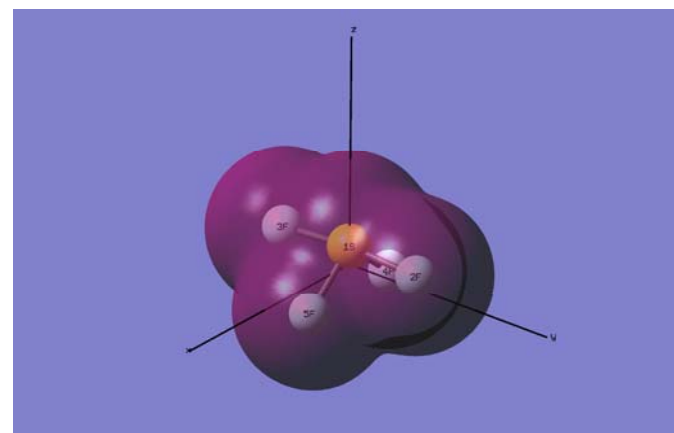
Cálculos con Gaussian 03

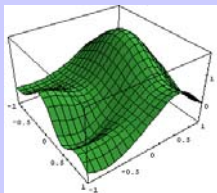
Orbitales, densidad electrónica y ESP.



Densidad electrónica

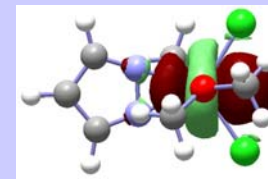
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m P_{\mu v} \cdot \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})$$





Cálculos con Gaussian 03

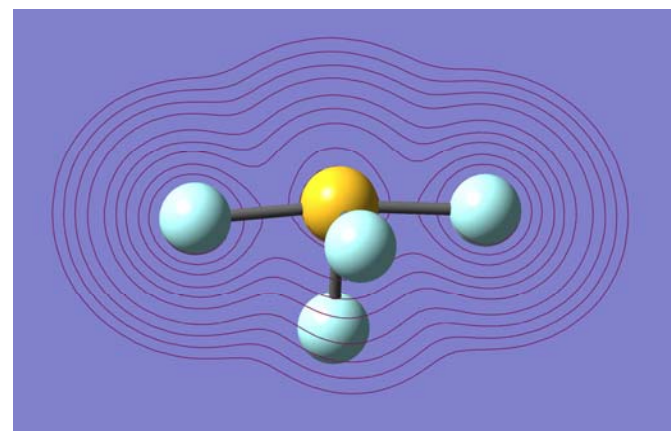
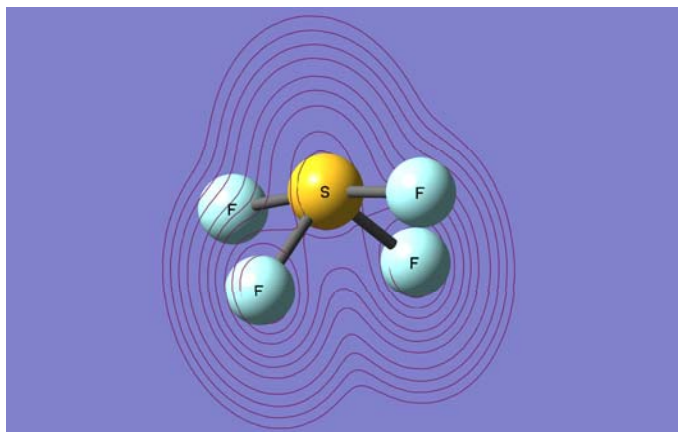
Orbitales, densidad electrónica y ESP.

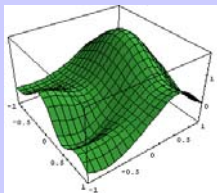


Potencial electrostático .

Se define como la energía de interacción de una carga positiva localizada en un punto p con los núcleos y electrones de la molécula. No tiene en cuenta el efecto de la carga sobre la distribución electrónica (o de polarización).

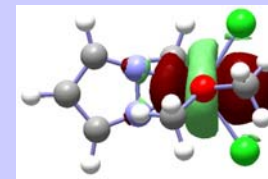
$$\epsilon_p = \sum_A^{\text{nucleos}} \frac{Z_A}{R_{AP}} - \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m P_{\mu v} \cdot \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r}$$





Cálculos con Gaussian 03

Orbitales, densidad electrónica y ESP.



Ejercicio. Dibuje los orbitales moleculares canónicos, la densidad electrónica de carga y la superficie de potencial electrostática de la molécula de formaldehído.

```
%chk=H2COST03aim.chk
#T RHF/6-31G(d,p) SP
```

```
SP RHF/6-31G(d,p) formaldehido
```

```
0 1
```

```
C1
```

```
O2 1 R1
```

```
H3 1 R2 2 A1
```

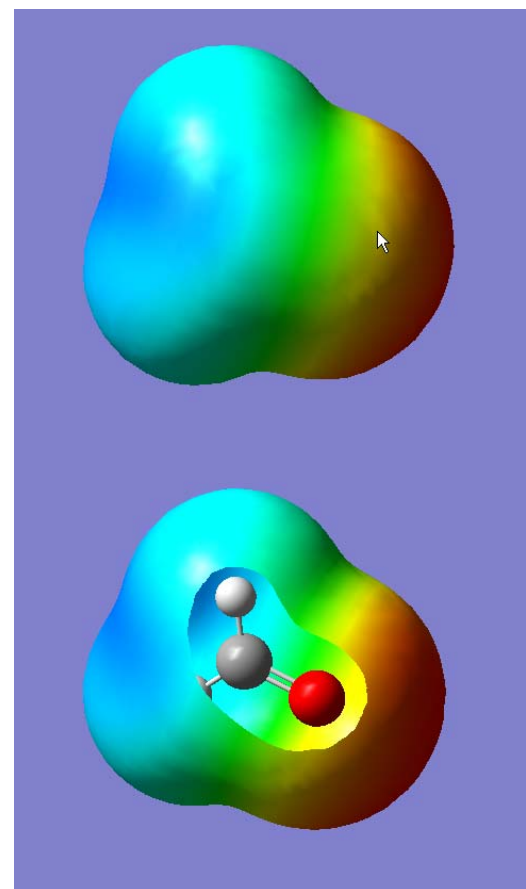
```
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

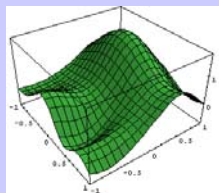
```
R1 = 1.20
```

```
R2 = 1.00
```

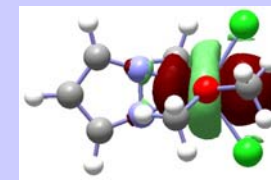
```
A1 = 120.0
```

```
D1 = 180.0
```





Potencial electrostático. Gaussian 03.



Ejercicio. Dibuje los orbitales moleculares canónicos, la densidad electrónica de carga y la superficie de potencial electrostática de la molécula imidazole.

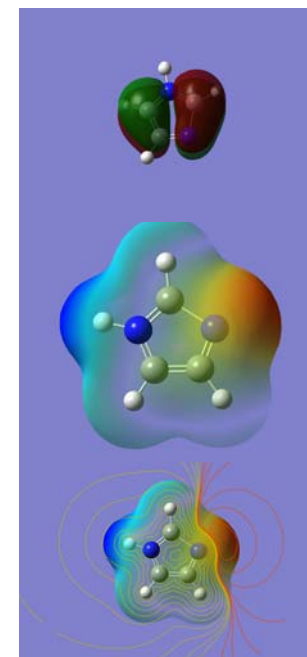
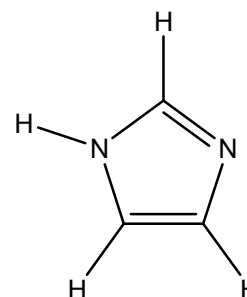
```
%chk=imi1.chk
```

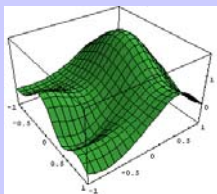
```
#P Becke3LYP/6-31G(d) scf=tight formcheck
```

```
Becke3LYP/6-31G(d) imidazole density + ESP
```

```
0 1
```

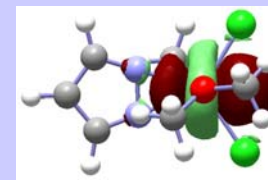
C	-3.761429	-0.791892	0.000000
C	-2.424429	-0.791892	0.000000
N	-1.972885	0.384420	-0.000000
C	-3.274301	1.237141	-0.000000
N	-4.215123	0.390021	-0.000000
H	-4.384476	-1.698430	0.000000
H	-1.801382	-1.698430	0.000000
H	-3.358368	2.333924	-0.000000
H	-5.236111	0.635139	-0.000000





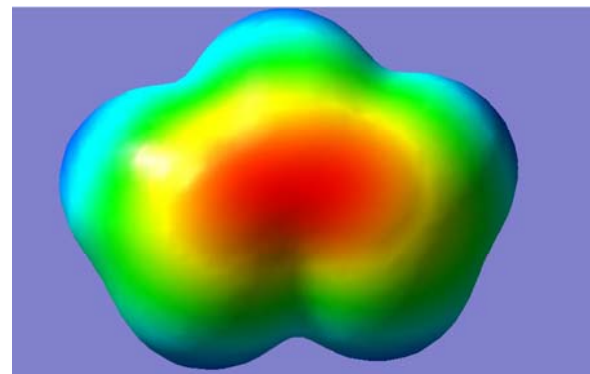
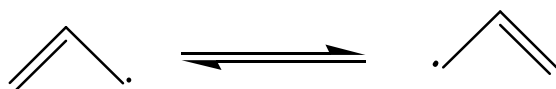
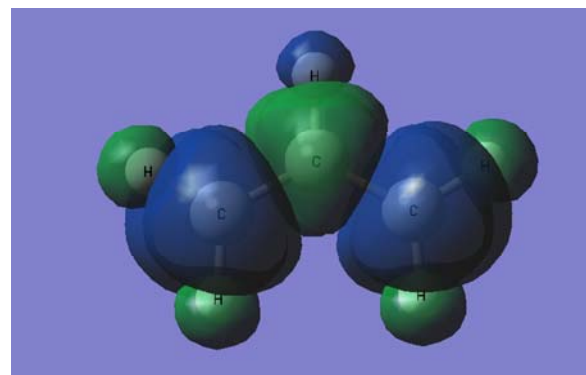
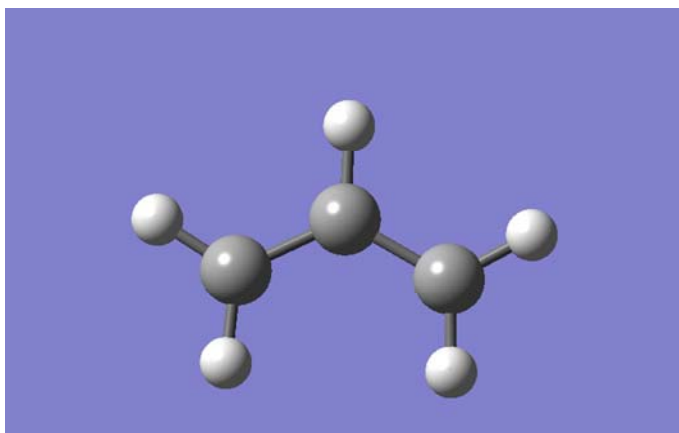
Cálculos con Gaussian 03

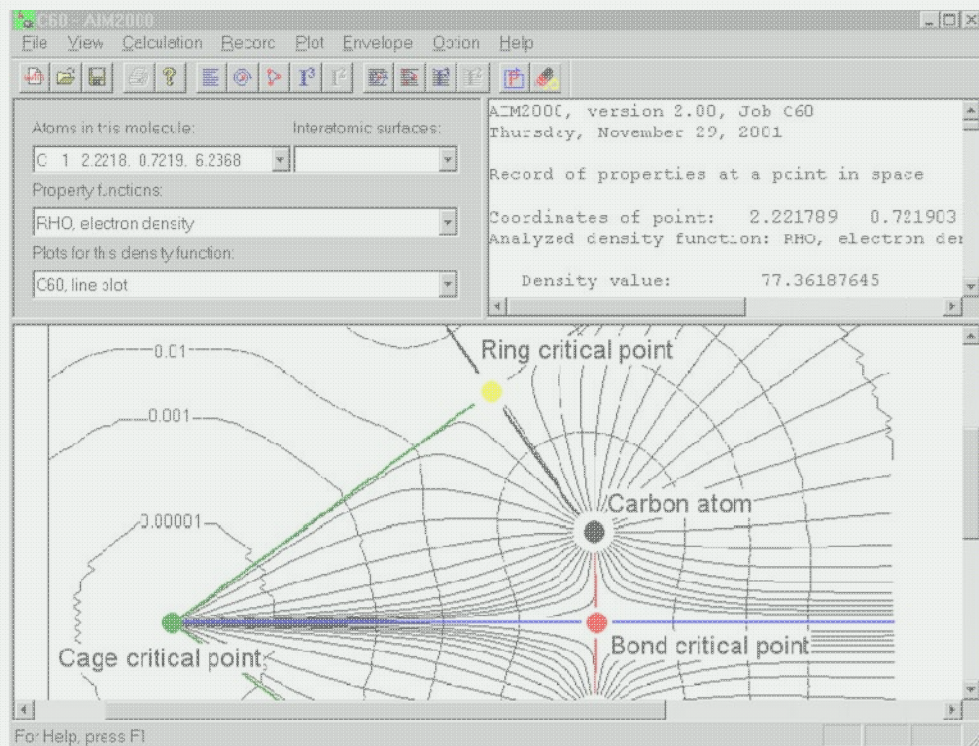
Orbitales, densidad electrónica y ESP.



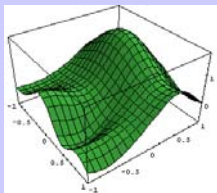
Densidad de espín

$$\rho^{\text{espín}}(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho^{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m (P_{\mu v}^{\alpha} - P_{\mu v}^{\beta}) \cdot \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})$$



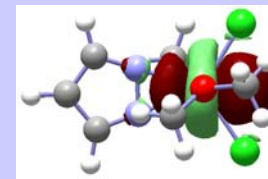


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones .



Cálculos con Gaussian 03

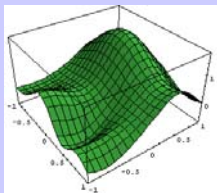
Análisis de poblaciones.



Los métodos utilizados para analizar la densidad electrónica pueden agruparse en tres grupos:

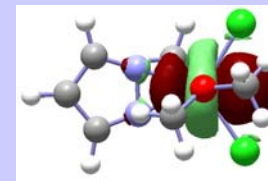
- ☐ Métodos basados en el análisis de la función de onda (Mulliken Population Analysis, Natural Population Analysis)
- ☐ Métodos basados en el ajuste del potencial electrostático de la molécula (como CHELPG y Merz-Singh-Kollman (MK))
- ☐ Métodos basados en la densidad electrónica (Atoms In Molecules)

Ya que no hay manera de definir los límites de un átomo no podemos definir una carga atómica de manera exacta. Sin embargo esta es una herramienta muy útil en el análisis de la reactividad, propiedades químicas y el cálculo de parámetros efectivos en el cálculo de constantes de fuerzas.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



Métodos basados en el análisis de la función de onda: análisis de poblaciones de Mulliken.

Para un sistema a capa cerrada de $2N$ electrones, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en un punto es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

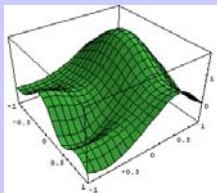
donde N es el número de orbitales moleculares Ψ_i ocupados. Teniendo en cuenta que los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de K funciones de base,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

la densidad electrónica vendrá dada por

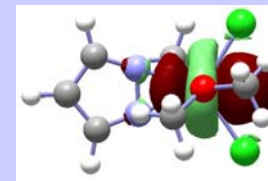
$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=1}^K c_{i\mu} c_{iv} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_v(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=1}^K P_{\mu v} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_v(\mathbf{r})$$

donde $P_{\mu v}$ son los elementos de la matriz densidad



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



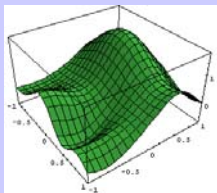
Si se integra $\rho(\mathbf{r})$ a todo el espacio electrónico se obtiene

$$\begin{aligned}\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=1}^K P_{\mu v} \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=1}^K P_{\mu v} \langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}) | \chi_v(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=1}^K P_{\mu v} S_{\mu v} \\ &= 2N \quad \text{2N número de electrones}\end{aligned}$$

donde $S_{\mu v}$ son los elementos de la matriz densidad.

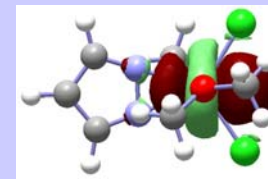
Los elementos diagonales de la matriz de densidad P_{vv} corresponde a la función χ_v , y, por tanto, la densidad electrónica está centrada en el núcleo asociado a este orbital. Sin embargo, los elementos no diagonales $P_{v\mu}$ corresponden a orbitales que están centrados en distintos átomos. Mulliken propuso distribuir la población asociada a estos elementos a partes iguales entre las dos funciones. De esta forma, la población total asociada a una función χ_v se define de la siguiente manera:

$$\rho_{\mu} = P_{\mu\mu} \underbrace{S_{\mu\mu}}_{=1 \text{ base normalizada}} + \sum_{\mu=v}^K P_{\mu v} S_{\mu v}$$



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



De acuerdo con este criterio de reparto de la densidad electrónica, la población atómica total sobre un átomo A se obtiene sumando todas las poblaciones que de las funciones centradas en A . Es decir,

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^K \rho_\mu$$

con lo que la carga neta del átomo viene dada por $Z_A - q_A$.

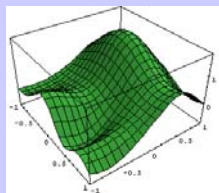
$$q_A = Z_A - \rho_A$$

Finalmente, Mulliken define el orden de enlace como

$$BO_{A-B} = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta \in B}^{AO} (PS)_{\alpha\beta} (PS)_{\beta\alpha}$$

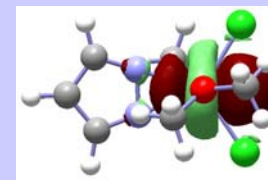
La distribución de cargas así obtenida es arbitraria y debe tomarse con una cierta precaución, ya que en algunos casos puede dar lugar a distribuciones de carga erróneas, incoherentes con el momento dipolar del sistema.

Uno de los problemas que se ha observado con las cargas de Mulliken es su sensibilidad a los cargas atómicas a pequeños cambios en la base y que sobrestima el carácter covalente de los enlaces.



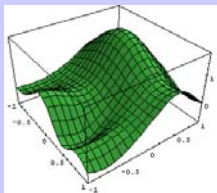
Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



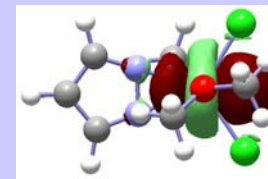
Las limitaciones del método se pueden ilustrar observando las variaciones de la carga del átomo de litio obtenidas para el LiF a una distancia $r(\text{Li-F}) = 155,139 \text{ pm}$ –que corresponde a la geometría optimizada a nivel Becke3LYP/6-31G(d) – para distintas bases de Pople.

Población	Base	$q(\text{Li, RHF})$	$q(\text{Li, B3LYP})$
Mulliken	STO-3G	+0.227	+0.078
	3-21G	+0.596	+0.421
	6-31G	+0.743	+0.593
	6-31G(d)	+0.660	+0.526
	6-311G(d)	+0.691	+0.558
	6-311+G(d)	+0.687	+0.616
	6-311+G(3df)	+0.750	+0.675
NPA	6-311+G(3df)	+0.977	+0.963



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



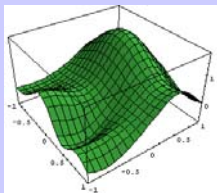
POP = None, Minimal, Regular, Full

None. No imprime datos de los orbitales y no hace análisis de poblaciones.

Minimal. Imprime las cargas atómicas totales. Opción por defecto para cualquier trabajo excepto cuando se utiliza la opción **Guess=Only**.

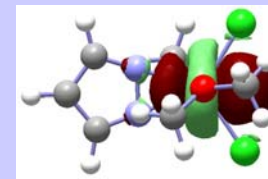
Regular. Imprime los orbitales HOMO-5 a HOMO y LUMO a LUMO-5, la matriz de densidad y un análisis de poblaciones completo de Mulliken.

Full. Como regular pero incluye todos los orbitales.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



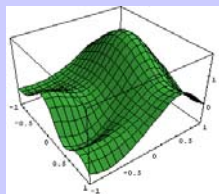
POP = Full

```
%chk=h2co.chk  
#T RHF/ST0-3G scf=tight Pop= full
```

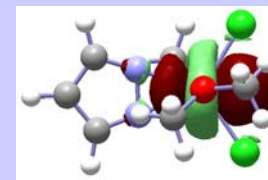
```
SP RHF/ST0-3G formaldehido
```

```
0 1  
C1  
O2 1 R1  
H3 1 R2 2 A1  
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

```
R1 = 1.20  
R2 = 1.00  
A1 = 120.0  
D1 = 180.0
```



Gaussian 03. Análisis de poblaciones.



POP = Full (output)

Population analysis using the SCF density.

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (B2)

Virtual (B1) (A1) (B2) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -20.31855 -11.12549 -1.35246 -0.84118 -0.67810

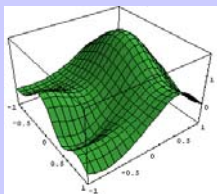
Alpha occ. eigenvalues -- -0.55403 -0.45487 -0.36513

Alpha virt. eigenvalues -- 0.28347 0.74291 0.86374 0.92541

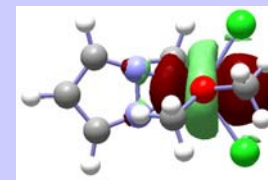
Molecular Orbital Coefficients

				1	2	3	4	5
				(A1)--0	(A1)--0	(A1)--0	(A1)--0	(B2)--0
EIGENVALUES	--			-20.31855	-11.12549	-1.35246	-0.84118	-0.67810
1	1	C	1S	0.00053	0.99240	-0.12790	-0.18448	0.00000
2			2S	-0.00769	0.03534	0.27932	0.54247	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.54620
5			2PZ	-0.00643	0.00012	0.15643	-0.24637	0.00000
6	2	O	1S	0.99425	0.00010	-0.21733	0.10063	0.00000
7			2S	0.02629	-0.00597	0.75666	-0.42985	0.00000
8			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.38958
10			2PZ	-0.00586	0.00162	-0.17641	-0.13861	0.00000
11	3	H	1S	0.00033	-0.00754	0.03912	0.27024	0.30407
12	4	H	1S	0.00033	-0.00754	0.03912	0.27024	-0.30407

orbitales



Gaussian 03. Análisis de poblaciones.



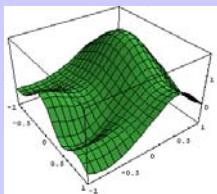
POP = Full (output)

DENSITY MATRIX.

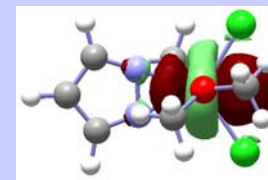
				1	2	3	4	5
1	1	C	1S	2.07296				
2			2S	-0.20978	0.77535			
3			2PX	0.00000	0.00000	0.77597		
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.65214	
5			2PZ	0.02010	-0.07490	0.00000	0.00000	0.56125
6	2	O	1S	0.01296	-0.00465	0.00000	0.00000	-0.04523
7			2S	-0.01073	-0.16637	0.00000	0.00000	-0.00586
8			2PX	0.00000	0.00000	0.82130	0.00000	0.00000
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.12506	0.00000
10			2PZ	0.14786	-0.41234	0.00000	0.00000	-0.59632
11	3	H	1S	-0.11475	0.28089	0.00000	0.44328	-0.24614
12	4	H	1S	-0.11475	0.28089	0.00000	-0.44328	-0.24614
				6	7	8	9	10
6	2	O	1S	2.11034				
7			2S	-0.46203	2.04355			
8			2PX	0.00000	0.00000	0.86928		
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	1.93156	
10			2PZ	-0.09564	0.55998	0.00000	0.00000	1.05129
11	3	H	1S	0.01077	-0.02754	0.00000	-0.36505	0.10653
12	4	H	1S	0.01077	-0.02754	0.00000	0.36505	0.10653
				11	12			
11	3	H	1S	0.59685				
12	4	H	1S	-0.21815	0.59685			

Matriz densidad

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\lambda i} c_{\sigma i}$$



Gaussian 03. Análisis de poblaciones.

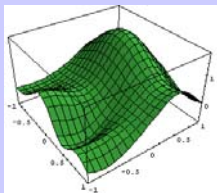


POP = Full (output)

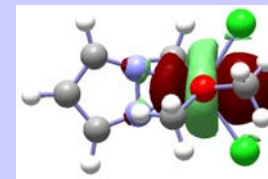
Full Mulliken population analysis:

				1	2	3	4	5
1	1	C	1S	2.07296				
2			2S	-0.05210	0.77535			
3			2PX	0.00000	0.00000	0.77597		
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.65214	
5			2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.56125
6	2	O	1S	0.00000	-0.00018	0.00000	0.00000	-0.00289
7			2S	-0.00041	-0.06163	0.00000	0.00000	-0.00263
8			2PX	0.00000	0.00000	0.17737	0.00000	0.00000
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.02701	0.00000
10			2PZ	-0.00935	0.13421	0.00000	0.00000	0.18704
11	3	H	1S	-0.00882	0.15270	0.00000	0.19042	0.06105
12	4	H	1S	-0.00882	0.15270	0.00000	0.19042	0.06105
				6	7	8	9	10
6	2	O	1S	2.11034				
7			2S	-0.10936	2.04355			
8			2PX	0.00000	0.00000	0.86928		
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	1.93156	
10			2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.05129
11	3	H	1S	0.00007	-0.00252	0.00000	-0.01648	-0.00944
12	4	H	1S	0.00007	-0.00252	0.00000	-0.01648	-0.00944
				11	12			
11	3	H	1S	0.59685				
12	4	H	1S	-0.03975	0.59685			

Análisis de Mulliken



Gaussian 03. Análisis de poblaciones.



POP = Full (output)

Gross orbital populations:

			1
1	1	C 1S	1.99347
2		2S	1.10105
3		2PX	0.95335
4		2PY	1.05999
5		2PZ	0.86486
6	2	O 1S	1.99805
7		2S	1.86448
8		2PX	1.04665
9		2PY	1.92561
10		2PZ	1.34431
11	3	H 1S	0.92408
12	4	H 1S	0.92408

$$\rho_{\mu} = P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + \sum_{\mu=\nu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

Condensed to atoms (all electrons):

Mulliken atomic charges:

		1
1	C	0.027275
2	O	-0.179111
3	H	0.075918
4	H	0.075918

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^K \rho_{\mu}$$

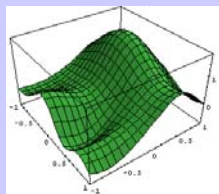
$$q_A = Z_A - \rho_A$$

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

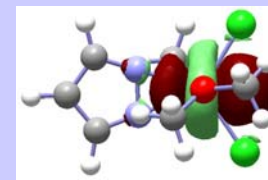
		1
1	C	0.179111
2	O	-0.179111
3	H	0.000000
4	H	0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000



Cálculos con Gaussian 03

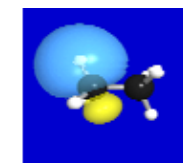
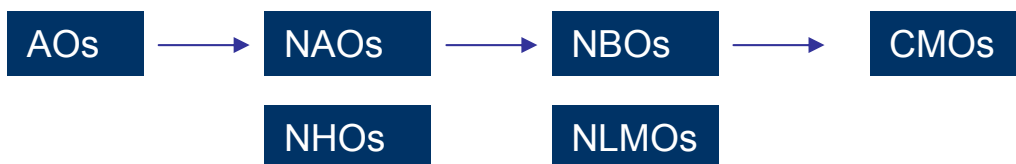
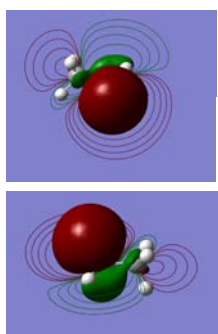
Análisis de poblaciones.



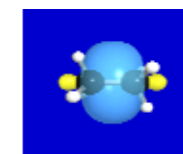
Métodos basados en el análisis de la función de onda: Natural Population Analysis.

El análisis NBO se basa en un procedimiento para transformar los orbitales canónicos en términos de funciones de onda localizadas que corresponden a un centro (*lone pairs*) y dos centros (enlaces) tal y como se observarían en una estructura de Lewis.

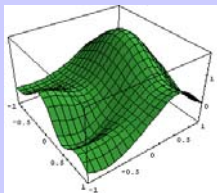
En el análisis NBO, los orbitales de la base se transforman mediante orbitales atómico naturales (NAOs) y orbitales naturales híbridos (NHOs) en orbitales de enlace naturales (NBOs). Estos orbitales se corresponden con las estructuras de Lewis donde los enlaces de dos centros y los electrones no enlazantes están localizados.



C-H Bond

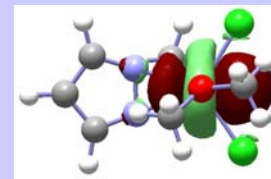


C-C Bond



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = npa

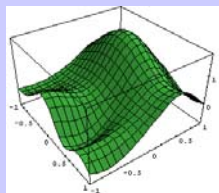
Realiza la parte de análisis de poblaciones atómicas del NBO

```
%chk=h2conbo.chk  
#T RHF/ST0-3G scf=tight Pop= nbo
```

```
SP RHF/ST0-3G formaldehido
```

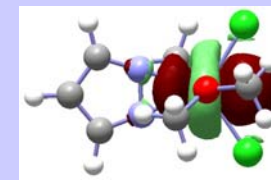
```
0 1  
C1  
O2 1 R1  
H3 1 R2 2 A1  
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

```
R1 = 1.20  
R2 = 1.00  
A1 = 120.0  
D1 = 180.0
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = npa (output)

```
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
      NATURAL ATOMIC ORBITAL AND
      NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
/RESON / : Allow strongly delocalized NBO set
```

Analyzing the SCF density

Job title: SP RHF/STO-3G formaldehido

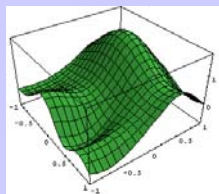
Storage needed: 510 in NPA (6291389 available)

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy	Energy
1	C	1	S	Cor(1S)	1.99998	-11.03450
2	C	1	S	Val(2S)	1.02772	-0.19638
3	C	1	px	Val(2p)	0.94291	-0.06462
4	C	1	py	Val(2p)	1.02485	0.08781
5	C	1	pz	Val(2p)	0.87312	0.12526
6	O	2	S	Cor(1S)	1.99999	-20.14926
7	O	2	S	Val(2S)	1.78613	-1.08795
8	O	2	px	Val(2p)	1.05709	-0.10678
9	O	2	py	Val(2p)	1.93326	-0.38957
10	O	2	pz	Val(2p)	1.38577	-0.16264
11	H	3	S	Val(1S)	0.98458	0.05217
12	H	4	S	Val(1S)	0.98458	0.05217

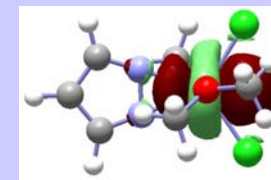
Tabla de los NAO.

Para cada uno de los 12 NAO indica el átomo al que esta asociado, el tipo de orbital de acuerdo con su número cuántico l (s, px, etc.), el tipo de orbital (core, valence, or Rydberg), la ocupación del orbital (número de electrones o población natural) y su energía en Hartree.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



POP = npa (output)

Summary of Natural Population Analysis:

Atom	No	Natural Charge	Natural Population			
			Core	Valence	Rydberg	Total
C	1	0.13142	1.99998	3.86860	0.00000	5.86858
O	2	-0.16225	1.99999	6.16226	0.00000	8.16225
H	3	0.01542	0.00000	0.98458	0.00000	0.98458
H	4	0.01542	0.00000	0.98458	0.00000	0.98458
* Total *		0.00000	3.99997	12.00003	0.00000	16.00000

Tabla de las cargas atómicas naturales.

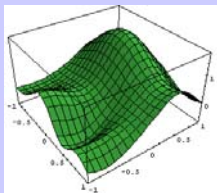
Resume la distribución de cargas atómicas calculada a partir de las ocupaciones de los distintos orbitales. A continuación sigue un resumen de la ocupación de los NPA de cada tipo en cada átomo. El total debe igualar al número de electrones del sistema.

Natural Population		
Core	3.99997	(99.9993% of 4)
Valence	12.00003	(100.0002% of 12)
Natural Minimal Basis	16.00000	(100.0000% of 16)
Natural Rydberg Basis	0.00000	(0.0000% of 16)

Atom	No	Natural Electron Configuration
C	1	[core] 2S(1.03) 2p(2.84)
O	2	[core] 2S(1.79) 2p(4.38)
H	3	1S(0.98)
H	4	1S(0.98)

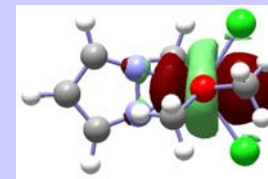
Las poblaciones naturales se expresan como una configuración efectiva de los electrones de valencia (Natural Electron Configuration) para cada átomo. Aunque las ocupaciones de los átomos no son números enteros en el entorno molecular, estas configuraciones se aproximan a estados atómicos ideales en los que pueden observarse configuraciones excitadas.

Por ejemplo, el átomo de carbono presenta una configuración electrónica $1s^2 2s^1 p^{2.8}$ (o idealmente sp^3).



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = nbo

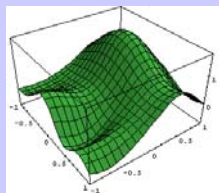
Realiza la parte de análisis de poblaciones NBO completo

```
%chk=h2conbo.chk
#T RHF/ST0-3G scf=tight Pop= nbo
```

```
SP RHF/ST0-3G formaldehido
```

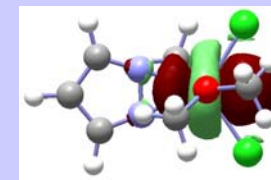
```
0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

```
R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = nbo (output)

```
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
      NATURAL ATOMIC ORBITAL AND
      NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
```

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

...

NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:

La siguiente parte del fichero informa sobre los detalles de la búsqueda de una estructura de Lewis que ajuste la descripción de las NBO.

Cycle	Occ. Thresh.	Occupancies		Lewis Structure				Low occ (L)	High occ (NL)	Dev
		Lewis	Non-Lewis	CR	BD	3C	LP			
1(1)	1.90	15.92956	0.07044	2	4	0	2	0	0	0.03

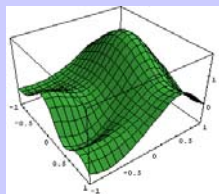
Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

Core	3.99997	(99.999% of 4)
Valence Lewis	11.92959	(99.413% of 12)
=====		
Total Lewis	15.92956	(99.560% of 16)

Valence non-Lewis	0.07044	(0.440% of 16)
Rydberg non-Lewis	0.00000	(0.000% of 16)
=====		
Total non-Lewis	0.07044	(0.440% of 16)

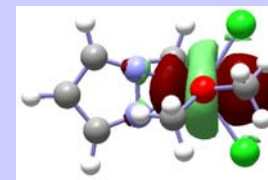
Normalmente, la estructura de Lewis optima se alcanza en una iteración.

La tabla resume una serie de datos para cada ciclo: (1) el nivel de ocupación mínimo para dar por adecuada una estructura, (2) la distribución de la población entre los orbitales NBO de tipo Lewis y no-Lewis, y la distribución de los electrones entre NBO de tipo *core* (CR), *enlace de dos centros* (BD), *enlace de tres centros* (3C) y par no enlazante (LP) y otros orbitales, y la desviación máxima (Dev) del orden de enlace del nominal estimado para la estructura de Lewis (NAO Wiberg bond index). Si Dev > 0.1 se inicia la búsqueda de estructuras de Lewis alternativas que describan mejor la distribución de los electrones.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = nbo (output)

```
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
      N A T U R A L   A T O M I C   O R B I T A L   A N D
      N A T U R A L   B O N D   O R B I T A L   A N A L Y S I S
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
```

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

...

NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:

Cycle	Occ. Thresh.	Occupancies		Lewis Structure				Low occ (L)	High occ (NL)	Dev
		Lewis	Non-Lewis	CR	BD	3C	LP			
1(1)	1.90	15.92956	0.07044	2	4	0	2	0	0	0.03

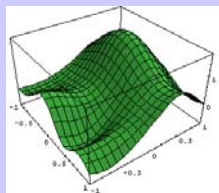
Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

Core	3.99997	(99.999% of 4)
Valence Lewis	11.92959	(99.413% of 12)
=====		
Total Lewis	15.92956	(99.560% of 16)

Valence non-Lewis	0.07044	(0.440% of 16)
Rydberg non-Lewis	0.00000	(0.000% of 16)
=====		
Total non-Lewis	0.07044	(0.440% of 16)

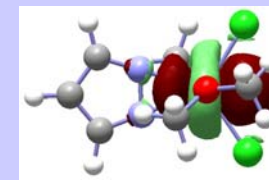
A continuación sigue una distribución detallada de las ocupaciones en las capas de core, valencia y Rydberg.

Este resultado muestra la calidad de la descripción de las distribución de electrones en términos de la fracción de esta explicada por la estructura de Lewis (99,4 % en este caso). La tabla también proporciona la importancia relativa de orbitales de valencia no-Lewis y Rydberg en la desviación de la estructura localizada de Lewis.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



(Occupancy)		Bond orbital/		Coefficients/		Hybrids					
1.	(1.99952)	BD (1)	C	1	-	0	2	1	s(31.77%)	p 2.15(68.23%)	
	(41.36%)			0.6432*	C				0.0000	0.5637	0.0000
	(58.64%)			0.7657*	O			2	s(25.78%)	p 2.88(74.22%)	
									0.0000	0.5077	0.0000
2.	(2.00000)	BD (2)	C	1	-	0	2	1	s(0.00%)	p 1.00(100.00%)	
	(47.15%)			0.6866*	C				0.0000	0.0000	1.0000
	(52.85%)			0.7270*	O			2	s(0.00%)	p 1.00(100.00%)	
									0.0000	0.0000	1.0000
3.	(1.99881)	BD (1)	C	1	-	H	3	1	s(34.11%)	p 1.93(65.89%)	
	(51.64%)			0.7186*	C				0.0000	0.5841	0.0000
	(48.36%)			0.6954*	H			3	s(100.00%)		
									1.0000		
4.	(1.99881)	BD (1)	C	1	-	H	4	1	s(34.11%)	p 1.93(65.89%)	
	(51.64%)			0.7186*	C				0.0000	0.5841	0.0000
	(48.36%)			0.6954*	H			4	s(100.00%)		
									1.0000		
5.	(1.99998)	CR (1)	C	1					s(100.00%)		
									1.0000	0.0000	0.0000
6.	(1.99999)	CR (1)	O	2					s(100.00%)		
									1.0000	0.0000	0.0000
7.	(1.99918)	LP (1)	O	2					s(74.22%)	p 0.35(25.78%)	
									0.0000	0.8615	0.0000
8.	(1.93326)	LP (2)	O	2					s(0.00%)	p 1.00(100.00%)	
									0.0000	0.0000	0.0000
9.	(0.00074)	BD*(1)	C	1	-	0	2	1	s(31.77%)	p 2.15(68.23%)	
	(58.64%)			0.7657*	C				0.0000	0.5637	0.0000
	(41.36%)			-0.6432*	O			2	s(25.78%)	p 2.88(74.22%)	
									0.0000	0.5077	0.0000
10.	(0.00000)	BD*(2)	C	1	-	0	2	1	s(0.00%)	p 1.00(100.00%)	
	(52.85%)			0.7270*	C				0.0000	0.0000	1.0000
	(47.15%)			-0.6866*	O			2	s(0.00%)	p 1.00(100.00%)	
									0.0000	0.0000	1.0000
11.	(0.03485)	BD*(1)	C	1	-	H	3	1	s(34.11%)	p 1.93(65.89%)	
	(48.36%)			0.6954*	C				0.0000	-0.5841	0.0000
	(51.64%)			-0.7186*	H			3	s(100.00%)		
									-1.0000		
12.	(0.03485)	BD*(1)	C	1	-	H	4	1	s(34.11%)	p 1.93(65.89%)	
	(48.36%)			0.6954*	C				0.0000	-0.5841	0.0000
	(51.64%)			-0.7186*	H			4	s(100.00%)		
									-1.0000		

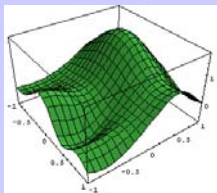
Después se describen los distintos NBO, incluyendo su ocupación y las contribuciones de los distintos OA.

Observe que los orbitales no están ordenados en energías.

Así, el orbital 1 describe el enlace $\sigma(\text{C-O})$ que presenta una composición 0.6432 C(sp^{2.15}) + 0.7657 O(sp^{2.88}), y con una localización del 41.36% en el átomo de C y un 58.64% en el átomo de O.

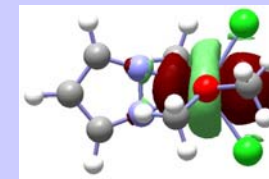
Además, los orbitales 7 y 8 describen orbitales LP del oxígeno (con carácter sp^{0.35} y p_y puro).

Tipos: **BD** enlace dos centros, **CR** core y **LP** lone pair de un centro, **RY*** orbital de Rydberg NL-NBO, **BD*** orbital antienlazante NL-NBO.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



NBO Directionality and "Bond Bending" (deviations from line of nuclear centers)

[Thresholds for printing: angular deviation > 1.0 degree]
hybrid p-character > 25.0%
orbital occupancy > 0.10e

NBO				Line of Centers			Hybrid 1			Hybrid 2		
				Theta	Phi		Theta	Phi	Dev	Theta	Phi	Dev
2. BD	(2)	C	1 - 0	2	0.0	0.0	90.0	0.0	90.0	90.0	0.0	90.0
7. LP	(1)	O	2		--	--	0.0	0.0	--	--	--	--
8. LP	(2)	O	2		--	--	90.0	90.0	--	--	--	--

Second Order Perturbation Theory Analysis of Fock Matrix in NBO Basis

Estimación de las interacciones 'dador- receptor' (bond-antibond) entre los orbitales NBO.

Threshold for printing: 0.50 kcal/mol

Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
within unit 1				
8. LP (2) O 2	/ 11. BD* (1) C 1 - H 3	27.92	1.17	0.163
8. LP (2) O 2	/ 12. BD* (1) C 1 - H 4	27.92	1.17	0.163

Natural Bond Orbitals (Summary):

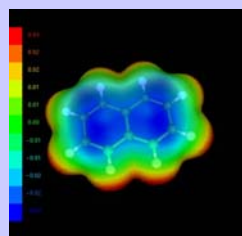
NBO	Occupancy	Energy	Principal Delocalizations (geminal,vicinal,remote)
Molecular unit 1 (CH2O)			
1. BD (1) C 1 - O 2	1.99952	-1.12879	
2. BD (2) C 1 - O 2	2.00000	-0.45487	
3. BD (1) C 1 - H 3	1.99881	-0.75611	
4. BD (1) C 1 - H 4	1.99881	-0.75611	
5. CR (1) C 1	1.99998	-11.03450	
6. CR (1) O 2	1.99999	-20.14932	
7. LP (1) O 2	1.99918	-0.97509	
8. LP (2) O 2	1.93326	-0.38957	11(v), 12(v)
9. BD* (1) C 1 - O 2	0.00074	0.92244	
10. BD* (2) C 1 - O 2	0.00000	0.28347	
11. BD* (1) C 1 - H 3	0.03485	0.78208	
12. BD* (1) C 1 - H 4	0.03485	0.78208	

Total Lewis	15.92956	(99.5597%)	
Valence non-Lewis	0.07044	(0.4403%)	
Rydberg non-Lewis	0.00000	(0.0000%)	

Total unit 1	16.00000	(100.0000%)	
Charge unit 1	0.00000		

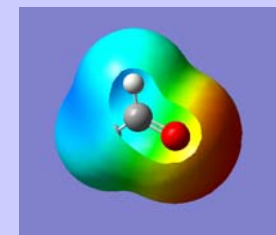
El análisis se ejecuta estudiando todas las posibles interacciones entre los orbitales ocupados y vacíos, estimando su importancia energética con la teoría de perturbaciones de segundo orden. Ya que estas interacciones reducen la ocupación de los orbitales localizados NBO, y suponen una separación de la estructura ideal de Lewis, a estas correcciones se les denominan correcciones de delocalización de la estructura natural de Lewis de orden cero.

En este ejemplo se observa una importante contribución de las interacciones entre el orbital NBO 8 (LP) con los orbitales antienlazantes $\sigma^*(\text{C-H})$.



Cálculos con Gaussian 03

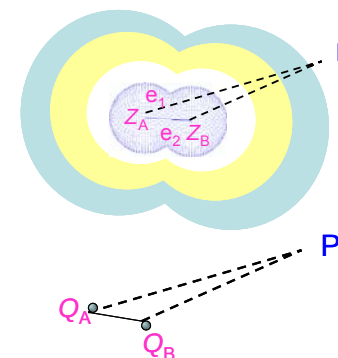
Análisis de poblaciones.



Métodos basados en el ajuste del potencial electrostático de la molécula.

El potencial molecular electrostático (MEP) se define como la fuerza que actúa sobre una carga de prueba positiva (un protón) en un punto $p(x,y,z)$ en las proximidades de la molécula, y generado por el conjunto de núcleos y electrones de la molécula.

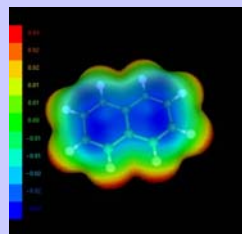
$$V(r) = \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} d\tau$$



En el cálculo la carga de prueba no afecta a la distribución de carga (no describe efectos de polarización) pero sigue siendo una buena referencia para describir la reactividad hacia reactivos con carga positiva o negativa.

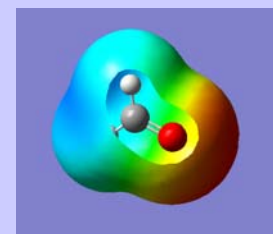
Un valor negativo del potencial indica una atracción del protón hacia zonas donde se concentra la densidad electrónica de la molécula (pare de electrones, enlaces π , etc).

Un valor positivo corresponde a la repulsión de los protones por los núcleos atómicos en las regiones de baja densidad electrónica donde la carga de los núcleos está parcialmente apantallada.



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



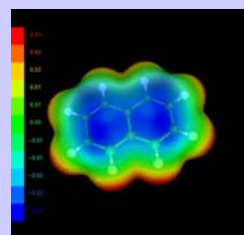
Para representar el potencial electrostático, consideramos que el potencial electrostático puede expresarse como una suma de términos de potencial de Coulomb con una carga puntual efectiva Q_i centrada en un átomo con coordenadas τ_i

$$V_{\text{ESP}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{Q_i}{|\mathbf{r} - \tau_i|}$$

Los valores de las cargas Q_i se determinan mediante un ajuste de mínimos cuadrados con la restricción de que

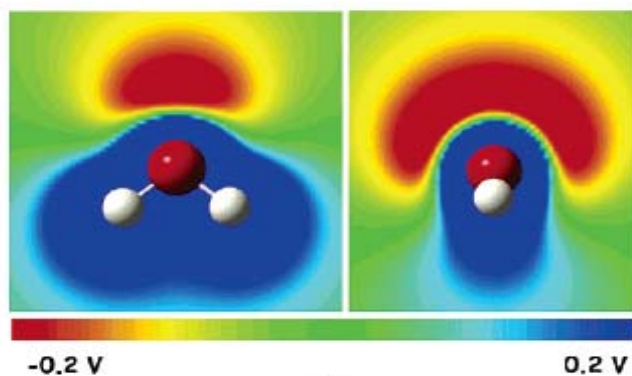
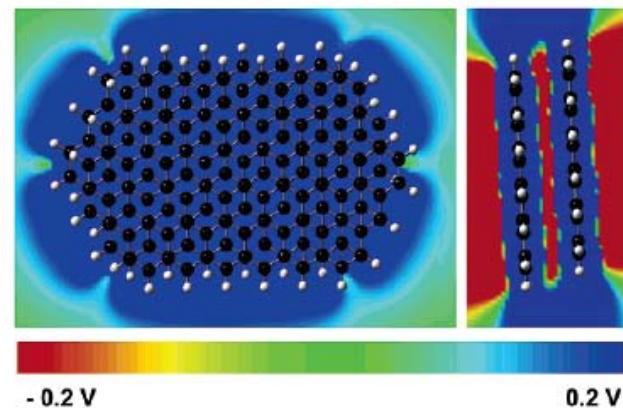
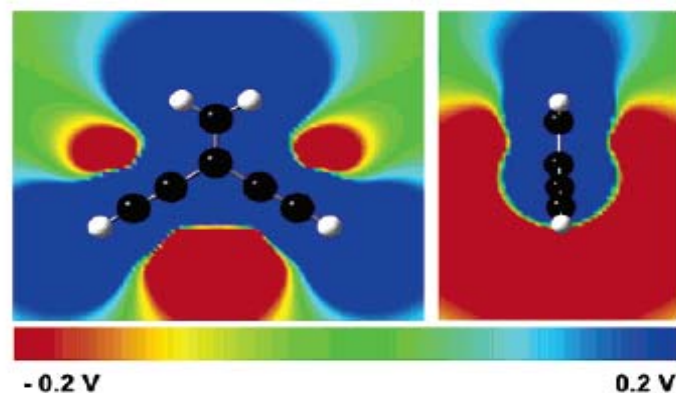
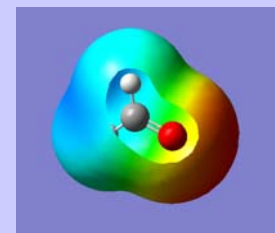
$$\sum_i Q_i = Q_{\text{tot}}$$

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^{N_p} \left(V(\mathbf{r}_p) - V_{\text{ESP}}(\mathbf{r}_p) \right)^2 - \lambda \left(Q_{\text{tot}} - \sum_{i=1}^{N_{\text{atoms}}} Q_i \right)$$

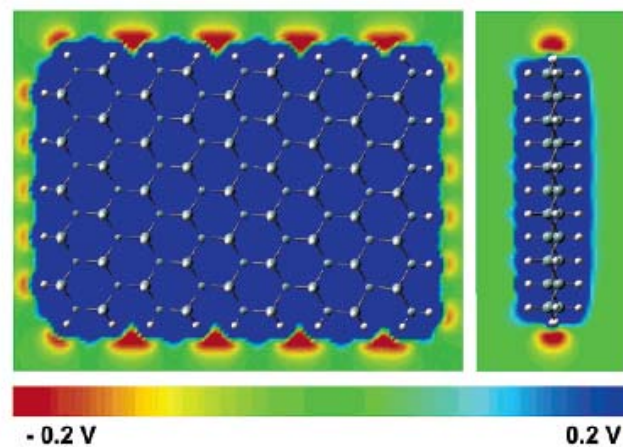


Cálculos con Gaussian 03

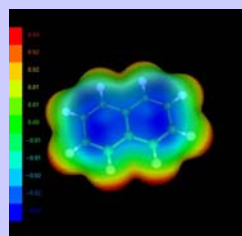
Análisis de poblaciones.



(b)

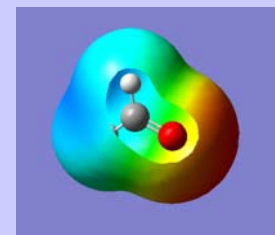


N. L. Rangel and J. M. Seminario, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 12298.



Cálculos con Gaussian 03

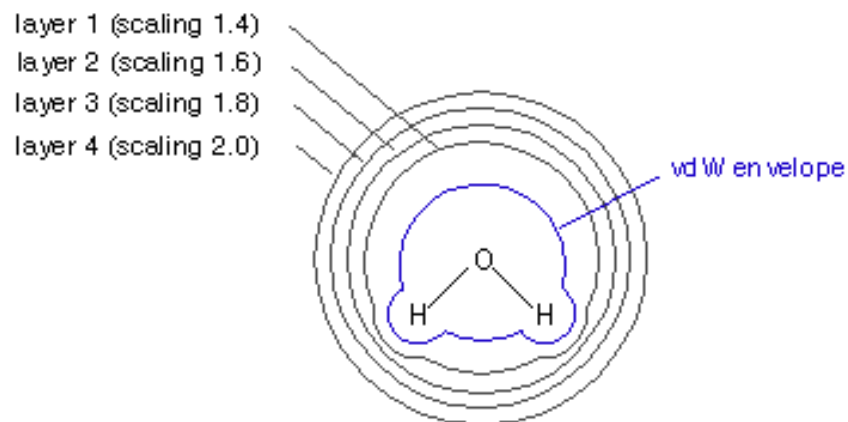
Análisis de poblaciones

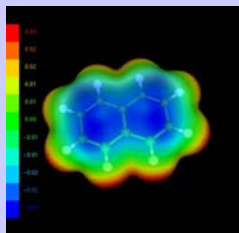


Método MK .

En el método Merz-Singh-Kollman (MK o MSK) las cargas se ajustan reproduciendo el potencial molecular electrostático en un conjunto de puntos alrededor de la molécula. En la primera parte del procedimiento se calcula el MEP en una serie de mallas de puntos que corresponden a la superposición de esferas alrededor de las esferas de Van der Waals de cada átomo. Los puntos dentro del volumen de Van der Waals se descartan.

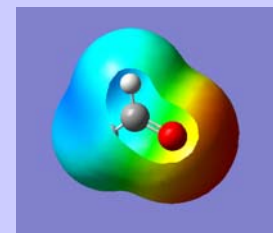
Los mejores resultados se obtienen cuando el muestreo del MEP no incluye puntos muy próximos a la superficie de Van der Waals y para incluir este efecto, en los cálculos se escalan los radios de van der Waals con el factor 1,4. El método MK por defecto incluye también las superficies asociadas a los radios de Van der Waals escalados por los factores 1,6, 1,8 y 2,0. Tanto el número de puntos, como el número y radio de las esferas de Van der Walls puede modificarla el usuario utilizando las opciones de Gaussian adecuadas





Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



POP = MK

```
%chk=..\h2o.chk
```

```
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=MK scf=(direct,tight)
```

```
B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)
```

```
0 1
```

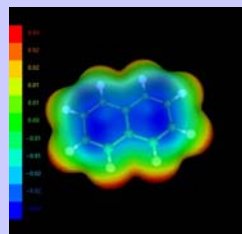
```
01
```

```
H2 1 r2
```

```
H3 1 r2 2 a3
```

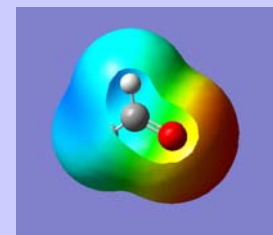
```
r2=0.96874547
```

```
a3=103.6515355
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = MK (.out)

(Enter C:\G03W\l602.exe)

Merz-Kollman atomic radii used.

Electrostatic Properties Using The SCF Density

Atomic Center 1 is at 0.000000 0.000000 0.119748

Atomic Center 2 is at 0.000000 0.761565 -0.478990

Atomic Center 3 is at 0.000000 -0.761565 -0.478990

289 points will be used for fitting atomic charges

Fitting point charges to eletrostatic potential

Charges from ESP fit, RMS= 0.00251 RRMS= 0.11327:

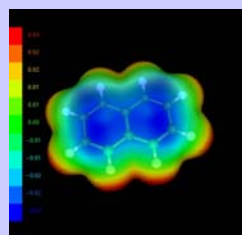
Charge= 0.00000 Dipole= 0.0000 0.0000 -2.1465 Tot= 2.1465

1

1 O -0.746390

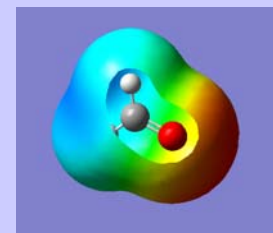
2 H 0.373195

3 H 0.373195



Cálculos con Gaussian 03

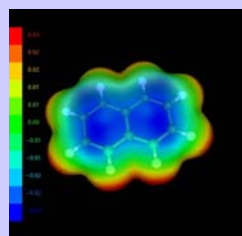
Análisis de poblaciones



Para ilustrar las predicciones de este método, la carga del átomo de oxígeno estimada utilizando la geometría experimental $r(\text{O-H}) = 95.72 \text{ pm}$, $\alpha(\text{H-O-H}) = 104.52^\circ$.

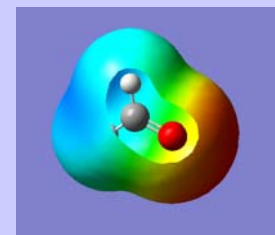
A diferencia del método de Mulliken, las cargas calculadas con el método MK muestran una pequeña dependencia con el nivel de teoría y a la base. Más aun, si se utilizan bases correlacionadas los valores de las cargas son muy similares tanto si se utilizara el método HF como B3LYP.

Nivel de teoría	MK	Mulliken
HF/STO-3G	-0.616	-0.366
HF/3-21G	-0.873	-0.728
HF/6-31G(d)	-0.807	-0.866
HF/6-311+G(2d,2p)	-0.752	-0.471
HF/cc-pVDZ	-0.746	-0.305
HF/cc-pVTZ	-0.738	-0.483
HF/cc-pVQZ	-0.732	-0.526
Becke3LYP/cc-pVDZ	-0.694	-0.255
Becke3LYP/cc-pVTZ	-0.700	-0.432
Becke3LYP/cc-pVQZ	-0.695	-0.487



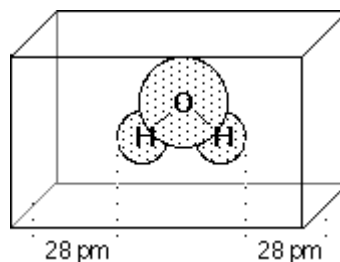
Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.

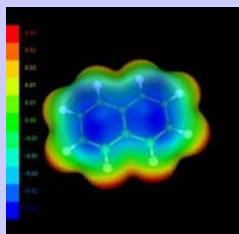


Método CHELPG .

En el método CHELPG (= **CH**arges from **EL**ectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method), las cargas se ajustan para reproducir el MEP en un conjunto de puntos alrededor de la molécula. Como primer paso del proceso de ajuste, se calcula la MEP en una malla de puntos distribuidos regularmente sobre la superficie de un cubo, con un espaciado entre puntos de 3,0 pm. Las dimensiones del cubo se eligen de modo que el cubo este centrado en la molécula, y haya una distancia de 28 pm entre la molécula y la superficie del cubo. Todos los puntos que queden dentro de la superficie de Van der Waals se descartan del proceso de ajuste..

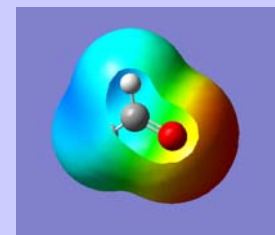


Breneman and Wiberg , J. Comp. Chem. 11 (1990) 361



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



POP = CHELPG

```
%chk=..\h2o.chk
```

```
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=chelpg scf=(direct,tight)
```

```
B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)
```

```
0 1
```

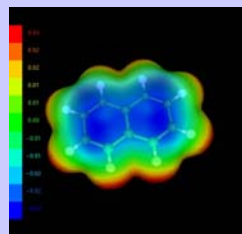
```
01
```

```
H2 1 r2
```

```
H3 1 r2 2 a3
```

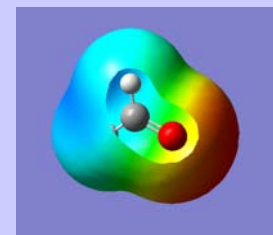
```
r2=0.96874547
```

```
a3=103.6515355
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = CHELPG (.out)

(Enter C:\G03W\l602.exe)

Breneman (CHELPG) radii used.

Generate Potential Derived Charges using the Breneman model, NDens= 1.

Grid spacing= 0.300 Box extension= 2.800

NStep X,Y,Z= 20 25 22 Total possible points= 11000

Number of Points to Fit= 4004

Electrostatic Properties Using The SCF Density

Atomic Center 1 is at 0.000000 0.000000 0.119748

Atomic Center 2 is at 0.000000 0.761565 -0.478990

Atomic Center 3 is at 0.000000 -0.761565 -0.478990

4004 points will be used for fitting atomic charges

Fitting point charges to electrostatic potential

Charges from ESP fit, RMS= 0.00263 RRMS= 0.12037:

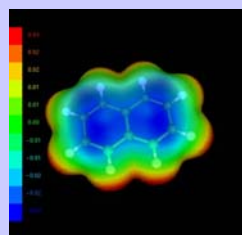
Charge= 0.00000 Dipole= 0.0000 0.0000 -2.1426 Tot= 2.1426

1

1 O -0.745038

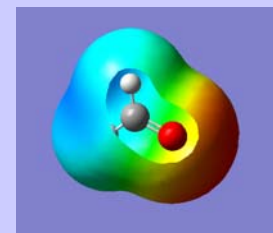
2 H 0.372519

3 H 0.372519



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones

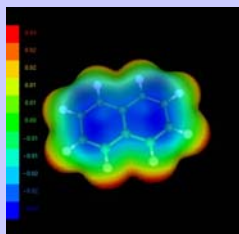


Para ilustrar las predicciones de este método, la carga del átomo de oxígeno estimada utilizando la geometría experimental $r(\text{O-H}) = 95.72 \text{ pm}$, $\alpha(\text{H-O-H}) = 104.52^\circ$.

A diferencia del método de Mulliken, las cargas calculadas con el método MK muestran una pequeña dependencia con el nivel de teoría y a la base. Más aun, si se utilizan bases correlacionadas los valores de las cargas son muy similares tanto si se utilizara el método HF como B3LYP.

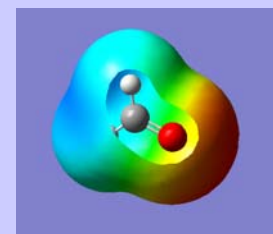
Por otra parte, este método no da buenos resultados con bases pequeñas (STO-3G, 3-21G)

Nivel de teoría	CHELPG	Mulliken
HF/STO-3G	-0.617	-0.366
HF/3-21G	-0.873	-0.728
HF/6-31G(d)	-0.807	-0.866
HF/6-311+G(2d,1p)	-0.750	-0.471
HF/cc-pVDZ	-0.747	-0.305
HF/cc-pVTZ	-0.738	-0.483
HF/cc-pVQZ	-0.731	-0.526
Becke3LYP/cc-pVDZ	-0.694	-0.255
Becke3LYP/cc-pVTZ	-0.700	-0.432
Becke3LYP/cc-pVQZ	-0.693	-0.487



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



POP = CHELPG

Las cargas derivadas en el ajuste pueden no reproducir el momento dipolar de la molécula. Este puede introducirse como una restricción adicional en el ajuste.

```
%chk=..\h2o.chk
```

```
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=(chelpg,dipole) scf=(direct,tight)
```

```
B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)
```

```
0 1
```

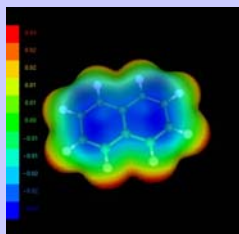
```
01
```

```
H2 1 r2
```

```
H3 1 r2 2 a3
```

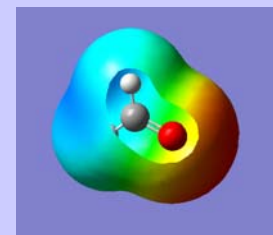
```
r2=0.96874547
```

```
a3=103.6515355
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.



POP = CHELPG (.out)

(Enter C:\G03W\l602.exe)

Breneman (CHELPG) radii used.

Generate Potential Derived Charges using the Breneman model, NDens= 1.

Grid spacing= 0.300 Box extension= 2.800

NStep X,Y,Z= 20 25 22 Total possible points= 11000

Number of Points to Fit= 4004

Electrostatic Properties Using The SCF Density

Atomic Center 1 is at 0.000000 0.000000 0.119748

Atomic Center 2 is at 0.000000 0.761565 -0.478990

Atomic Center 3 is at 0.000000 -0.761565 -0.478990

4004 points will be used for fitting atomic charges

Fitting point charges to electrostatic potential

The dipole moment will be constrained to the correct value

Charges from ESP fit, RMS= 0.00267 RRMS= 0.12235:

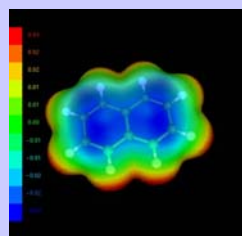
Charge= 0.00000 Dipole= 0.0000 0.0000 -2.0954 Tot= 2.0954

1

1 O -0.728607

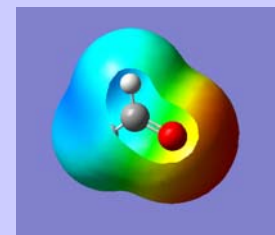
2 H 0.364304

3 H 0.364304



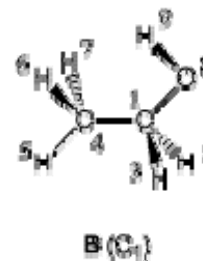
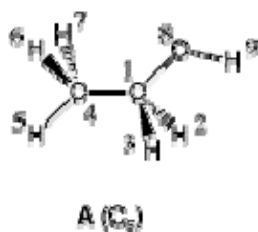
Cálculos con Gaussian 03

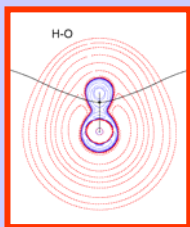
Análisis de poblaciones.



Una de las limitaciones de los métodos basados en el ajuste de la MEP se produce en el tratamiento de moléculas de gran tamaño en las que los átomos más internos se localizan lejos de los puntos donde se evalúa el MEP. En estos casos, las variaciones de la carga de los átomos más internos no afectan apreciablemente al ajuste y los resultados pueden ser poco fiables. Así, las cargas atómicas pueden depender apreciablemente de la conformación molecular. Valores representativos de las cargas atómicas pueden estimarse a partir de un valor promedio de los obtenidos para distintos conformeros.

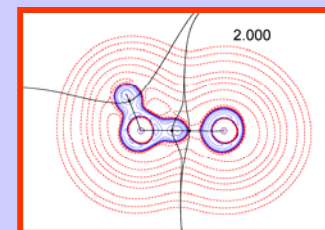
En el caso del metanol, por ejemplo, las variaciones entre las conformaciones **A**(C_s) y **B**(C_1) pueden alcanzar el 30% de la carga estimada de algunos átomos.





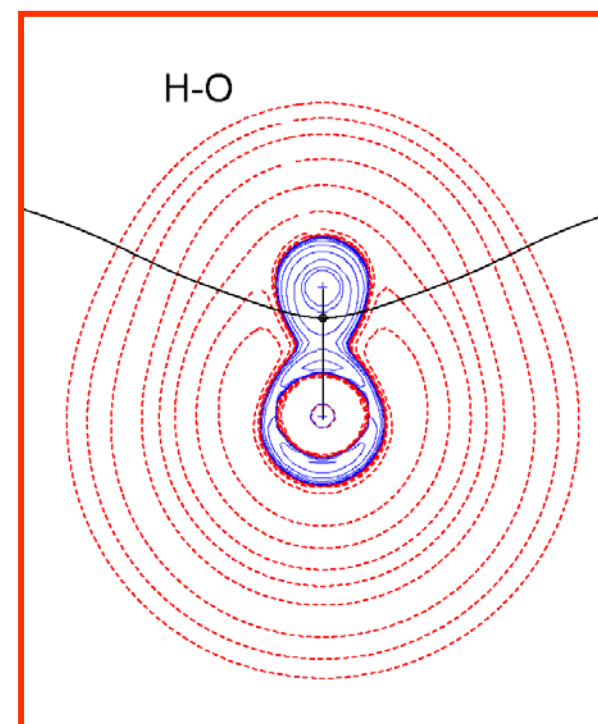
Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones.

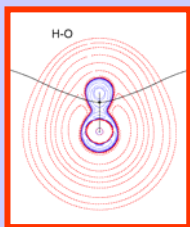


Métodos basados en la densidad electrónica (Atoms In Molecules).

Método basado en la topología de la función de densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

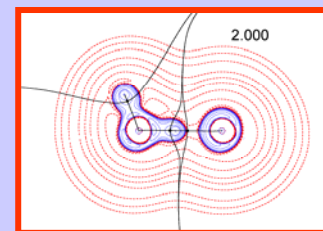


Paul Popelier, *Atoms in molecules: an introduction*, Prentice Hall, 2000
 R. F. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*, Oxford University Press, 2003.
<http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/>



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



AIM = CHARGES

Para invocar el método AIM se utiliza la palabra clave AIM. Con la opción **AIM=charges** se realiza un análisis básico para derivar cargas.

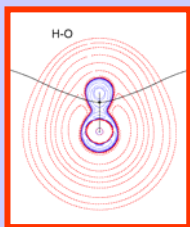
Un análisis completo puede realizarse con la opción **AIM=all**.

```
%chk=h2conbo631gdp.chk
#T RHF/6-31G(d,p) scf=tight AIM=charges
```

```
SP RHF/6-31G(d,p) formaldehido
```

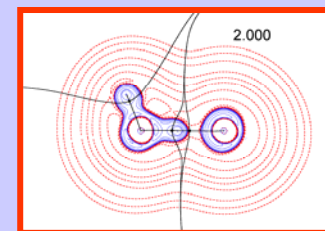
```
0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

```
R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



AIM = CHARGES (out)

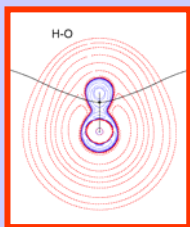
Properties of atoms in molecules using the SCF density.

I. ATTRACTORS

Attr.	Cartesian Coordinates			Nucleus		Density	
	X	Y	Z	(Distance)	Total	Spin	
1	0.000000	0.000000	-1.015725	C (0.000003)	0.11837E+03	0.00000E+00	
2	0.000000	0.000000	1.251933	O (0.000010)	0.29086E+03	0.00000E+00	
3	0.000000	1.593984	-1.937489	H (0.048432)	0.50194E+00	0.00000E+00	
4	0.000000	-1.593984	-1.937489	H (0.048432)	0.50194E+00	0.00000E+00	

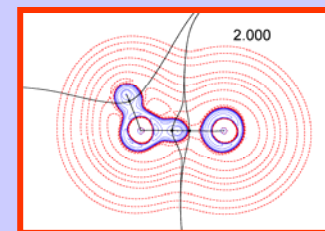
II. CRITICAL POINTS ON ATTRACTOR INTERACTION LINES

Line	Attractors		Cartesian Coordinates			Density	
	A	B	X	Y	Z	Total	Spin
1	2	1	0.000000	0.000000	-0.279089	0.41724E+00	0.00000E+00
2	3	1	0.000000	0.975114	-1.590690	0.36043E+00	0.00000E+00
3	4	1	0.000000	-0.975114	-1.590690	0.36043E+00	0.00000E+00



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



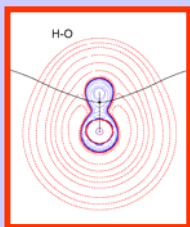
AIM = CHARGES (out)

Line	Density Laplacian	Ellipticity	Hessian eigenvalues and eigenvectors			
			Eig	X	Y	Z
1	0.6905E+00	0.7379E-01	-0.1191E+01	0.00000	1.00000	0.00000
			-0.1109E+01	1.00000	0.00000	0.00000
			0.2990E+01	0.00000	0.00000	-1.00000
2	-0.1755E+01	0.1732E-04	-0.1050E+01	0.00000	-0.49711	-0.86769
			-0.1050E+01	1.00000	0.00000	0.00000
			0.3457E+00	0.00000	-0.86769	0.49711
3	-0.1755E+01	0.1732E-04	-0.1050E+01	0.00000	0.49711	-0.86769
			-0.1050E+01	1.00000	0.00000	0.00000
			0.3457E+00	0.00000	0.86769	0.49711

Line	Buckling	Distance to attractor A		Distance to attractor B		Angle dev.			
		Arc	Line Differ.	Arc	Line Differ.	A	B		
1	0.0000	1.53102	1.53102	0.00000	0.73664	0.73664	0.00000	0.00	0.00
2	0.0096	0.70943	0.70942	0.00001	1.13202	1.13200	0.00001	1.20	0.41
3	0.0096	0.70943	0.70942	0.00001	1.13202	1.13200	0.00001	1.20	0.41

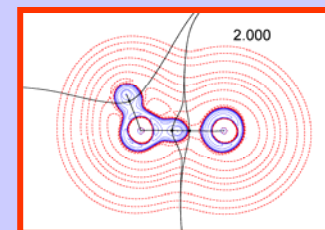
4 attractors - 3 bond point(s) + 0 ring point(s) - 0 cage point(s) = 1

...



Cálculos con Gaussian 03

Análisis de poblaciones



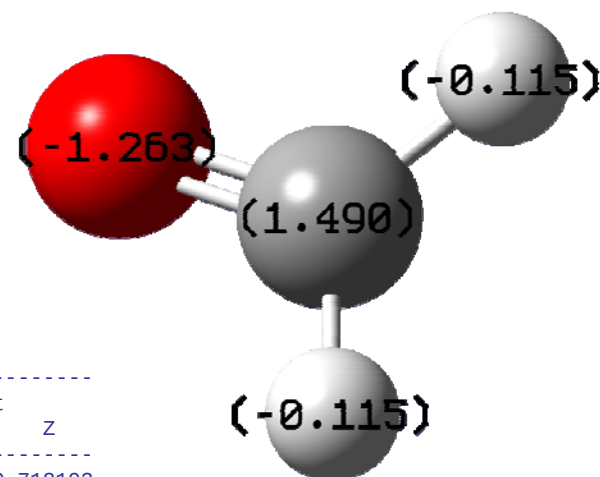
AIM = CHARGES (out)

III. PROPERTIES OF ATTRACTORS

Attr.	Number of electrons		Charge
	total	spin	
1	4.510083	0.000000	1.489917
2	9.263313	0.000000	-1.263313
3	1.114791	0.000000	-0.114791
4	1.114791	0.000000	-0.114791
Total	16.002979	0.000000	-0.002979

Attr.	Kinetic energy						Dipole moment		
	G	K	L	X	Y	Z			
1	0.369860E+02	0.369874E+02	0.138E-02	0.000000	0.000000	0.718193			
2	0.753979E+02	0.753944E+02	-0.346E-02	0.000000	0.000000	0.699096			
3	0.756445E+00	0.756415E+00	-0.296E-04	0.000000	-0.074306	0.065060			
4	0.756445E+00	0.756415E+00	-0.296E-04	0.000000	0.074306	0.065060			
Total	0.113897E+03	0.113895E+03	-0.215E-02	0.000000	0.000000	1.547410			

Attr.	Traceless quadrupole moment					
	XX	YY	ZZ	XY	XZ	YZ
1	-1.374456	0.352017	1.022440	0.000000	0.000000	0.000000
2	-0.217966	0.097944	0.120022	0.000000	0.000000	0.000000
3	-0.316301	0.298338	0.017963	0.000000	0.000000	-0.082552
4	-0.316301	0.298338	0.017963	0.000000	0.000000	0.082552
Total	-2.225024	1.046637	1.178387	0.000000	0.000000	0.000000

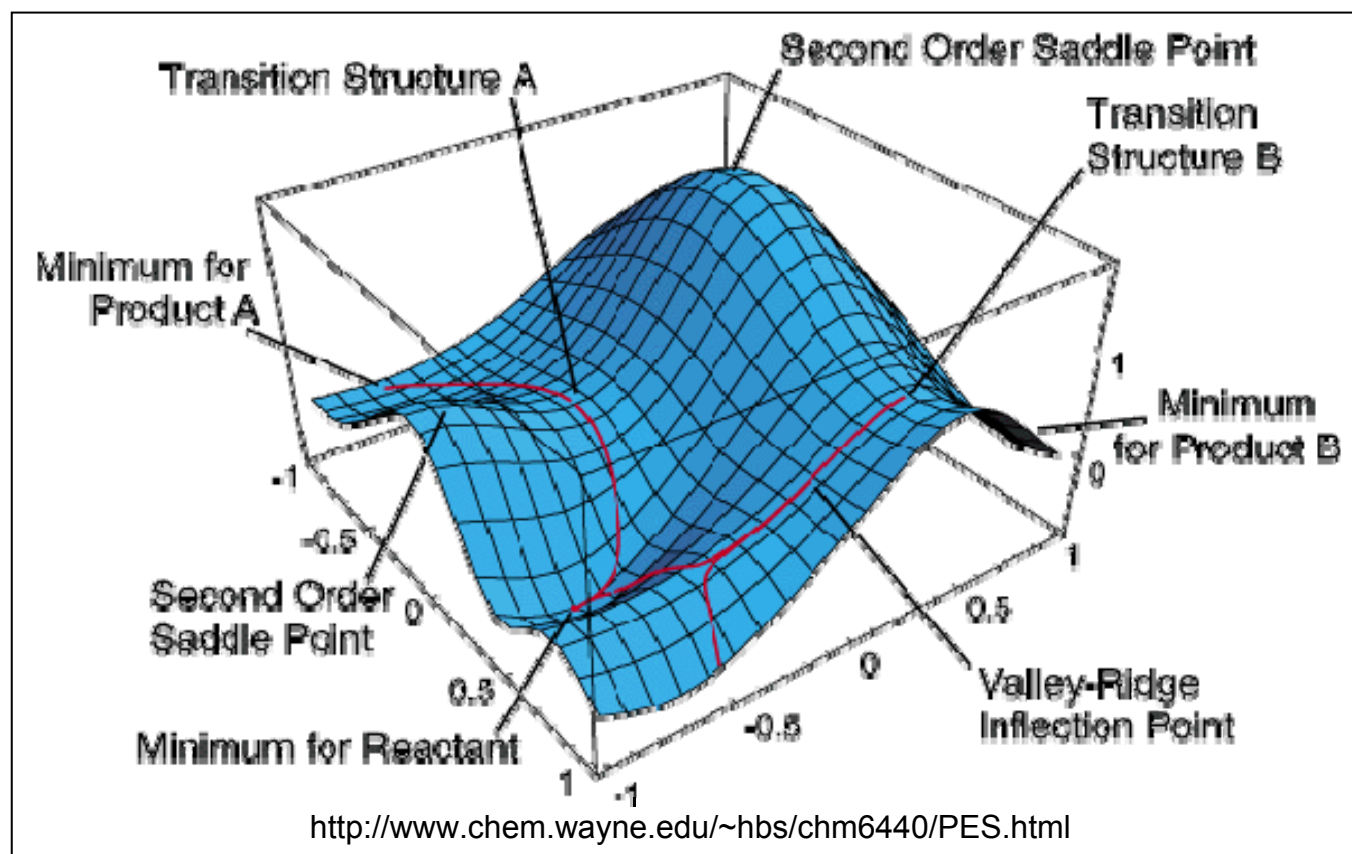


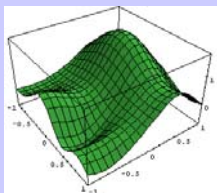
Mínimización energía

Molécula poliatómica:

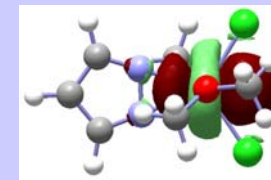
N grados de libertad

PES N-dimensional





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Métodos búsqueda mínimo.

Método de la máxima pendiente.

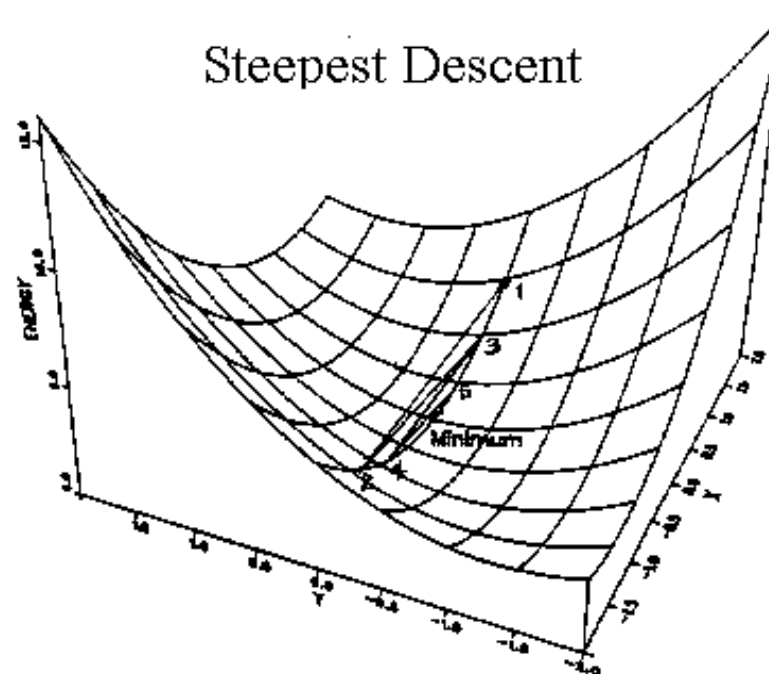
Es el método más sencillo.

Los pasos de la búsqueda se realizan en la dirección de máxima pendiente.

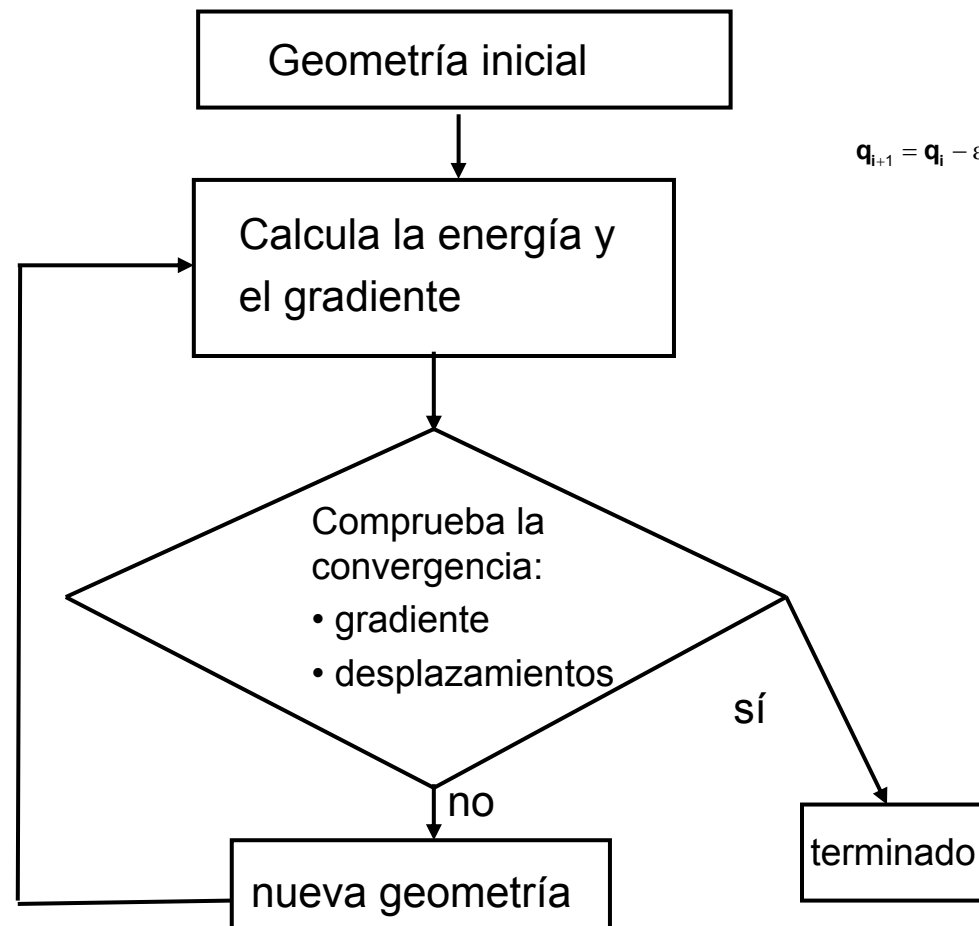
Es el método de búsqueda más eficiente cuando la geometría de partida es mala.

Cerca del mínimo converge lentamente. Puede repetir iteraciones alrededor del mínimo.

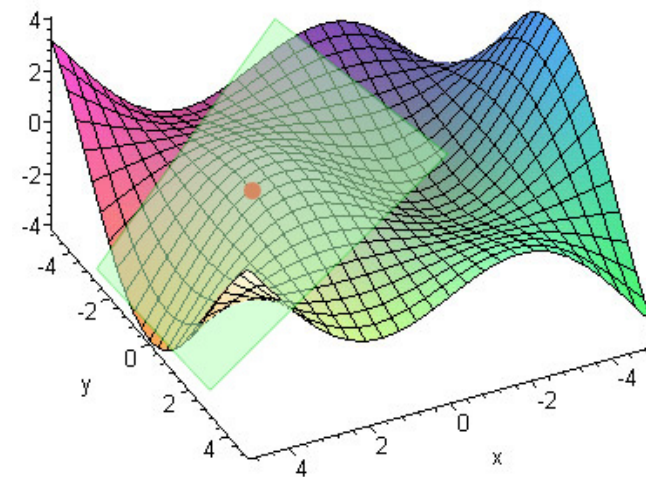
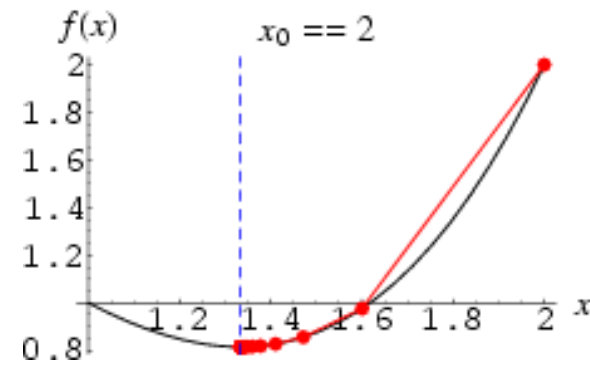
$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \varepsilon \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$

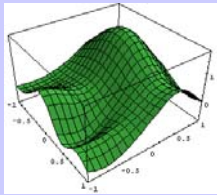


Mínimización energía

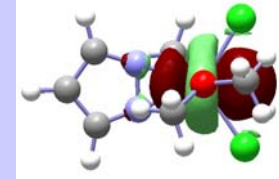


$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \varepsilon \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Métodos de gradiente conjugado.

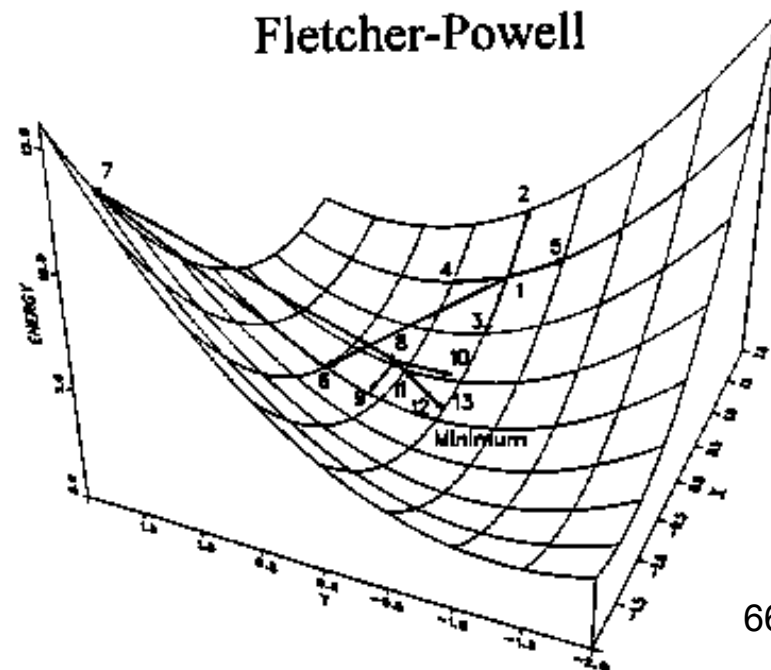
Minimizan la energía en la dirección en la que minimiza el gradiente. En el mínimo $\mathbf{g} = \mathbf{0}$. Utilizan la estima anterior del gradiente en el cálculo.

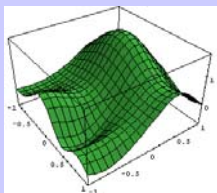
$$\mathbf{q}_{i+1} = -\mathbf{g}(\mathbf{q}_i) + \beta_i^T \cdot \mathbf{q}_i$$

donde β es una Hessiana aproximada que se estima utilizando los valores del gradiente, $\mathbf{g}$, estimados en varias etapas del calculo.

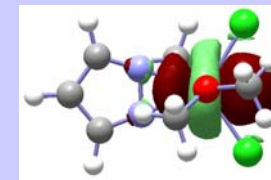
Variantes de este método son los métodos de Fletcher-Reeves, Davidon- Fletcher-Powell y Polak-Ribiere methods.

Fletcher-Powell





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Métodos de Newton-Raphson.

La energía se expande como una función cuadrática.

$$E(\mathbf{q}) \approx \mathbf{q}_0 + \mathbf{g}_i^\dagger (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) + (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)$$

de modo que el gradiente puede expresarse como

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)$$

Si $\mathbf{q} = \mathbf{q}_m$ es un punto estacionario $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = 0$, y podemos escribir

$$0 = \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)$$



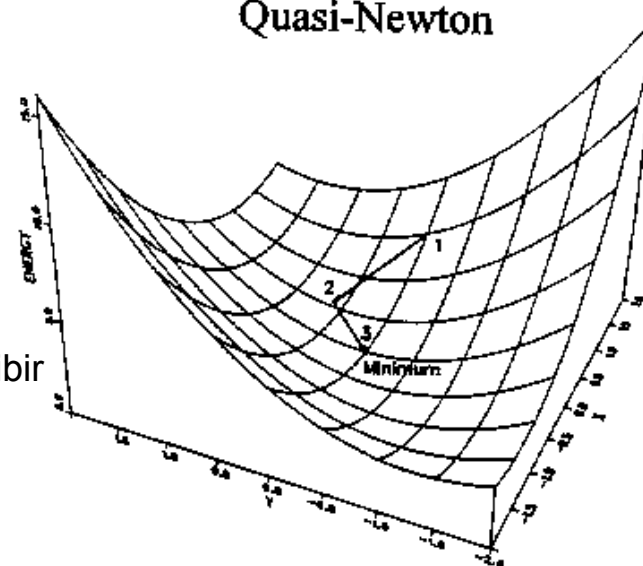
$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 - \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_0)$$

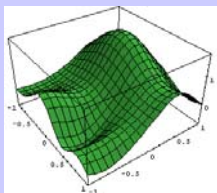
Esta expresión sugiere un formalismo más común usado para localizar numéricamente un punto estacionario

$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$

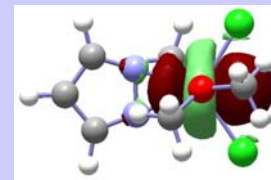
Donde en esta relación de recurrencia $\mathbf{q}_{i+1}$ es el punto estimado, $\mathbf{q}_i$ es el punto estimado en el paso anterior, y $\mathbf{H}^{-1}$ la inversa de la hessiana en el punto $\mathbf{q}_i$.

Quasi-Newton





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Opción OPT: búsqueda de mínimos y estados de transición.

Opt=Z-matrix/Redundant/Cartesian.

Cartesian: Optimización en coordenadas cartesianas no se recomienda por estar estas fuertemente acopladas. Muy poco eficiente.

Z-matrix: Optimización coordenadas internas. Acoplamiento de coordenadas puede ser problemático sobre todo en estructuras cíclicas.

Redundant: Optimización coordenadas internas redundantes. Las define el programa. Son la entrada por defecto.

Opt=CalcFC/CalcAll.

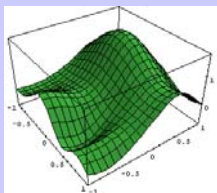
CalcFC Calcula la hessiana inicial utilizando el mismo método y base que el del cálculo.

CalcAll. Calcula la hessiana siempre utilizando el mismo método y base que el del cálculo. Muy caro.

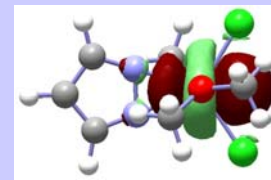
Por defecto calcula Hessiana aproximadamente.

Opt=MaxCyc=n Aumenta el número máximo de pasos permitidos en la optimización.

Opt = Tight, VeryTight. Utiliza criterios de convergencia más rigurosos.



Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Etileno.

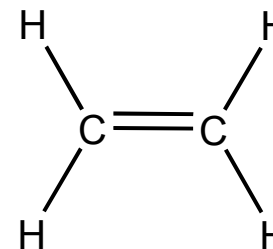
#T RHF/6-31G(d) Opt Test

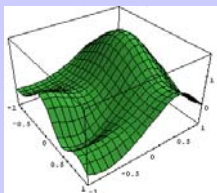
Ethylene Geometry Optimization

```
0 1
C
C 1 CC
H 1 CH 2 HCC
H 1 CH 2 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 4 180.
```

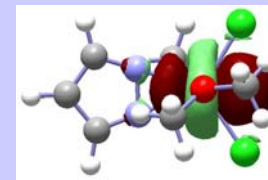
Variables:

```
CC=1.31
CH=1.07
HCC=121.5
```





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Etileno.

Línea de separación —> Grad

Internal Forces: Max 0.002986854 RMS 0.000814597

Step number 2 out of a maximum of 25

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

... ..

Quartic linear search produced a step of -0.14055.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00152104 RMS(Int)= 0.00000004

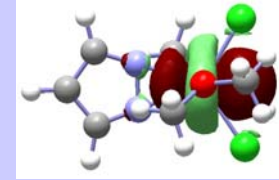
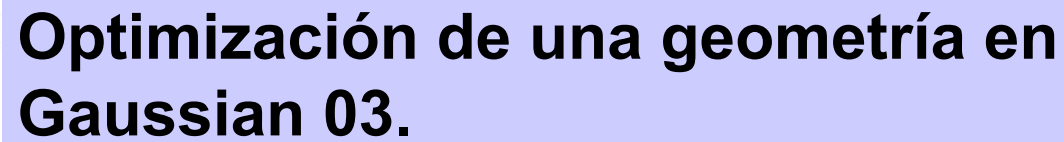
Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000005 RMS(Int)= 0.00000000

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X	Delta X	Delta X	New X
			(Linear)	(Quad)	(Total)	
R1	2.49270	-0.00299	-0.00241	-0.00148	-0.00389	2.48881
R2	2.03449	-0.00051	-0.00175	0.00064	-0.00112	2.03337

... ..

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.002987	0.000450	NO
RMS Force	0.000815	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.002388	0.001800	NO
RMS Displacement	0.001521	0.001200	NO

Línea de separación —> Grad



Etileno.

```

Internal Forces: Max   0.000083925 RMS   0.000044663
Step number  3 out of a maximum of  25
All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)
Trust test= 1.04D+00 RLast= 4.50D-03 DXMaxT set to 3.00D-01
  Eigenvalues ---   0.03279  0.03279  0.03279  0.15404  0.16000
  Eigenvalues ---   0.16000  0.16000  0.37230  0.37230  0.37230
  Eigenvalues ---   0.37306  0.737211000.000001000.000001000.00000

```

Quartic linear search produced a step of 0.03419.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00026871 RMS(Int)= 0.00000004

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000004 RMS(Int)= 0.00000000

Variable	Old X	-DE/DX (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	Delta X	New X
R1	2.48881	-0.00008	-0.00013	-0.00001	-0.00014	2.48867
R2	2.03337	-0.00003	-0.00004	-0.00003	-0.00007	2.03330

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000084	0.000450	YES
RMS Force	0.000045	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000374	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000269	0.001200	YES
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

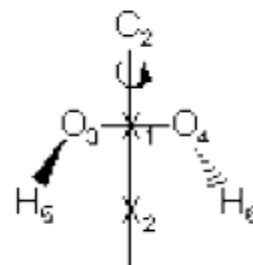
Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_2

Operaciones: E, C2

```
# HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
test1 HF/6-31G(d) opt H2O2
0 1
X1
X2 1 1.0
O3 2 r3 1 90.0
O4 2 r3 1 90.0 3 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 d5
H6 4 r5 2 a5 1 d5

r3=0.69822676
r5=0.94920388
a5=102.078438
d5=58.0069855
```



La simetría del sistema se refleja en la matriz Z mediante los pseudo-átomos X1 y X2 localizados en el eje principal. Mediante estos, se reduce el número de variables de 6 a 4, lo que agiliza la optimización de la geometría.

Los orbitales moleculares y los modos normales de vibración pertenecen a las representaciones irreducibles A y B del grupo C_2 .

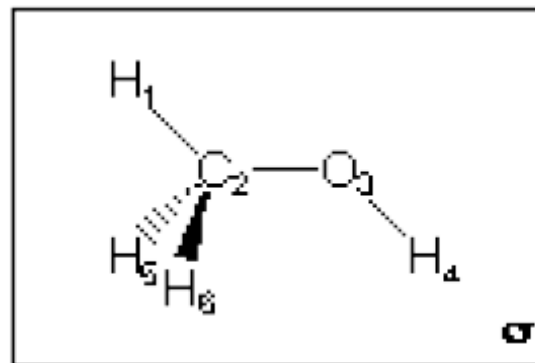
Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_s

Operaciones: E, σ

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
test1 HF/6-31G(d) opt methanol
0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 180.0
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5
```

```
r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d5=118.773010
```



En este caso la simetría se refleja utilizando nombre de variables iguales para los átomos H5 y H6, y constriñendo los átomos 1 a 4 al plano de simetría. Esto reduce el numero de variables estructurales independientes de 12 a 8 y acelera la convergencia. Los OM y modos normales pertenecerán a las representaciones irreducibles: A' y A''.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_i

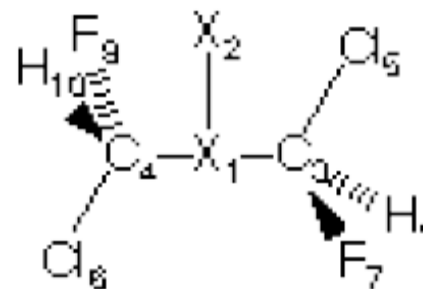
Operaciones: E, i

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
```

```
HF/6-31G(d) opt Ci 1,2-dichloro-1,2-difluoroethane
```

```
0 1
X1
X2 1 1.0
C3 1 r3 2 90.0
C4 1 r3 2 90.0 3 180.0
Cl5 3 r5 1 a5 2 0.0
Cl6 4 r5 1 a5 2 180.0
F7 3 r7 5 a7 4 d7
F8 4 r7 6 a7 3 -d7
H9 3 r9 5 a9 7 d9
H10 4 r9 6 a9 8 -d9
```

```
r3=0.76028393
r5=1.76952333
r7=1.33959357
r9=1.0756268
a5=109.90682422
a7=108.83907475
a9=108.10703625
d7=-118.8835108
d9=-119.39438847
```



En este caso la simetría se refleja poniendo el pseudoátomo X1 en el centro de inversión (también origen del sistema de coordenadas) y usando pares de variables idénticas para pares de átomos idénticos. Así se reduce de 18 a 9 variables. OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_g y A_u del grupo puntual C_i .

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_{2v}

Operaciones: E, C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma'_v(yz)$,

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
```

```
test1 HF/6-31G(d) opt formaldehyde
```

```
0 1
```

```
C1
```

```
O2 1 r2
```

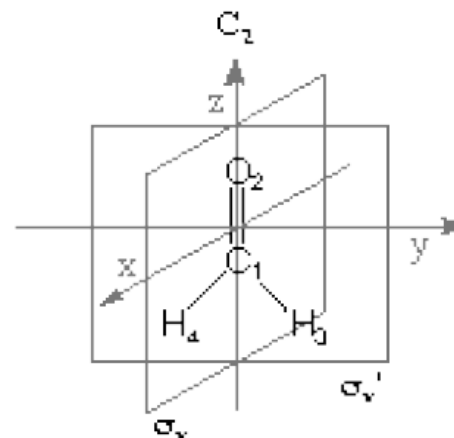
```
H3 1 r3 2 a3
```

```
H4 1 r3 2 a3 3 180.0
```

```
r2=1.18435117
```

```
r3=1.09162067
```

```
a3=122.159223
```



La simetría del sistema se traduce en la matriz Z utilizando las mismas variables para los átomos H3 and H4 y restringiendo estos a un plano.

De este modo se reduce el número de variables de 6 a 3. OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles (A_1 , A_2 , B_1 , y B_2) del grupo puntual C_{2v} .

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_{2h}

Operaciones: E, C_2 , i, σ_h

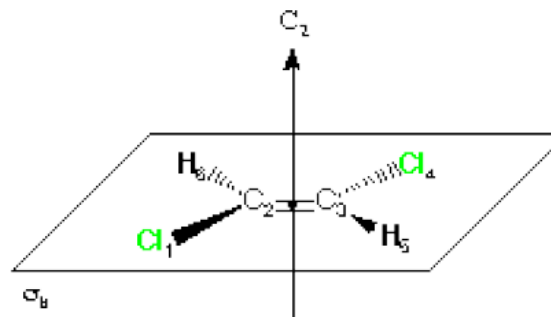
```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

test1 HF/6-31G(d) opt trans-1,2-dichloroet

0 1

Cl1
C2 1 r2
C3 2 r3 1 a3
Cl4 3 r2 2 a3 1 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 0.0
H6 2 r5 3 a5 4 0.0

r2=1.729226
r3=1.310646
r5=1.070566
a3=121.7652
a5=123.8226
```



La simetría del sistema se traduce en la matriz Z utilizando las mismas variables para designar las distancias de C-Cl y C-H y los ángulo de enlace C-C-H. Todos los átomos están restringidos al plano σ_h .

De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5. OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles (A_g , B_g , A_u , y B_u) del grupo puntual C_{2h} .

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo D_{2h}

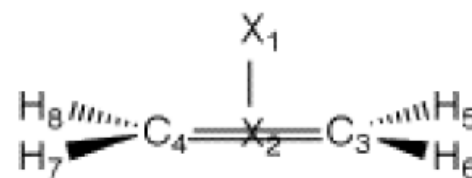
Operaciones: E, C_2 , C'_2 , i, σ_h , $2\sigma_v$.

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
```

```
RHF/6-31G(d) opt min ethylene D2h sym.
```

```
0 1
X1
X2 1 1.0
C3 2 r3 1 90.0
C4 2 r3 1 90.0 3 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 -90.0
H6 3 r5 2 a5 1 90.0
H7 4 r5 2 a5 1 -90.0
H8 4 r5 2 a5 1 90.0
```

```
r3=0.65846705
r5=1.07598871
a5=121.81387521
```



La simetría del sistema se traduce en la matriz Z utilizando las mismas variables para los átomos de hidrógeno H5-H8 y construyendo los átomos al mismo plano, utilizando los pseudoátomos X1 y X2.

De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5.

OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_g , A_u , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} del grupo puntual D_{2h} .

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo D_{5h}

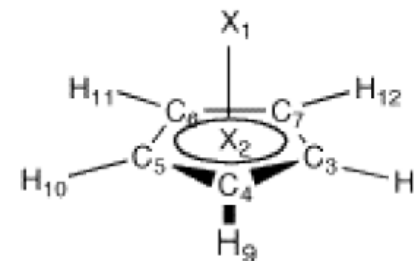
Operaciones: E, C_5 , C_2 , σ_h , $5\sigma_v$, S_5 .

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
```

```
RHF/6-31G(d) opt min cyclopentadienyl anion D5h
```

```
-1 1
X1
X2 1 1.0
C3 2 r3 1 90.0
C4 2 r3 1 90.0 3 +72.0
C5 2 r3 1 90.0 4 +72.0
C6 2 r3 1 90.0 5 +72.0
C7 2 r3 1 90.0 6 +72.0
H8 2 r8 1 90.0 7 +72.0
H9 2 r8 1 90.0 8 +72.0
H10 2 r8 1 90.0 9 +72.0
H11 2 r8 1 90.0 10 +72.0
H12 2 r8 1 90.0 11 +72.0
```

```
r3=1.19285213
r8=2.27287212
```



La simetría del sistema se traduce en la matriz Z utilizando las mismas variables para los átomos de carbono C3 a C7 e hidrógeno H8-H12 fijando sus ángulos de enlace a $360/5 = 72^\circ$, y construyendo los átomos al mismo plano, utilizando los pseudoátomos X1 y X2.

De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5. OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_1' , A_2' , E_1' , E_2' , A_1'' , A_2'' , E_1'' , E_2'' , del grupo puntual D_{5h} .

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Ciclopropano.

Construya la matriz Z y optimice la geometría del ciclopropano.

Utilice las coordenadas de la geometría inicial:

RCH = 1.072, RCX = 1.0, ACXC = 120 o 240 °.

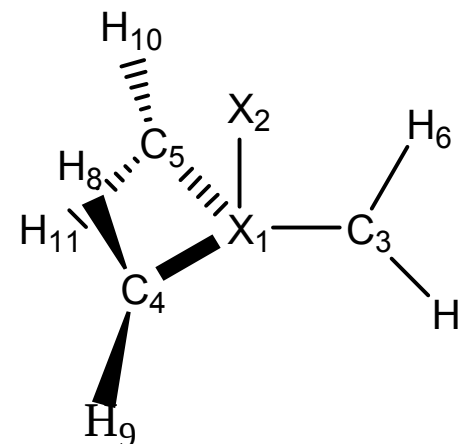
Repita al calculo con las opciones:

OPT = (Z-Matrix,tight)

OPT = (tight)

OPT

Recoja en una tabla: distancias y ángulos de enlace, energías y número de pasos en la búsqueda del mínimo.



Optimización de una geometría en Gaussian 03.

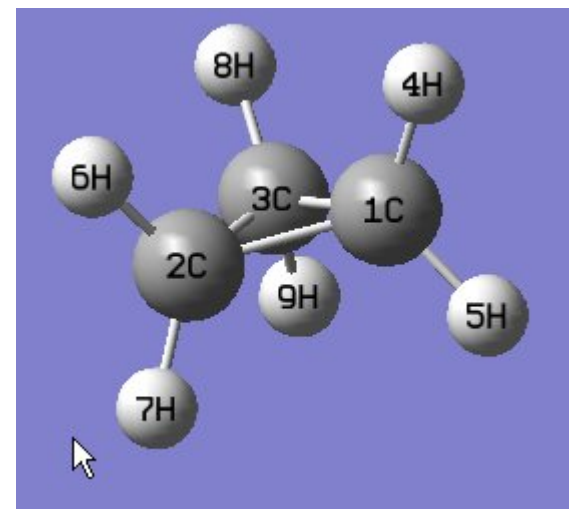
Ejercicio. Ciclopropano.

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
```

```
RHF/6-31G(d) opt min ciclopropano
```

```
0 1
X1
X2 1 1.0
C3 1 RXC 2 90.
C4 1 RXC 2 90. 3 120.
c5 1 RXC 2 90. 3 240.
H6 3 RCH 1 AXCH 2 0.
H7 3 RCH 1 AXCH 2 180.
H8 4 RCH 1 AXCH 2 0.
H9 4 RCH 1 AXCH 2 180.
H10 5 RCH 1 AXCH 2 0.
H11 5 RCH 1 AXCH 2 180.
```

```
RXC = 1.0
RCH = 1.072
AXCH=122.6
```

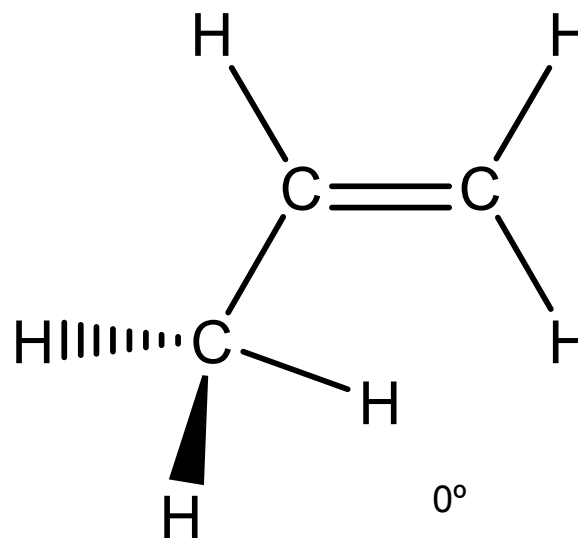
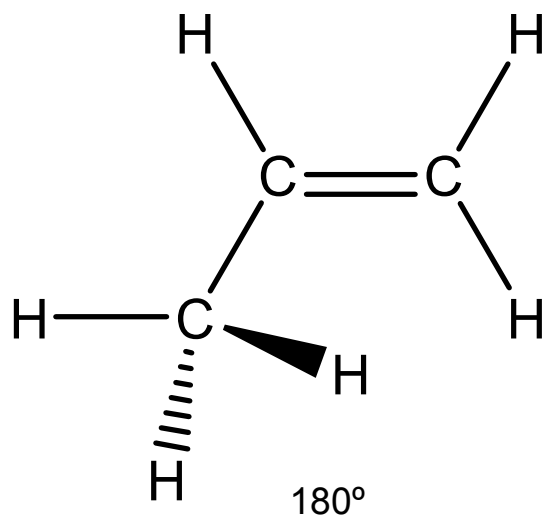


r_{CC}	r_{CH}	α_{HCH}	α_{CCC}	α_{CCH}	E a.u.	pasos
1.49739	1.07584	114.019	60	118.135	-117.05996	6

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformeros de propeno.

Calcule la energía relativa de los conformeros de propeno.



Foresman and Frisch Exercise 3.01.

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformer de propeno.

```
#T RHF/6-31G(d) F0pt Test
```

```
Propene CCCH=180 RHF/6-31G(d)  
Optimization
```

```
0 1  
C  
C 1 R2  
C 2 R3 1 A3  
H 1 R4 2 A4 3 0.  
H 1 R5 2 A5 3 180.  
H 2 R6 1 A6 4 180.  
H 3 R7 2 A7 1 180.  
H 3 R8 2 A8 1 D8  
H 3 R8 2 A8 1 -D8
```

Variables:

```
R2=1.34  
R3=1.52  
R4=1.079  
R5=1.081  
R6=1.080  
R7=1.089  
R8=1.091  
A3=120.01  
A4=120.02  
A5=120.03  
A6=120.04  
A7=109.469  
A8=109.471  
D8=60.0
```

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Test
```

```
Propene CCCH=0 RHF/6-31G(d)  
Optimization
```

```
0 1  
C  
C 1 R2  
C 2 R3 1 A3  
H 1 R4 2 A4 3 0.  
H 1 R5 2 A5 3 180.  
H 2 R6 1 A6 4 180.  
H 3 R7 2 A7 1 0.  
H 3 R8 2 A8 1 D8  
H 3 R8 2 A8 1 -D8
```

Variables:

```
R2=1.34  
R3=1.52  
R4=1.079  
R5=1.081  
R6=1.080  
R7=1.089  
R8=1.091  
A3=120.01  
A4=120.02  
A5=120.03  
A6=120.04  
A7=109.469  
A8=109.471  
D8=120.0
```

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformeros de propeno.

$\angle\text{C-C-C-H}$	Energía	Momento dipolar		
		X	Y	Total
0°	-117.0714712	-0.3054	-0.0032	0.3054
180°	-117.06 81776	0.3001	-0.0653	0.3072

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

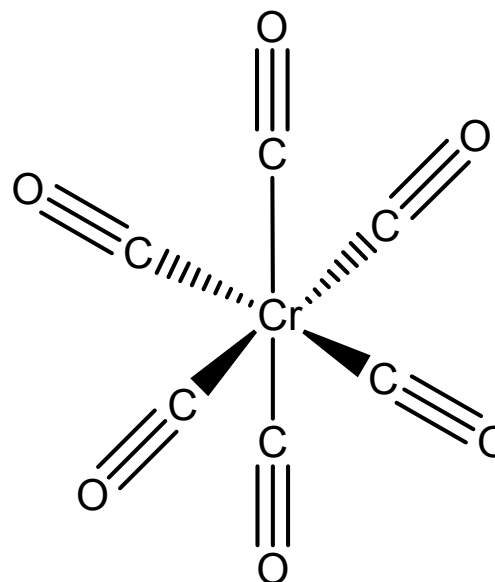
Optimice la estructura del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Utilizando las bases STO-3G, 6-31G.

En el cálculo use la opción **SCF=NoVarAcc**.

C-Cr = 1.94 Å

C-O = 1.14 Å



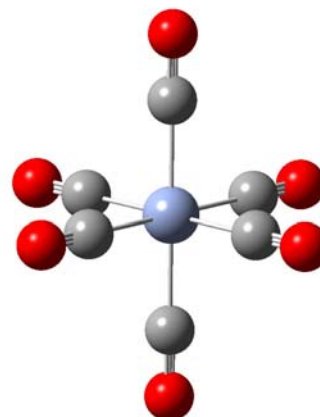
Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

```
# RHF/3-21G Opt Test SCF=NoVarAcc
```

```
Cr(CO)6 3-21G Optimization
```

```
0 1
Cr 0.00 0.00 0.00
C 1.93 0.00 0.00
C -1.93 0.00 0.00
C 0.00 1.93 0.00
C 0.00 -1.93 0.00
C 0.00 0.00 1.93
C 0.00 0.00 -1.93
O 3.07 0.00 0.00
O -3.07 0.00 0.00
O 0.00 3.07 0.00
O 0.00 -3.07 0.00
O 0.00 0.00 3.07
O 0.00 0.00 -3.07
```



Modelo	Energía	r(Cr-C)	r(C-O)	Tiempo
RHF/STO-3G	-1699.5930132	1,788	1,166	5 s
RHF/6-21G	-1719,14436045	1,9300	1,1400	9 s
RHF/6-31G	-1719.1464481	1,967	1,1368	46 s
Exp.		1,92	1,16	

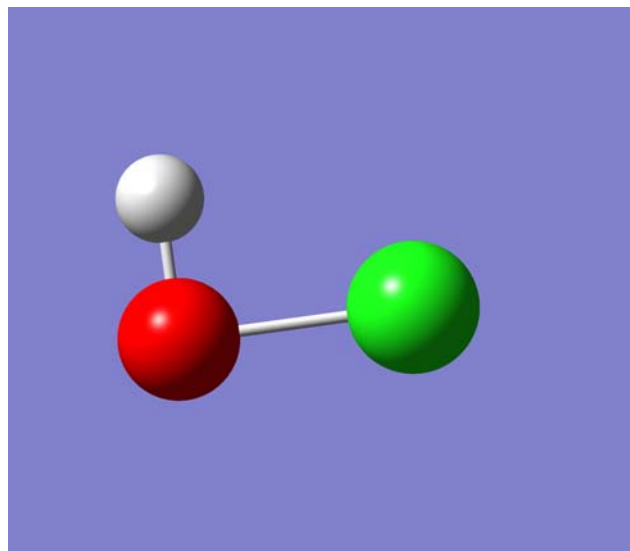
Optimización de una geometría en Gaussian 03.

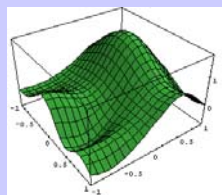
Ejercicio. HOCl. Optimización congelando variables

```
%chk= HOCl.chk  
# MP2/6-311G Test OPT
```

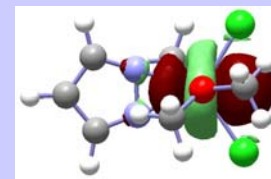
Prueba

```
0 1  
O1  
H2 1 R1  
Cl3 1 R2 2 A1  
variables:  
R1 0.96  
R2 1.6  
constants:  
A1 90.0
```





Método de Hartree-Fock.



Notación

Pople ha sugerido una notación compacta utilizada frecuentemente para describir el método teórico utilizado y la base empleada para representar la función de onda.

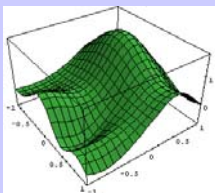
modelo/base//modelo/base

Modelo hace referencia al método utilizado (RHF, MP2, CCSD, B3LYP, etc.) para obtener la función de onda, y la base corresponde a la base utilizada en el cálculo. // separa los cálculos de mayor nivel (en general cálculo SP utilizados para obtener la energía de correlación) de los utilizados para optimizar la geometría.

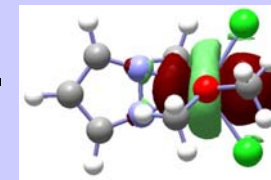
Por ejemplo,

MP2/6-311(2df,2pd)//RHF/6-31G(d,p)

La geometría de la molécula se optimizó con el método HF restringido empleando una base de Pople 6-31G(d,p). Después, la energía de correlación se calculó a nivel MP2 con una base extendida triple- ζ 6-311G(2df,2pd).



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

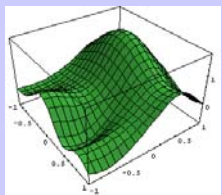


Una vez el cálculo ha convergido a un posible mínimo, además de tener gradiente nulo, la matriz de derivadas segundas de la energía tiene que tener todos sus valores propios positivos.

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

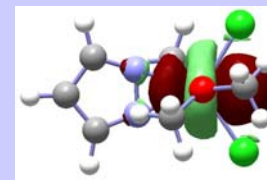
Los elementos de la matriz hessiana $\mathbf{H}$ son las segundas derivadas de la energía respecto de las coordenadas espaciales R_1 , R_2 , etc.

Si se cumplen los dos requisitos podrá asegurarse que se trata de un mínimo de energía de la hipersuperficie de potencial. De lo que nunca se podrá estar seguro es de que éste sea el único mínimo de la superficie o el mínimo absoluto. Para ello debe realizarse un análisis exhaustivo de la superficie de potencial usando una buena dosis de intuición química para analizar todas las posibles estructuras susceptibles de ser mínimos de energía.



Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.



$$f(x, y) = x^2 + y^2$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 2y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x \\ 2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

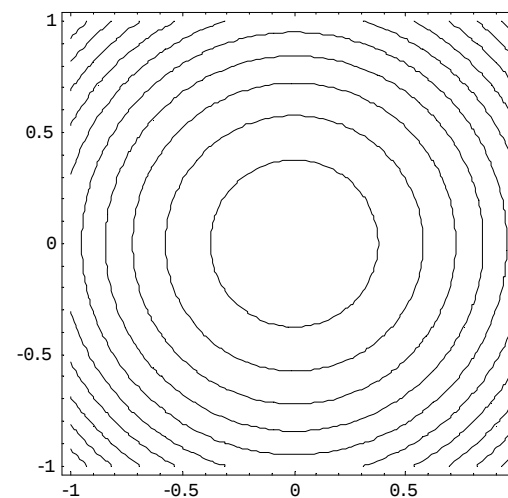
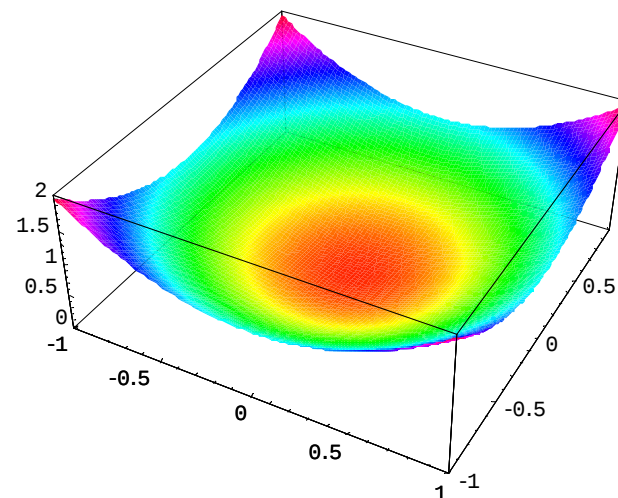
PUNTO ESTACIONARIO

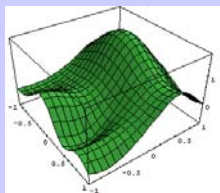


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Valores propios (autovalores) : 2,2

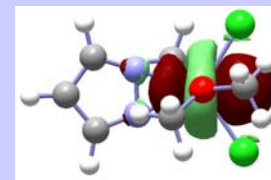
Todos los valores propios de la matriz Hessiana son positivos tenemos un **mínimo** en el punto (0,0)





Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.



$$f(x, y) = -x^2 - y^2$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2x \\ -2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

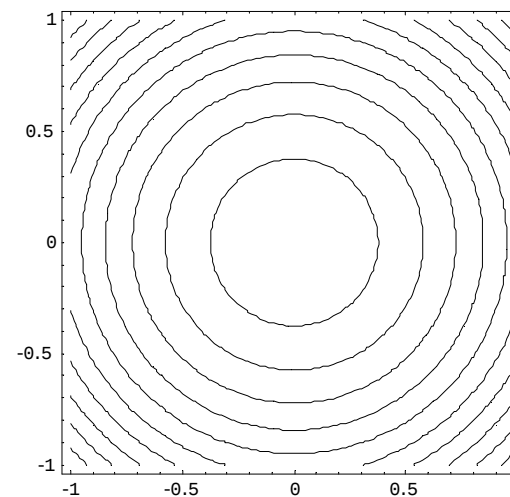
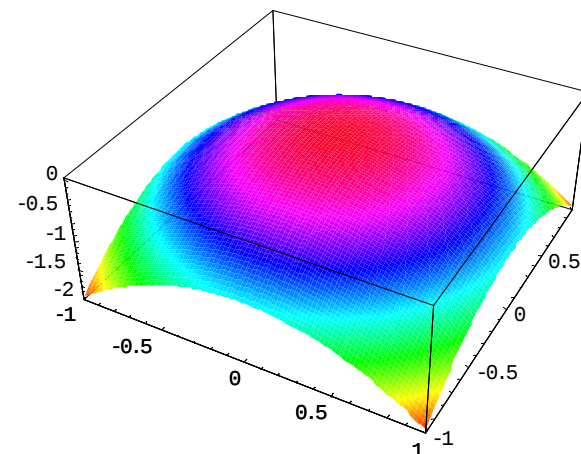
PUNTO ESTACIONARIO

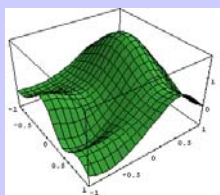


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

Valores propios (autovalores) : **-2, -2**

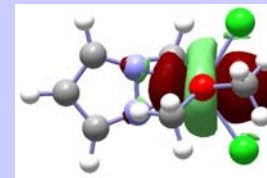
Todos los valores propios de la matriz Hessiana son negativos tenemos un **máximo** en el punto (0,0)





Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.



$$f(x, y) = x^2 - y^2$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \\ \frac{\partial f}{\partial y} = -2y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x \\ -2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

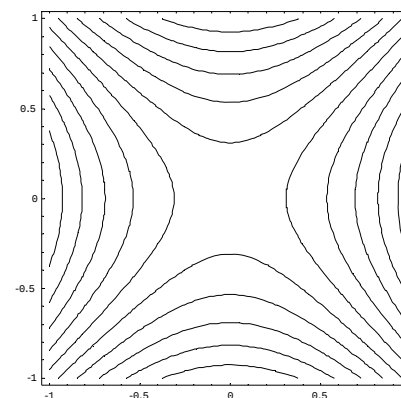
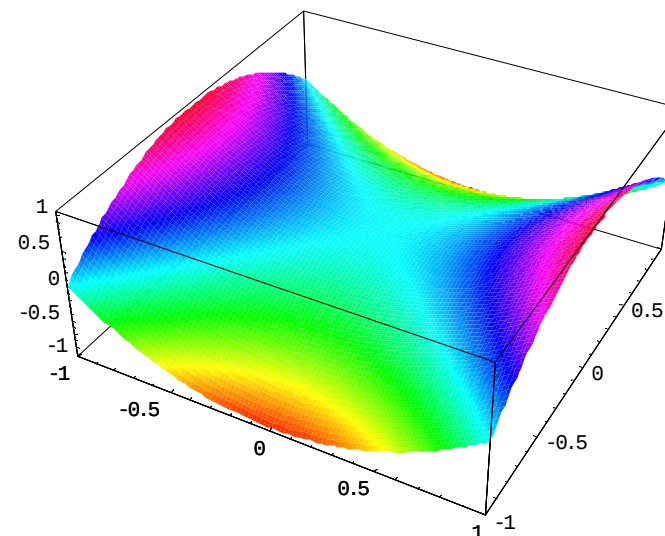
PUNTO ESTACIONARIO

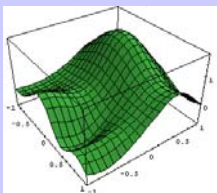


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

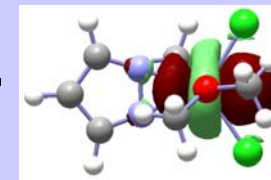
Valores propios (autovalores) : **-2, 2**

Si un valor propio de la matriz Hessiana es negativo pero el resto de los valores propios son positivos tenemos un **punto de silla** (minimax de primer orden)





Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

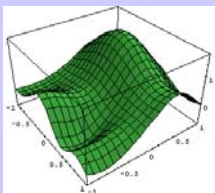


Para pequeños desplazamientos de una molécula alrededor de un mínimo la energía potencial puede expresarse mediante un desarrollo de Taylor hasta segundo orden:

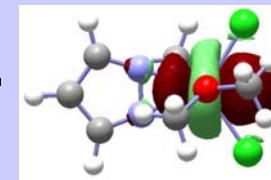
$$U = U_e + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j$$

donde el subíndice e se refiere al mínimo o posición de equilibrio que se hace coincidir con el origen de coordenadas. Dado que el punto de equilibrio es un punto estacionario, el término en derivadas primeras es nulo.

$$\begin{aligned} U &= U_e + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j \\ &= U_e + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j \end{aligned}$$



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



La diagonalización de la matriz de derivadas segundas permite, además, un análisis teórico del espectro de vibración de una molécula. Para ello el hessiano debe obtenerse usando *coordenadas cartesianas ponderadas por la masa* que se definen por

$$\xi_i = x_i \sqrt{m_i}$$

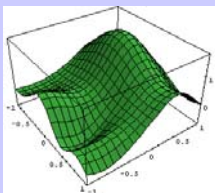
donde x_i se refiere a una coordenada cartesiana (x,y,z) del átomo i y m_i a su masa.

Las columnas de la matriz unitaria que diagonaliza el hessiano en coordenadas cartesianas ponderadas indican las componentes de los **vectores propios, q_i** , que se denominan **modos normales** de vibración mientras que los correspondientes **valores propios, k_i** , son las **constantes de fuerza de cada modo normal**. La expresión de la energía en términos de modos normales se reduce a

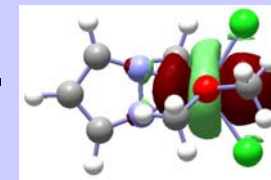
$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)_e q_i^2$$

Así, en las proximidades del mínimo, las vibraciones de la molécula se pueden aproximar mediante osciladores armónicos, las frecuencias de los modos normales de vibración vienen dadas por

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



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

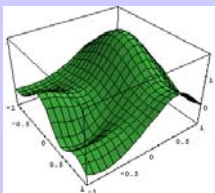


También se puede llegar a demostrar que el operador de energía cinética expresado matricialmente en función de los modos normales adopta una forma diagonal. Así, el uso de los modos normales permite, en una aproximación armónica, tratar la vibración global de una molécula como un conjunto de osciladores armónicos independientes.

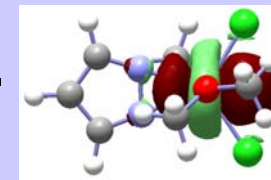
Los frecuencias de vibración y los niveles de energía de las vibraciones vienen dados por:

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

$$E_{\nu_i} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_i$$



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

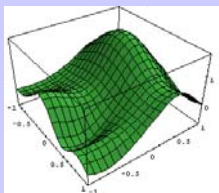


$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

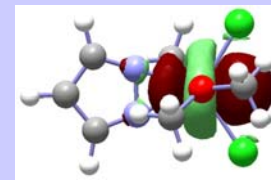
Los elementos de la matriz hessiana **H** son las segundas derivadas de la energía respecto de las coordenadas espaciales R_1, R_2 , etc.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

Si las coordenadas utilizadas para evaluar la matriz hessiana son las coordenadas normales (asociadas a los modos normales de vibración) $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$, la matriz es diagonal.



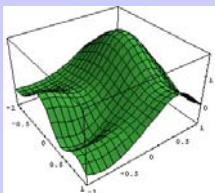
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



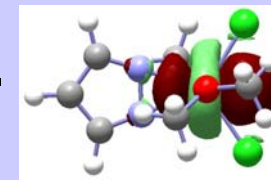
Escalado de las frecuencias vibracionales.

En muchos casos se observa una diferencia sistemática entre los valores experimentales y los valores calculados. Una fuente de discrepancia es que el espectro se midió en disolución, mientras que el cálculo corresponde describe una molécula gaseosa. Sin embargo, se observan diferencias sistemáticas que dependen del método y de la base, que pueden corregirse con el uso de un factor de escala (Radom et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502, ...).

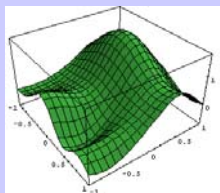
Aunque los métodos semiempíricos como AM1 y PM3, aun escalados, presentan diferencias con las experimentales considerables, se obtienen buenos resultados con métodos como QCISD o DFT híbridos (B3YLP,...).



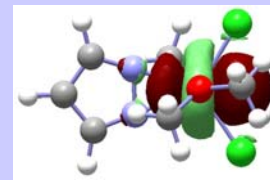
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



Método	Factor de escala	Rms (cm ⁻¹)	ZPE
AM1	0.9532	126	
PM3	0.9761	159	
HF/6-31G(d)	0.8953	50	0.9135
HF/6-31G(d,P)	0.8992	53	
MP2(FC)/6-31G(d)	0.9434	61	0.9676
MP2(Full)/6-31G(d)	0.9427	61	0.9646
QCISD(FC)/6-31G(d)	0.9537	37	
BLYP/6-31G(d)	0.9945	45	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9614	34	0.9804



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



H₂O

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '	
A ₁	1	1	1	1	T _z
A ₂	1	1	-1	-1	R _z
B ₁	1	-1	1	-1	T _x ^R _y
B ₂	1	-1	-1	1	T _y ^R _x
Γ(R)	9	-1	1	3	

$$n^i = \frac{1}{h} \sum n_e \Gamma(R) \chi(R)$$

$$n(A_1) = 1/4(1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 1 \times (1) + 1 \times 1 \times (3)) = 1/4(9 - 1 + 1 + 3) = 3$$

$$n(A_2) = 1/4(1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 1 \times (1) + 1 \times 3 \times (-1)) = 1/4(9 - 1 - 1 - 3) = 1$$

$$n(B_1) = 1/4(1 \times 1 \times 9 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 1 \times (1) + 1 \times 3 \times (-1)) = 1/4(9 + 1 + 1 - 3) = 2$$

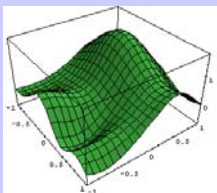
$$n(B_2) = 1/4(1 \times 9 \times 1 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 3 \times 1) = 1/4(9 + 1 - 1 + 3) = 3$$

$$\Gamma(R) = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

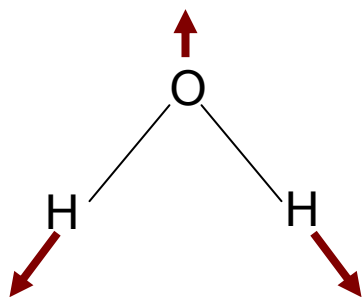
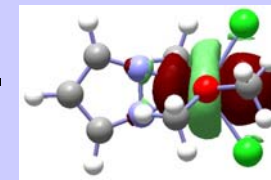
$$\text{Modos traslacionales: } A_1 + B_1 + B_2$$

$$\text{Modos rotacionales: } A_2 + B_1 + B_2$$

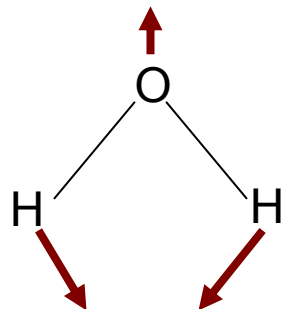
$$\text{Modos vibracionales: } 2A_1 + B_2$$



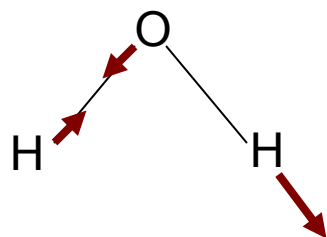
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



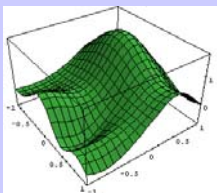
E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	1	1	1	A_1



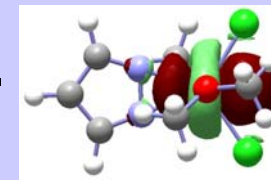
E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	1	1	1	A_1



E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	-1	-1	1	B_2



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



```
#T RHF/6-311G(d,p) Opt=tight Freq Test
```

```
H2O Opt RHF/6-311G(d,p)
```

```
0 1
```

```
0
```

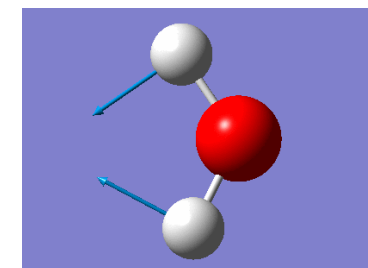
```
H 1 0.957
```

```
H 1 0.957 2 104.5
```

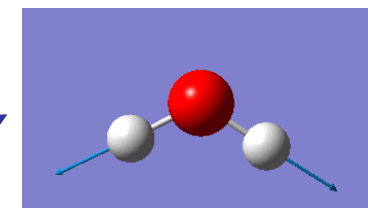
Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1	2	3
	A ₁	A ₁	B ₂
Frequencies --	1429.5321	3499.3303	3597.6429
Red. masses --	1.0942	1.0347	1.0965
Frc consts --	1.3174	7.4648	8.3620
IR Inten --	290.2677	148.1783	714.7964

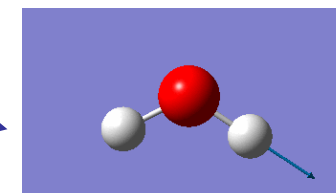
A₁

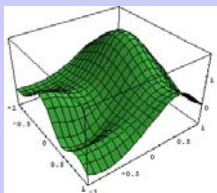


A₁

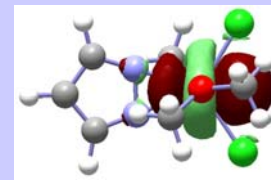


B₂





Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

```
# RHF/6-31G(D) Opt=tight Freq Test
```

```
Calculo freq formaldehido
```

```
0,1
```

```
C
```

```
O 1 R1
```

```
H 1 R2 2 A2
```

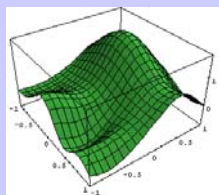
```
H 1 R2 2 A2 3 D3
```

```
R1=1.18429
```

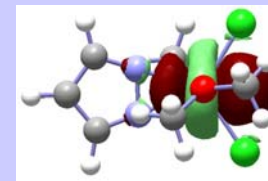
```
R2=1.09169
```

```
A2=122.13658
```

```
D3=180.0
```



Espectros de vibración. Gaussian 03.



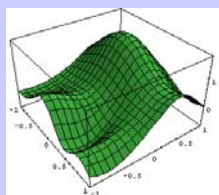
Formaldehido.

Harmonic frequencies (cm^{-1}), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities ($\text{\AA}^4/\text{AMU}$), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants ($\text{mDyne/\AA}$), and normal coordinates:

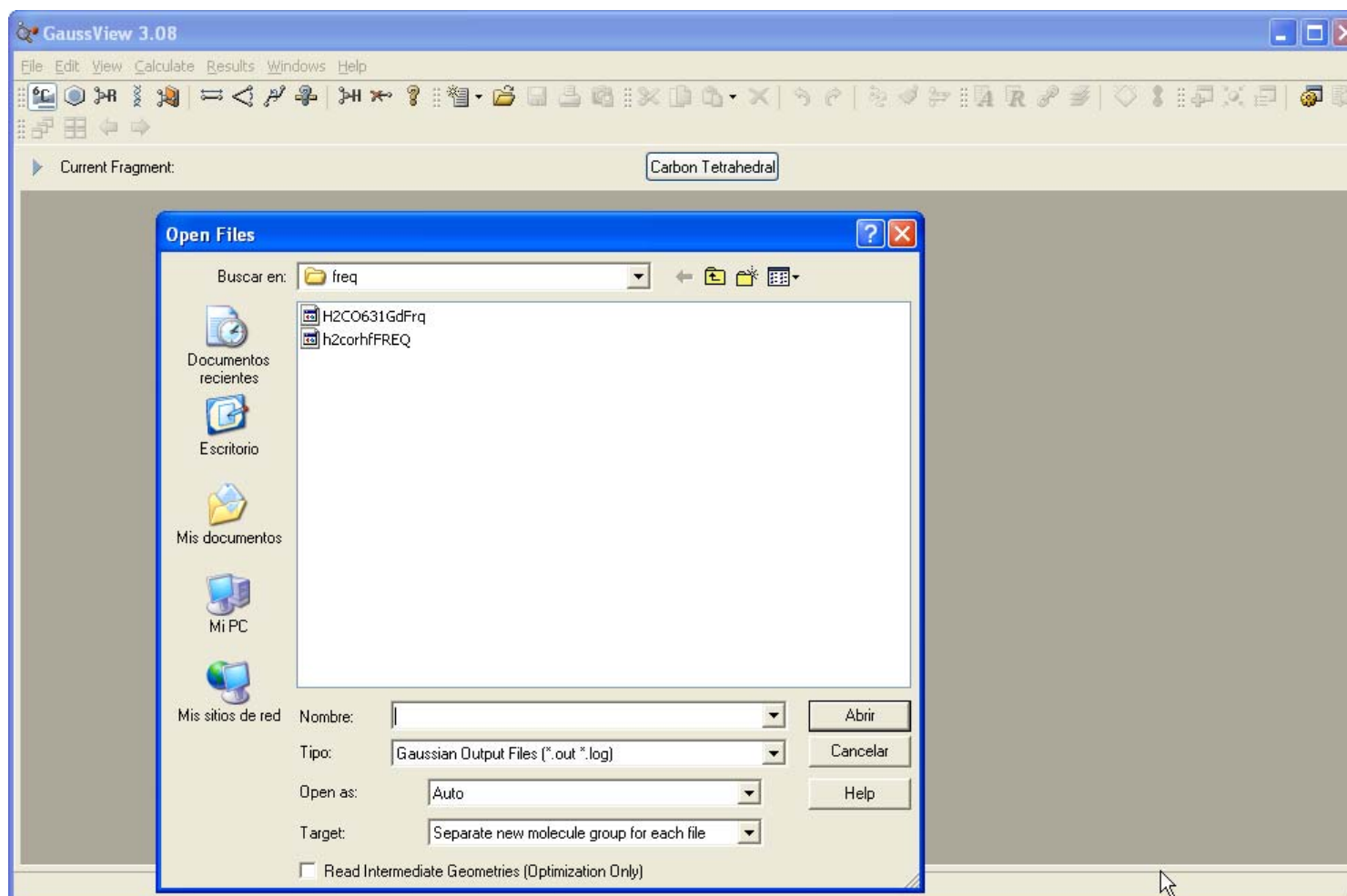
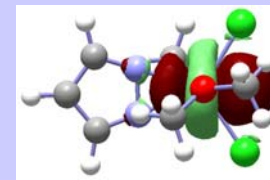
1				2				3			
B1				B2				A1			
Frequencies	--	1335.9612		1383.2526				1679.6665			
Red. masses	--	1.3690		1.3442				1.1042			
Frc consts	--	1.4396		1.5153				1.8355			
IR Inten	--	0.3672		23.1530				8.6622			
Raman Activ	--	0.7656		4.5093				12.8726			
Depolar (P)	--	0.7500		0.7500				0.5902			
Depolar (U)	--	0.8571		0.8571				0.7423			
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	
2	8	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.08	
3	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	-0.65	0.00	-0.35	-0.61	
4	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	0.65	0.00	0.35	-0.61	
4				5				6			
A1				A1				B2			
Frequencies	--	2027.7761		3160.0997				3231.7826			
Red. masses	--	7.2364		1.0491				1.1206			
Frc consts	--	17.5313		6.1724				6.8956			
IR Inten	--	150.1391		49.7206				135.9364			
Raman Activ	--	8.0990		137.6224				58.3144			
Depolar (P)	--	0.3278		0.1828				0.7500			
Depolar (U)	--	0.4938		0.3090				0.8571			
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10	0.00	
2	8	0.00	0.00	-0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3	1	0.00	-0.46	-0.19	0.00	0.61	-0.35	0.00	-0.60	0.37	
4	1	0.00	0.46	-0.19	0.00	-0.61	-0.35	0.00	-0.60	-0.3	

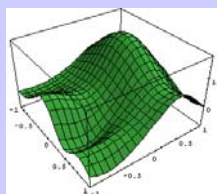
← simetría del modo normal
← frecuencia (cm^{-1}) –!escalar!–

← coordenadas desplazamiento
de los modos normales

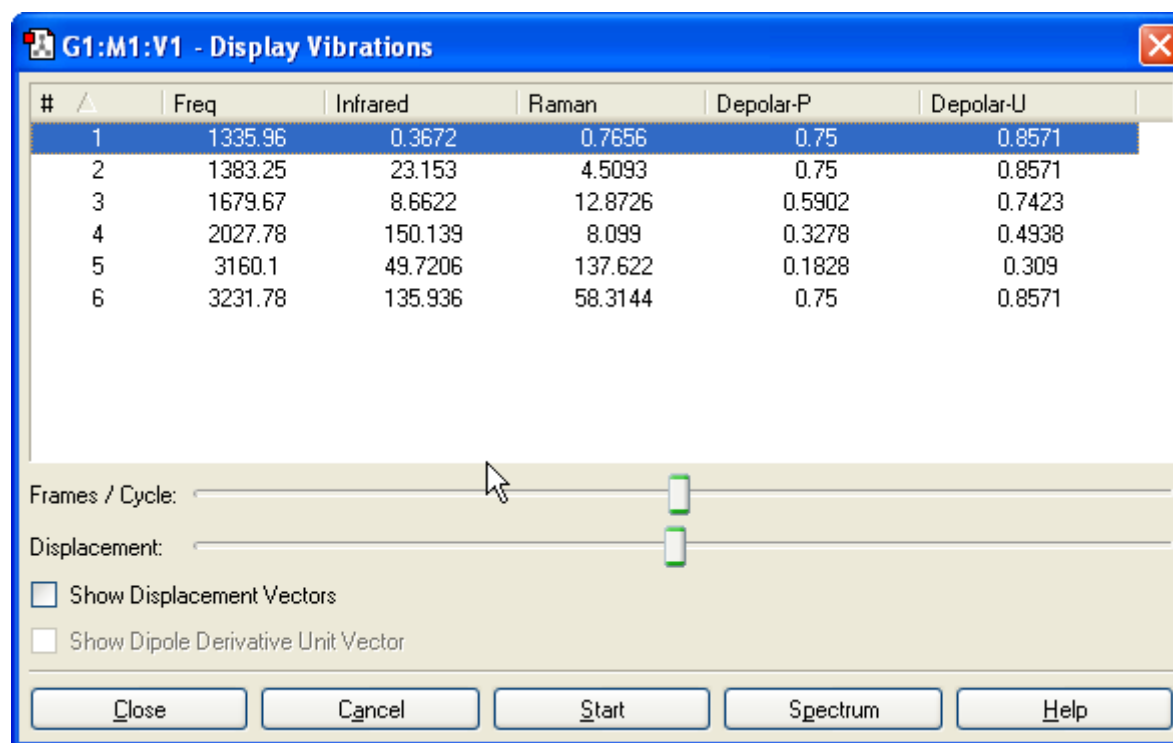
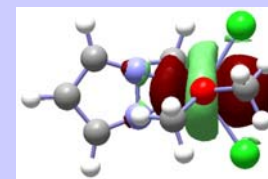


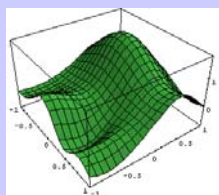
Espectros de vibración. Gaussian 03.



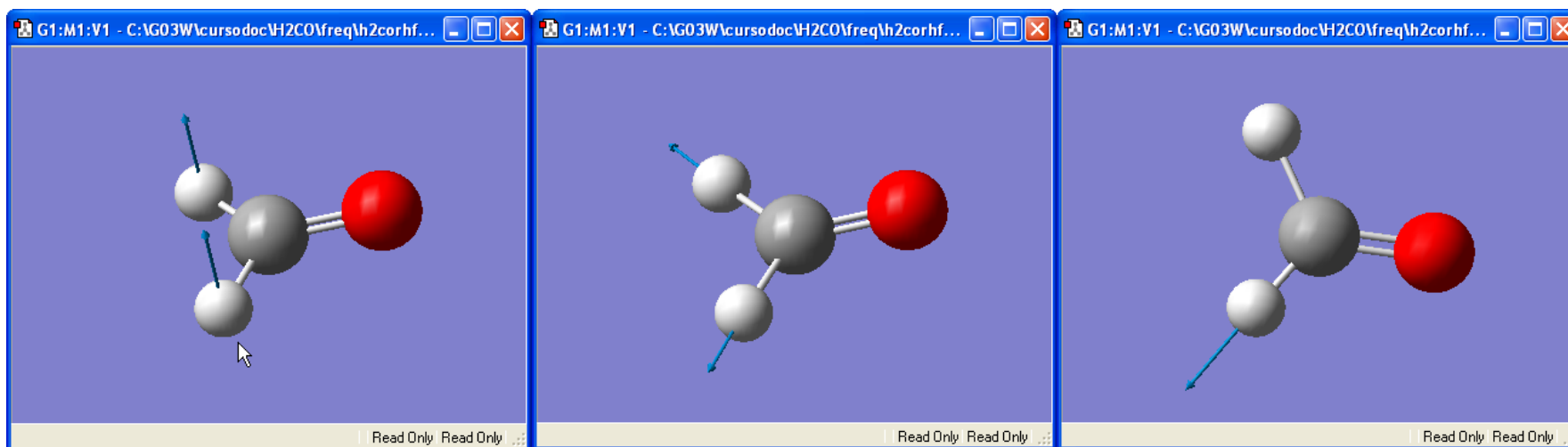
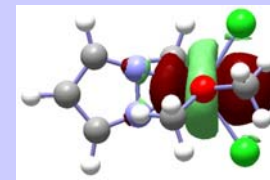


Espectros de vibración. Gaussian 03.





Espectros de vibración. Gaussian 03.



B1
1335.9612

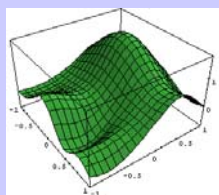
Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00
3	1	-0.70	0.00	0.00
4	1	-0.70	0.00	0.00

A1
3160.0997

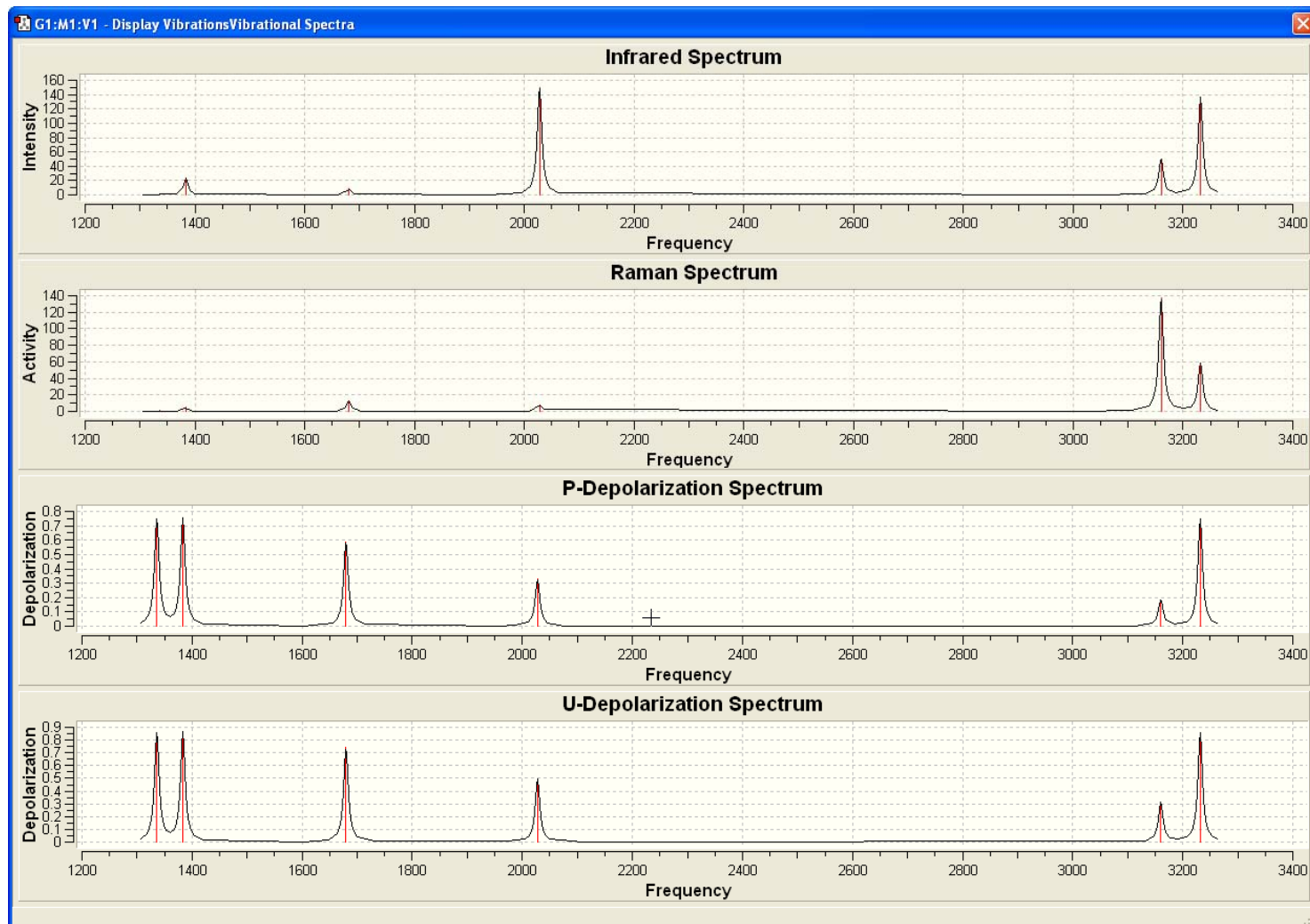
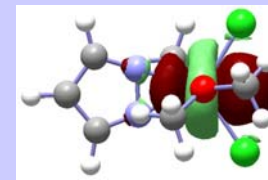
Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.06
2	8	0.00	0.00	0.00
3	1	0.00	0.61	-0.35
4	1	0.00	-0.61	-0.35

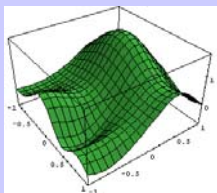
B2
3231.7826

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.00	0.10	0.00
2	8	0.00	0.00	0.00
3	1	0.00	-0.60	0.37
4	1	0.00	-0.60	-0.3

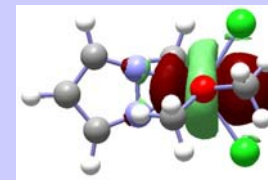


Espectros de vibración. Gaussian 03.





Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491

...

Zero-point correction=

0.029203 (Hartree/Particle)

Sum of electronic and zero-point Energies=

-113.837128

Sum of electronic and thermal Energies=

-113.834275

Sum of electronic and thermal Enthalpies=

-113.833331

Sum of electronic and thermal Free Energies=

-113.858086

...

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	20.115	6.255	52.100
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	36.130
Rotational	0.889	2.981	15.920
Vibrational	18.338	0.294	0.049
	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.161176D-03	-3.792700	-8.733016
Total V=0	0.436132D+10	9.639618	22.196040
Vib (Bot)	0.370745D-13	-13.430925	-30.925848
Vib (V=0)	0.100321D+01	0.001393	0.003208
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.646199D+07	6.810366	15.681448
Rotational	0.672757D+03	2.827858	6.51

Calcula la energía de punto cero y valores termodinámicos utilizando la termodinámica estadística.

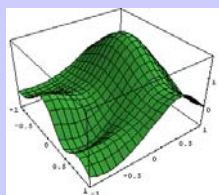
$E_0 = E_{el} + E_{ZPE}$ energía a 0 K, incluye energía punto cero vibracional.

$E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_t \rightarrow E(298K)$

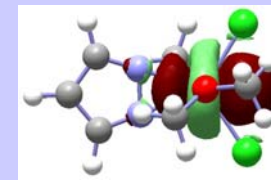
$H = E + PV = E + RT$ Asume gas ideal a 298 K.

$RT = 0.593 \text{ kcal/mol}$; $k_B T = 0.000944 \text{ Hartree}$

$G = H - TS$



Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491

...

Zero-point correction=

0.029203 (Hartree/Particle)

Sum of electronic and zero-point Energies= -113.837128

Sum of electronic and thermal Energies= -113.834275

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -113.833331

Sum of electronic and thermal Free Energies= -113.858086

...

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	20.115	6.255	52.100
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	36.130
Rotational	0.889	2.981	15.920
Vibrational	18.338	0.294	0.049

	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.161176D-03	-3.792700	-8.733016
Total V=0	0.436132D+10	9.639618	22.196040
Vib (Bot)	0.370745D-13	-13.430925	-30.925848
Vib (V=0)	0.100321D+01	0.001393	0.003208
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.646199D+07	6.810366	15.681448
Rotational	0.672757D+03	2.827858	6.51

Statistical Mechanics: The Partition Function Q

Q is the central quantity in statistical mechanics in the same way ψ is the central quantity in quantum mechanics. It represents the number of occupied states of a system at a given temperature.

Q can be decomposed into electronic, vibrational, rotational, and translational terms:

$Q = q_{el}q_{vib}q_{rot}q_{trans}$, q_{el} is the degeneracy of the electronic ground state

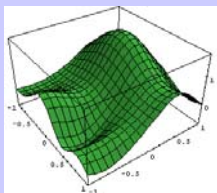
$$q_{vib} = \prod_i q(\nu_i) \quad q(\nu_i) = \sum_v \exp\left(-\frac{v h \nu_i}{kT}\right) \quad q_{trans} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{kT}{h}\right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2 I_A}{h}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B}{h}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C}{h}\right)^{1/2}$$

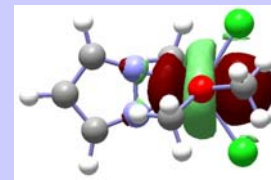
where I_A , I_B , I_C are moments of inertia, and σ is the symmetry number of the molecule

We will only use the total partition function from the Gaussian output

	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.148370D-12	-12.828655	-29.539070
Total V=0	0.929797D+08	7.968388	18.347891
Vib (Bot)	0.160352D-20	-20.794926	-47.882087
Vib (V=0)	0.100489D+01	0.002117	0.004875
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.252295D+07	6.401908	14.740939
Rotational	0.366744D+02	1.564362	3.602078



Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

```
# MP2/6-31G(D) Opt=tight Freq Test
```

```
Calculo freq formaldehido
```

```
0,1
```

```
C
```

```
O 1 R1
```

```
H 1 R2 2 A2
```

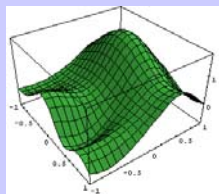
```
H 1 R2 2 A2 3 D3
```

```
R1=1.18429
```

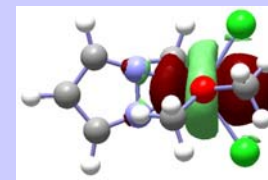
```
R2=1.09169
```

```
A2=122.13658
```

```
D3=180.0
```



Espectros de vibración. Gaussian 03.



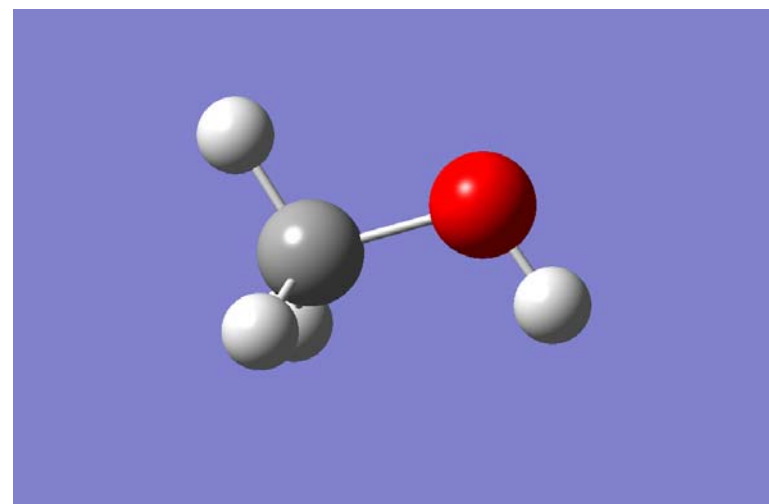
Ejercicio. Comprobar que la geometría corresponde a un mínimo. Determinar la simetría, actividad en IR de los distintos modos normales de vibración.

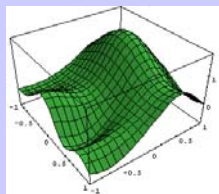
```
#P HF/6-31G(d) freq
```

```
HF/6-31G(d) freq methanol staggered
```

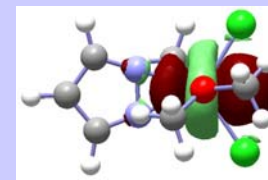
```
0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 180.0
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5
```

```
r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d5=118.773010
```





Espectros de vibración. Gaussian 03.



Ejercicio.

Compruebe si las siguientes estructuras corresponden a mínimos o estados de transición del $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$.

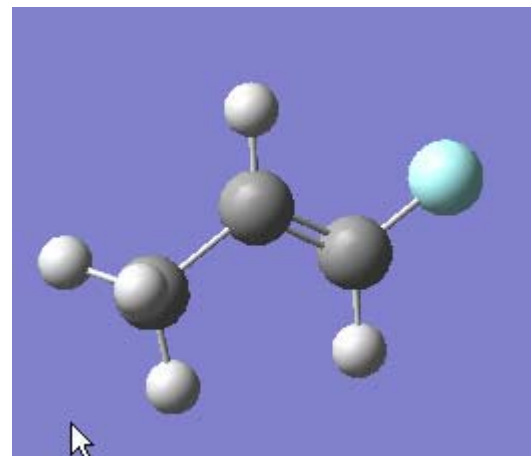
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

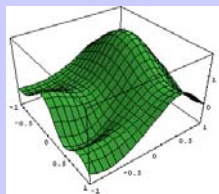
trans 1-fluoropropene HCCC=0 Optimization

```
0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,180.,0
C,3,R7,1,A7,2,0.,0
H,7,R8,3,A8,1,0.,0
F,7,R9,3,A9,1,180.,0
```

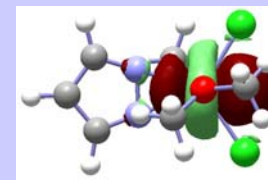
Variables:

```
R2=1.091
R3=1.52
R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00
A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04
```





Espectros de vibración. Gaussian 03.



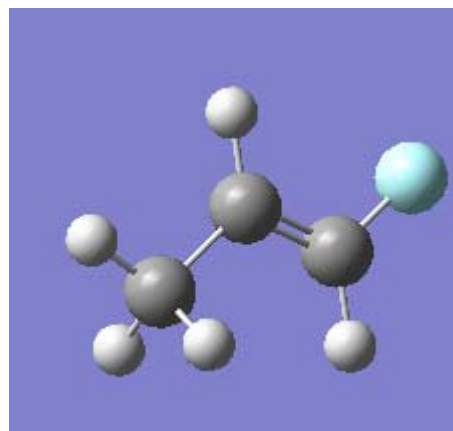
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

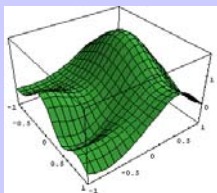
trans 1-fluoropropene HCCC=180 Optimization

```
0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,0.,0
C,3,R7,1,A7,2,180.,0
H,7,R8,3,A8,1,0.,0
F,7,R9,3,A9,1,180.,0
```

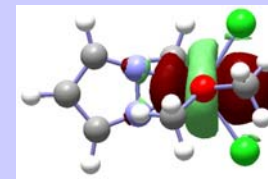
Variables:

```
R2=1.091
R3=1.52
R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00
A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04
```





Espectros de vibración. Gaussian 03.



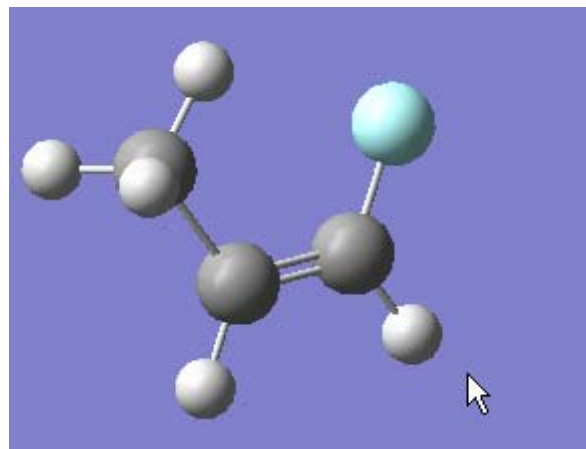
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

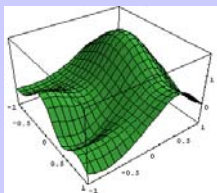
cis 1-fluoropropene HCCC=F Optimization

```
0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,180.,0
C,3,R7,1,A7,2,0.,0
H,7,R8,3,A8,1,180.,0
F,7,R9,3,A9,1,0.,0
```

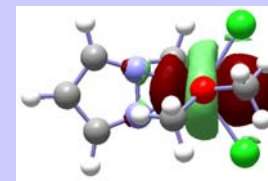
Variables:

```
R2=1.091
R3=1.52
R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00
A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04
```





Espectros de vibración. Gaussian 03.



#T RHF/6-31G(d) Opt(TS,CalcFC,NoEigenTest) Freq Test

Cis-Trans TS for 1-fluoropropene HCCC=0

```

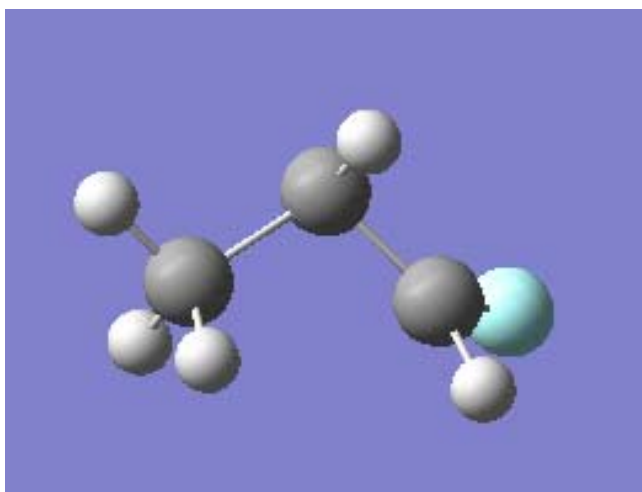
0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,3,R6,1,A6,2,D6,0
C,3,R7,1,A7,2,D7,0
H,7,R8,3,A8,1,D8,0
F,7,R9,3,A9,1,D9,0

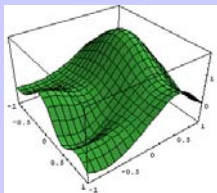
```

```

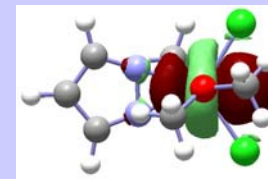
R2=1.088
R3=1.5656
R4=1.0860
R5=1.0937
R6=1.1073
R7=1.4493
R8=1.1296
R9=1.3048
A3=111.279
A4=107.095
A5=107.270
A6=103.996
A7=104.335
A8=130.867
A9=121.920
D4=117.328
D5=-127.909
D6=-175.990
D7=-73.017
D8=-54.190
D9=125.800

```





Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



#T **UMP4/6-311+G(d,p) Scan Test**

Barrido de la coordena CH

O 2

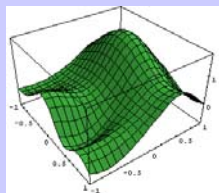
C

H 1 R

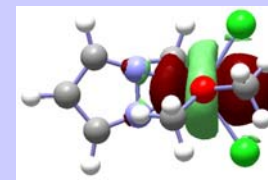
R 0.5 40 0.05



coordenada a explorar:
distancia inicial, Npuntos, Incremento



Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



...

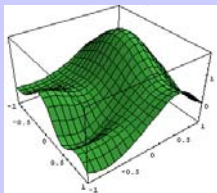
Scan completed.

Summary of the potential surface scan:

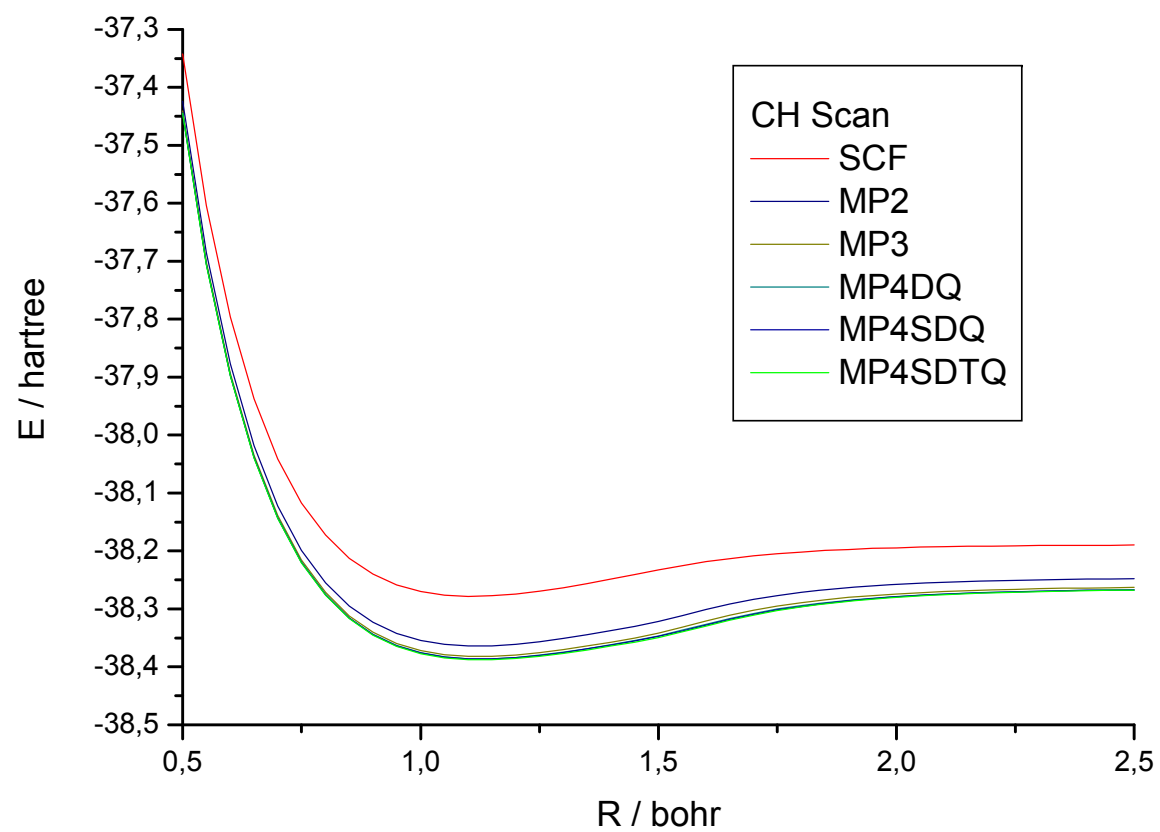
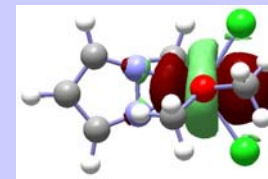
N	R	SCF	MP2	MP3	MP4DQ	MP4SDQ	MP4SDTQ
1	0.5000	-37.34221	-37.42380	-37.44031	-37.44386	-37.44414	-37.44508
2	0.5500	-37.60373	-37.68493	-37.70141	-37.70493	-37.70522	-37.70615
3	0.6000	-37.79579	-37.87682	-37.89331	-37.89682	-37.89710	-37.89804
4	0.6500	-37.93718	-38.01823	-38.03476	-38.03828	-38.03856	-38.03950
5	0.7000	-38.04119	-38.12243	-38.13905	-38.14257	-38.14285	-38.14380
6	0.7500	-38.11738	-38.19897	-38.21569	-38.21922	-38.21951	-38.22048
...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...
35	2.2000	-38.19141	-38.25134	-38.26704	-38.27114	-38.27155	-38.27224
36	2.2500	-38.19100	-38.25042	-38.26599	-38.27004	-38.27041	-38.27107
37	2.3000	-38.19068	-38.24966	-38.26512	-38.26913	-38.26946	-38.27011
38	2.3500	-38.19043	-38.24903	-38.26440	-38.26837	-38.26867	-38.26931
39	2.4000	-38.19023	-38.24850	-38.26380	-38.26774	-38.26802	-38.26864
40	2.4500	-38.19007	-38.24807	-38.26331	-38.26722	-38.26747	-38.26809
41	2.5000	-38.18994	-38.24771	-38.26289	-38.26678	-38.26702	-38.26763

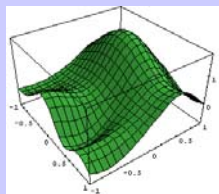
Test job not archived.

...

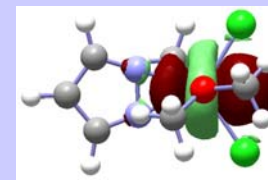


Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

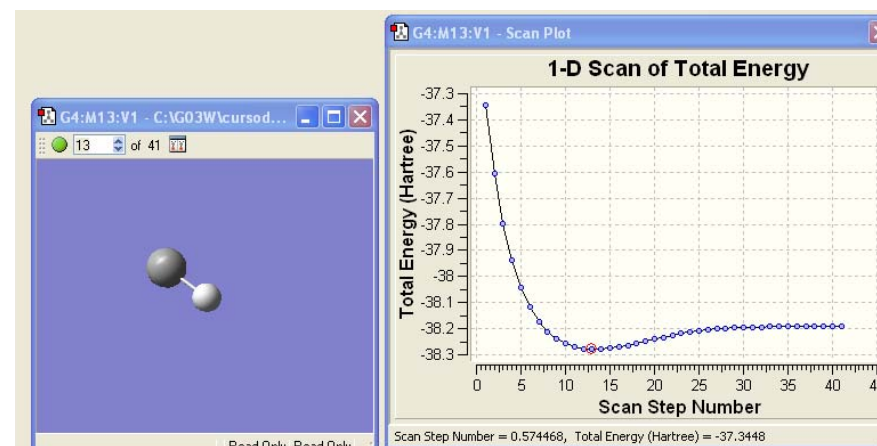
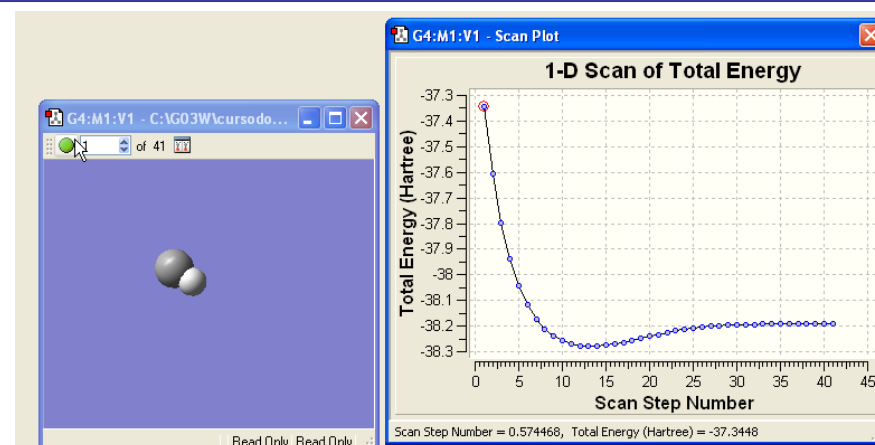
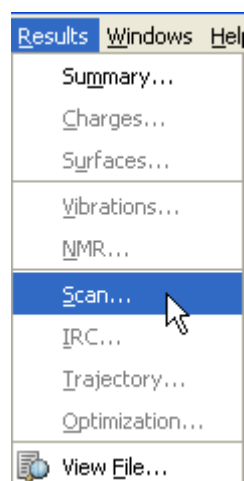


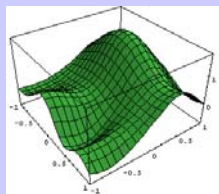


Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

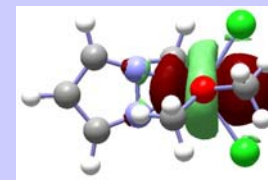


GaussView 3.0





Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



#T MP4/6-311+G(d,p) Scan Test

Barrido de la coordena angular

O 1

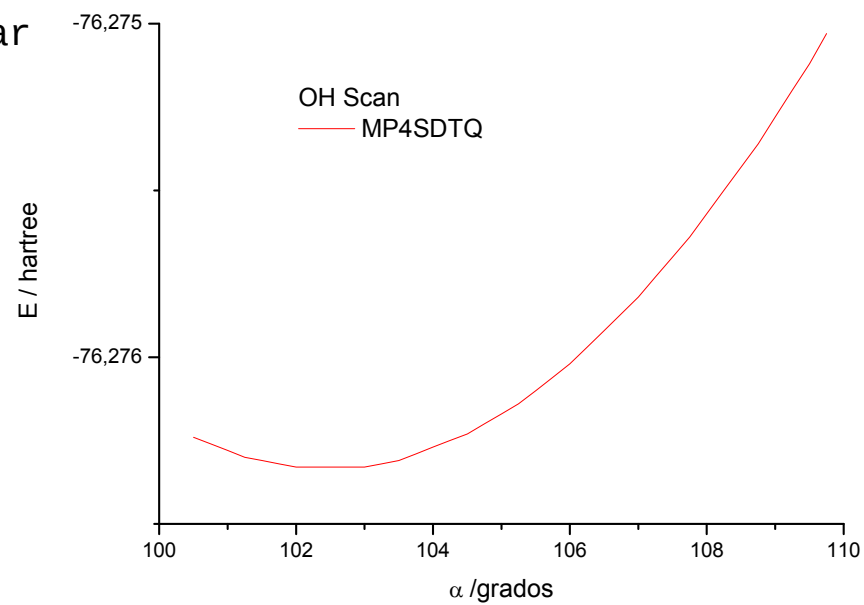
O

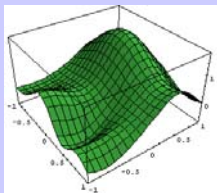
H 1 R

H 1 R 2 A

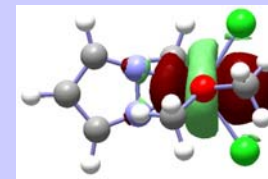
R 0.5

A 100.5 37 0.25





Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



#T MP4/6-311+G(d,p) Scan NoSymm Test

Barrido de las coordenadas R1 y R2

0 1

0

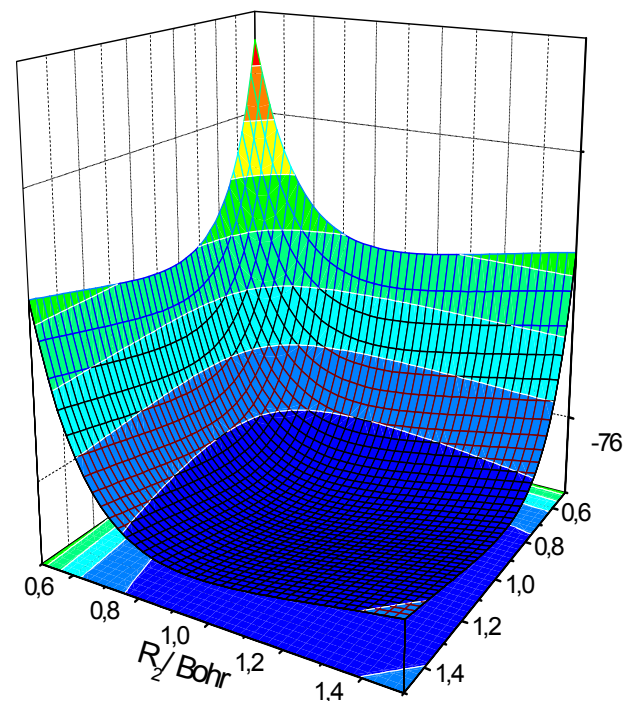
H 1 R1

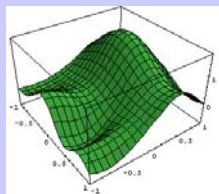
H 1 R2 2 A

R1 0.5 20 0.05

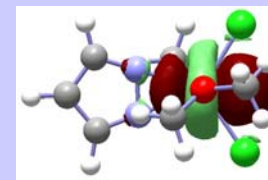
R2 0.5 20 0.05

A 102.7087





Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



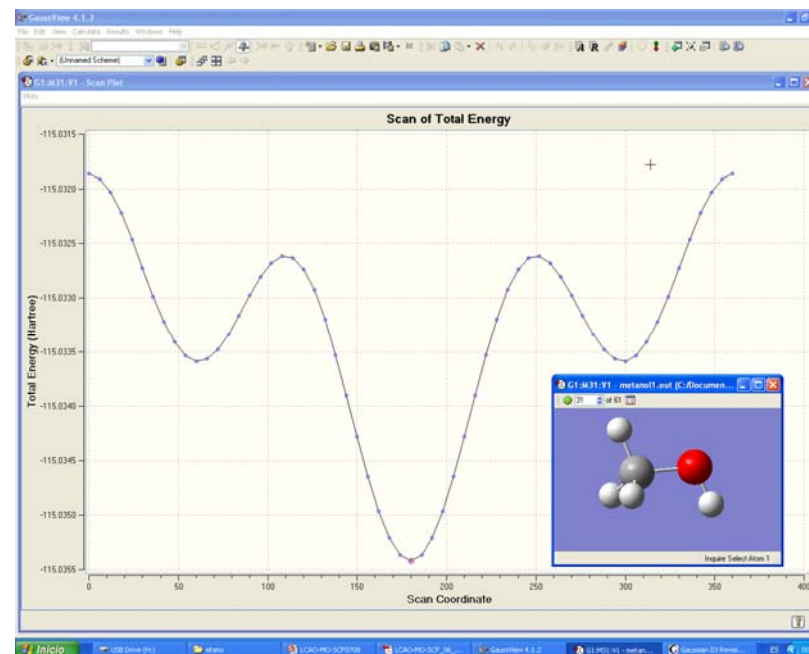
Ejercicio. Dibuje el potencial de torsión de la molécula de metanol, congelando todas las coordenadas excepto el ángulo de diedro H4-O-C-H1.

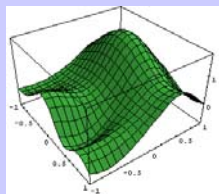
#T HF/6-31G(d) Scan NoSymm Test

HF/6-31G(d) dihidral angle scan

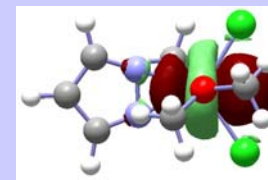
```
0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 d4
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5
```

```
r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d4 0.0 30 6.0
d5=118.773010
```





Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



Orbitales moleculares

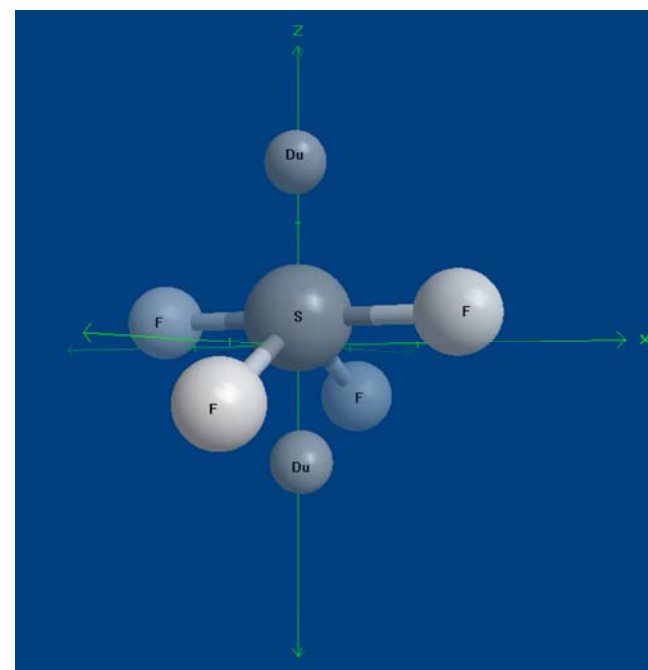
```
%chk = SF4.chk
# hf/6-31+g(d) OPT
```

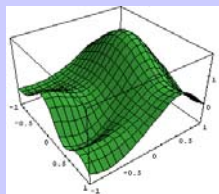
SF4

0 1

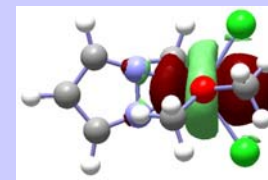
S	-0.00000000	0.00000000	0.22673077
F	1.31000000	-0.00000000	0.22673077
F	-1.31000000	-0.00000000	0.22673077
F	-0.00000000	1.13449328	-0.42826923
F	0.00000000	-1.13449328	-0.42826923
X	-0.00302959	-0.03837534	1.48337960
X	0.03315593	-0.01182181	-0.92310697

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$



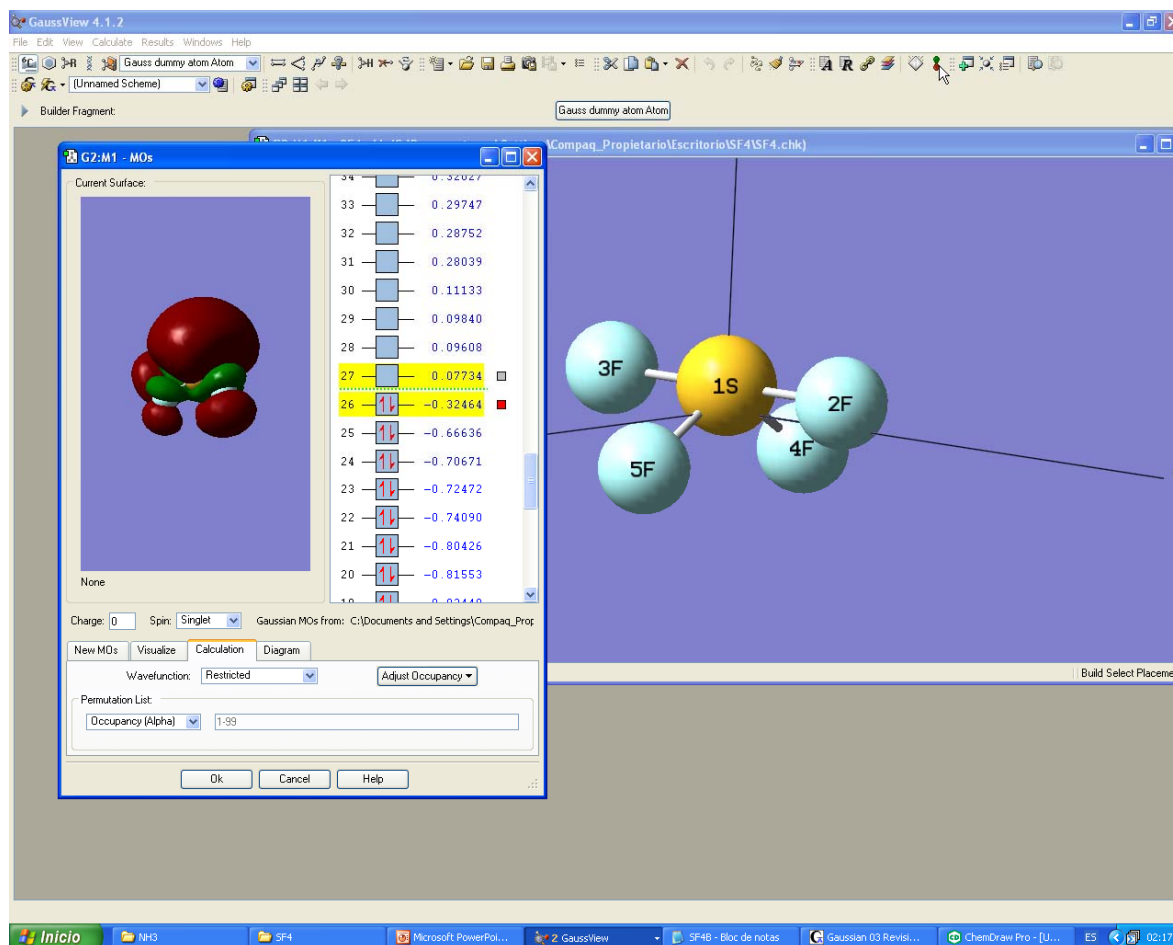


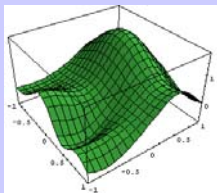
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



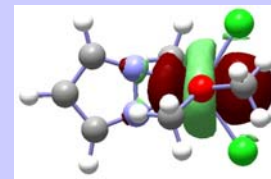
Orbitales moleculares

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$



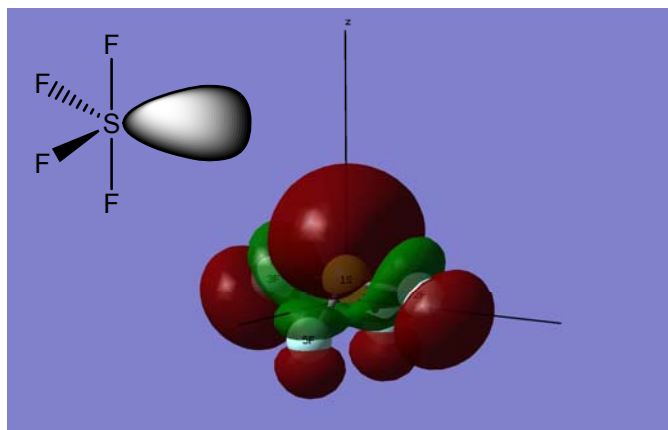


Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

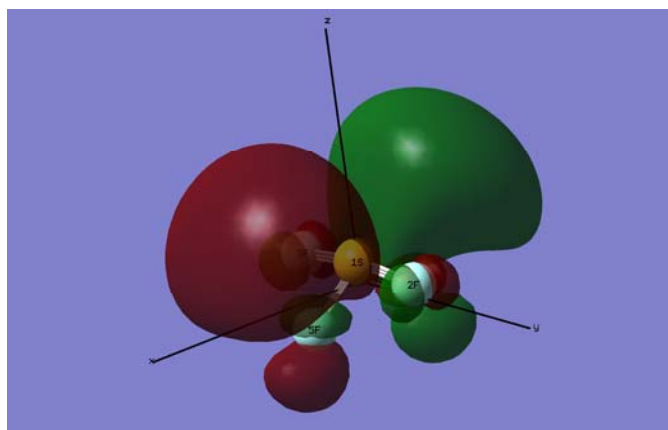


Orbitales moleculares

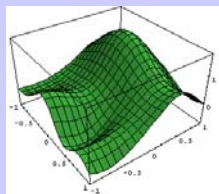
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu}$$



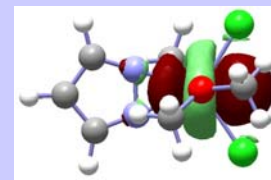
HOMO



LUMO

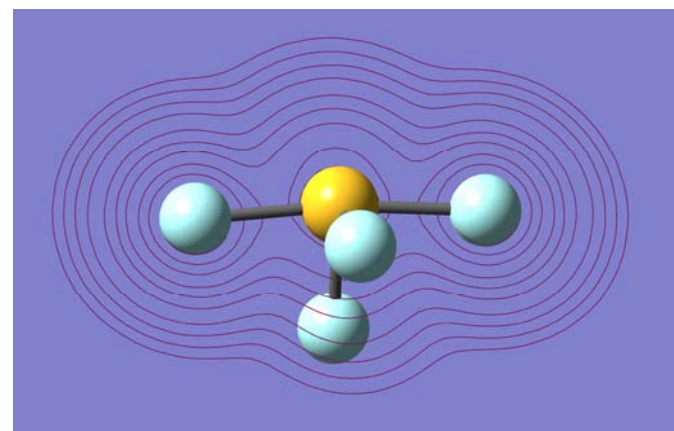
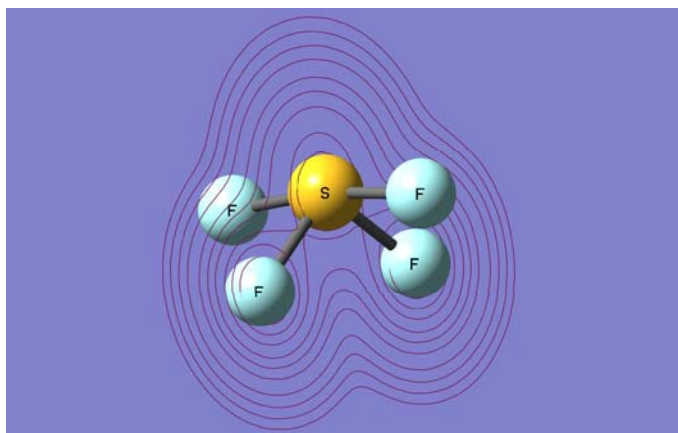
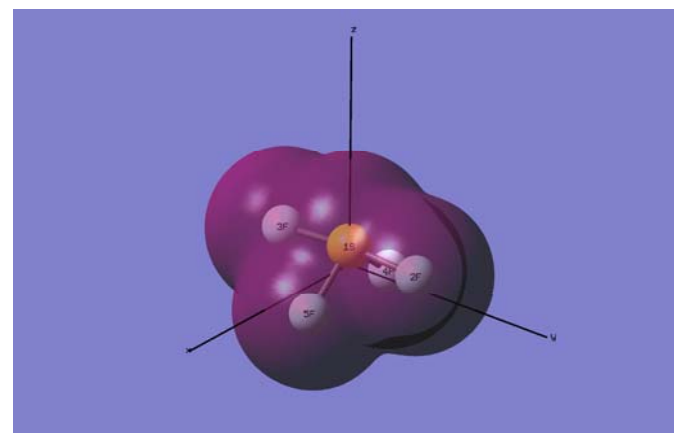


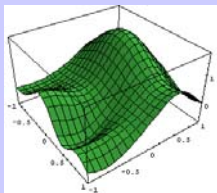
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



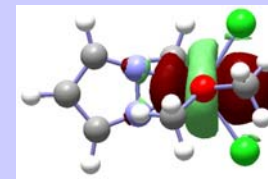
Densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m P_{\mu v} \cdot \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})$$





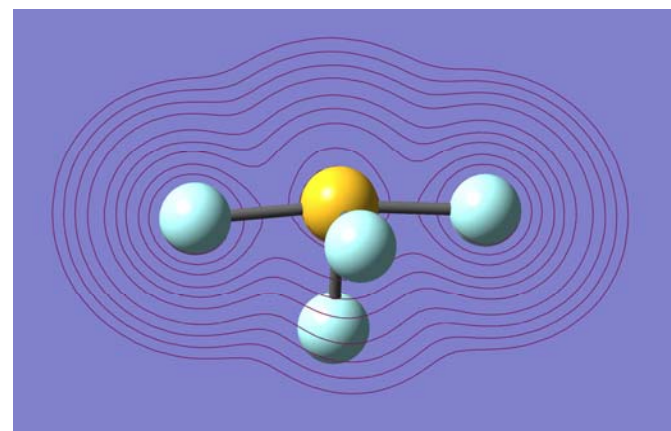
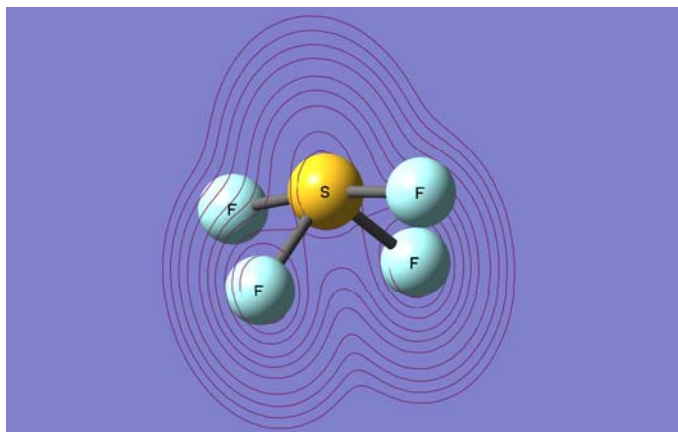
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

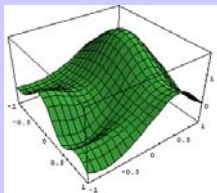


Potencial electrostático .

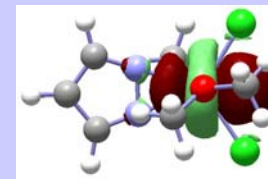
Se define como la energía de interacción de una carga positiva localizada en un punto p con los núcleos y electrones de la molécula. No tiene en cuenta el efecto de la carga sobre la distribución electrónica (o de polarización).

$$\epsilon_p = \sum_A^{\text{nucleos}} \frac{Z_A}{R_{AP}} - \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m P_{\mu v} \cdot \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r}$$



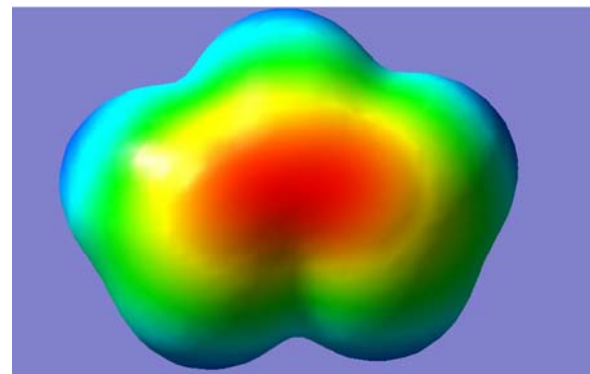
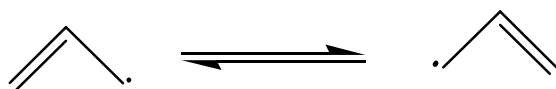
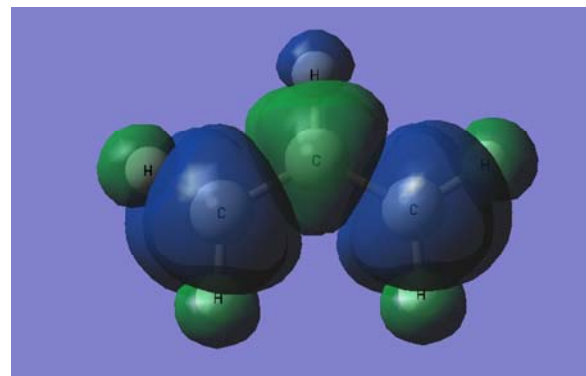
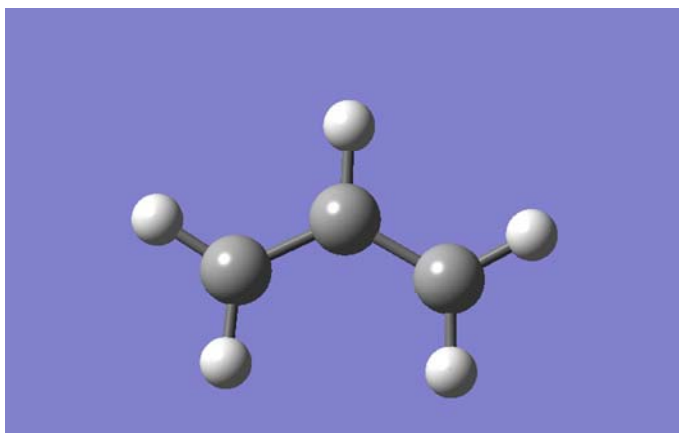


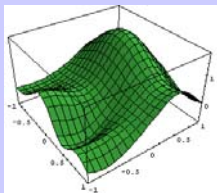
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



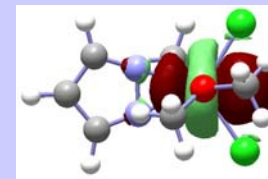
Densidad de espín

$$\rho^{\text{espín}}(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho^{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{v=1}^m (P_{\mu v}^{\alpha} - P_{\mu v}^{\beta}) \cdot \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r})$$





Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



Ejercicio. Dibuje los orbitales moleculares canónicos, la densidad electrónica de carga y la superficie de potencial electrostática de la moléculas..

```
%chk=H2COST03aim.chk
#T RHF/6-31G(d,p) SP
```

```
SP RHF/6-31G(d,p) formaldehido
```

```
0 1
```

```
C1
```

```
O2 1 R1
```

```
H3 1 R2 2 A1
```

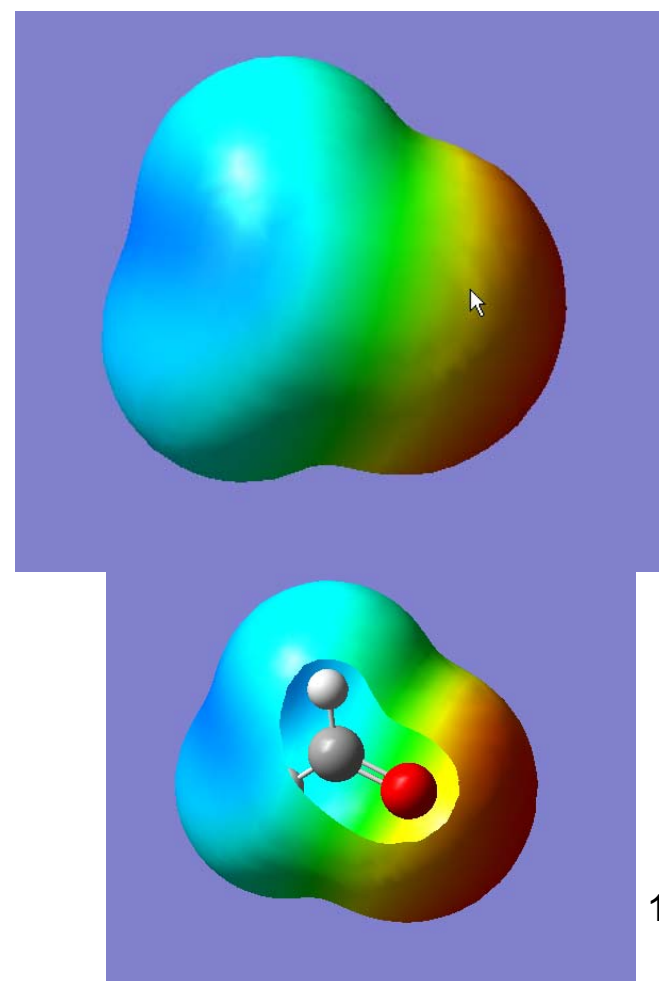
```
H4 1 R2 2 A1 3 D1
```

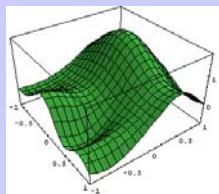
```
R1 = 1.20
```

```
R2 = 1.00
```

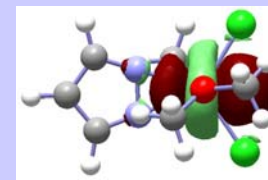
```
A1 = 120.0
```

```
D1 = 180.0
```





Potencial electrostático. Gaussian 03.



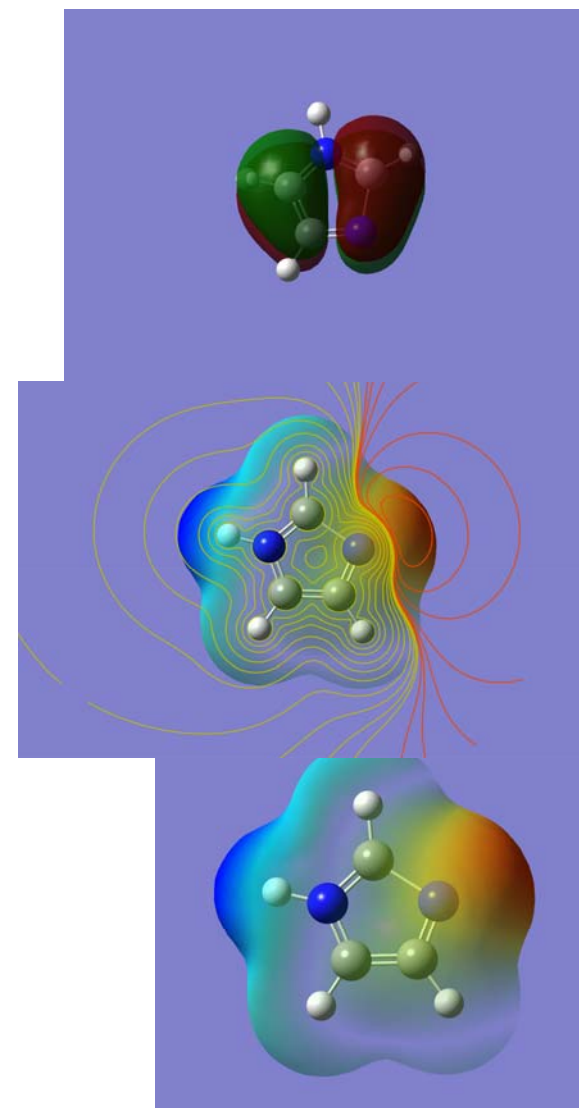
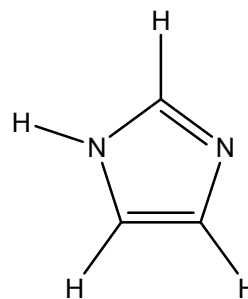
```
%chk=imi1.chk
```

```
#P Becke3LYP/6-31G(d) scf=tight formcheck
```

```
Becke3LYP/6-31G(d) imidazole density + ESP
```

```
0 1
```

C	-3.761429	-0.791892	0.000000
C	-2.424429	-0.791892	0.000000
N	-1.972885	0.384420	-0.000000
C	-3.274301	1.237141	-0.000000
N	-4.215123	0.390021	-0.000000
H	-4.384476	-1.698430	0.000000
H	-1.801382	-1.698430	0.000000
H	-3.358368	2.333924	-0.000000
H	-5.236111	0.635139	-0.000000





Optimization of Transition Structures

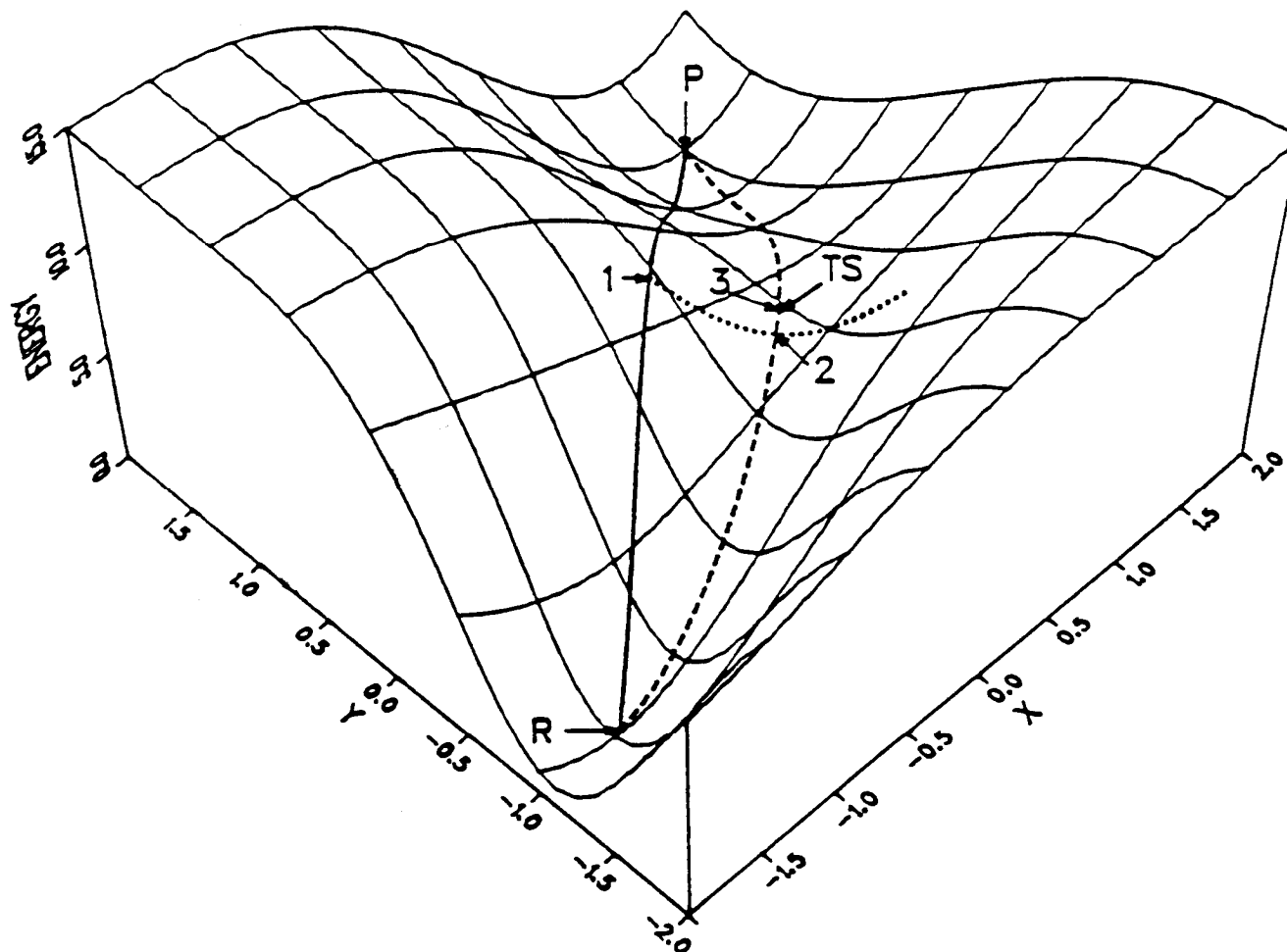
- Features of Energy Surfaces
- Algorithms for Optimizing Transition States
- Practical Suggestions for Optimizations of Transition States
 - Keywords: **Opt=QST2, IRCMax**
- Reaction Path Optimization
 - Keyword: **Opt=Path**
- Algorithms for Following Reaction Paths
 - Keyword: **IRC**



Algorithms for Finding Transition States

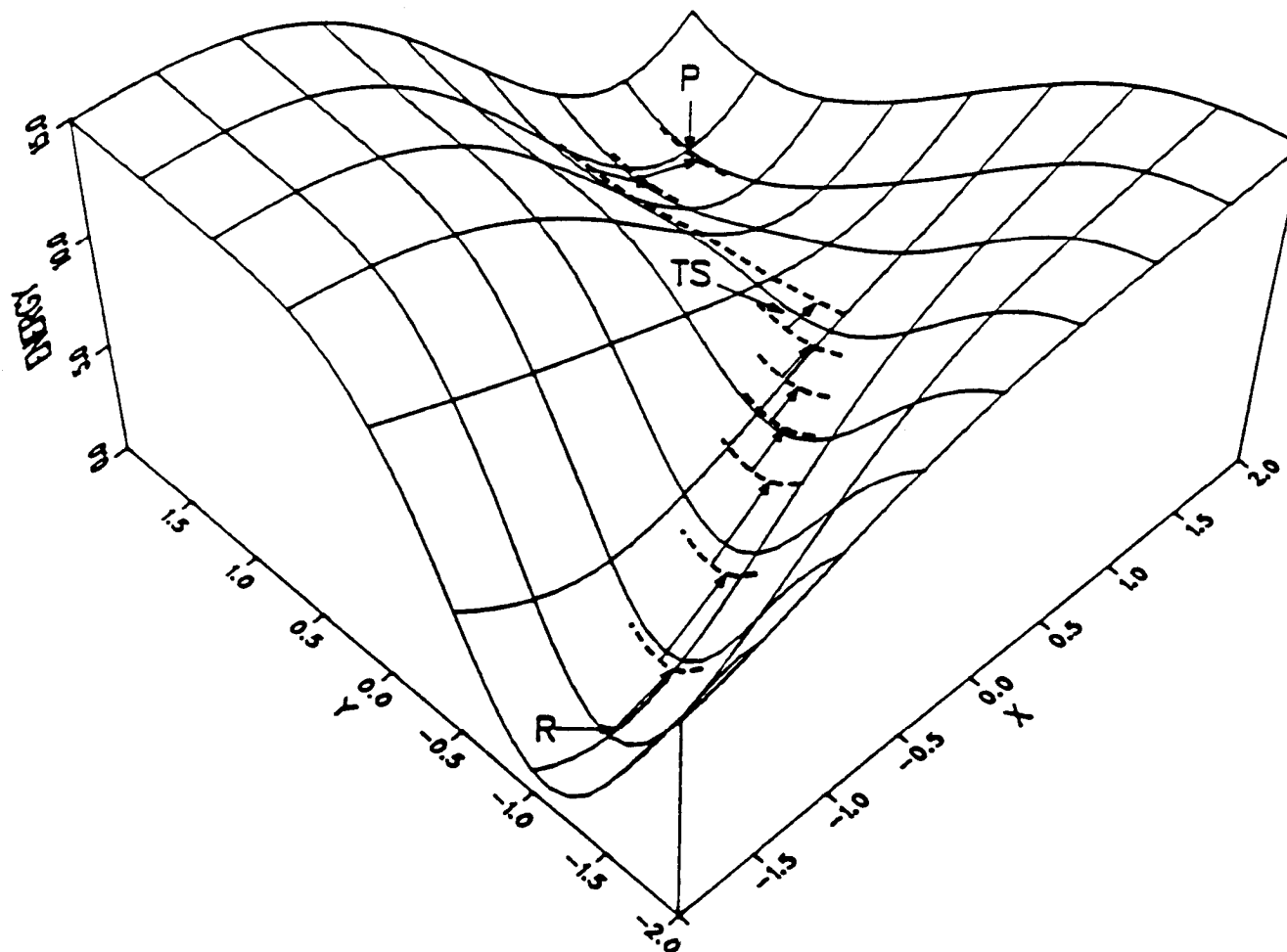
- Surface fitting
- Linear and quadratic synchronous transit
- Coordinate driving
- Hill climbing, walking up valleys, eigenvector following
- Gradient norm method
- Quasi-Newton methods
- Newton methods

Linear Synchronous Transit and Quadratic Synchronous Transit



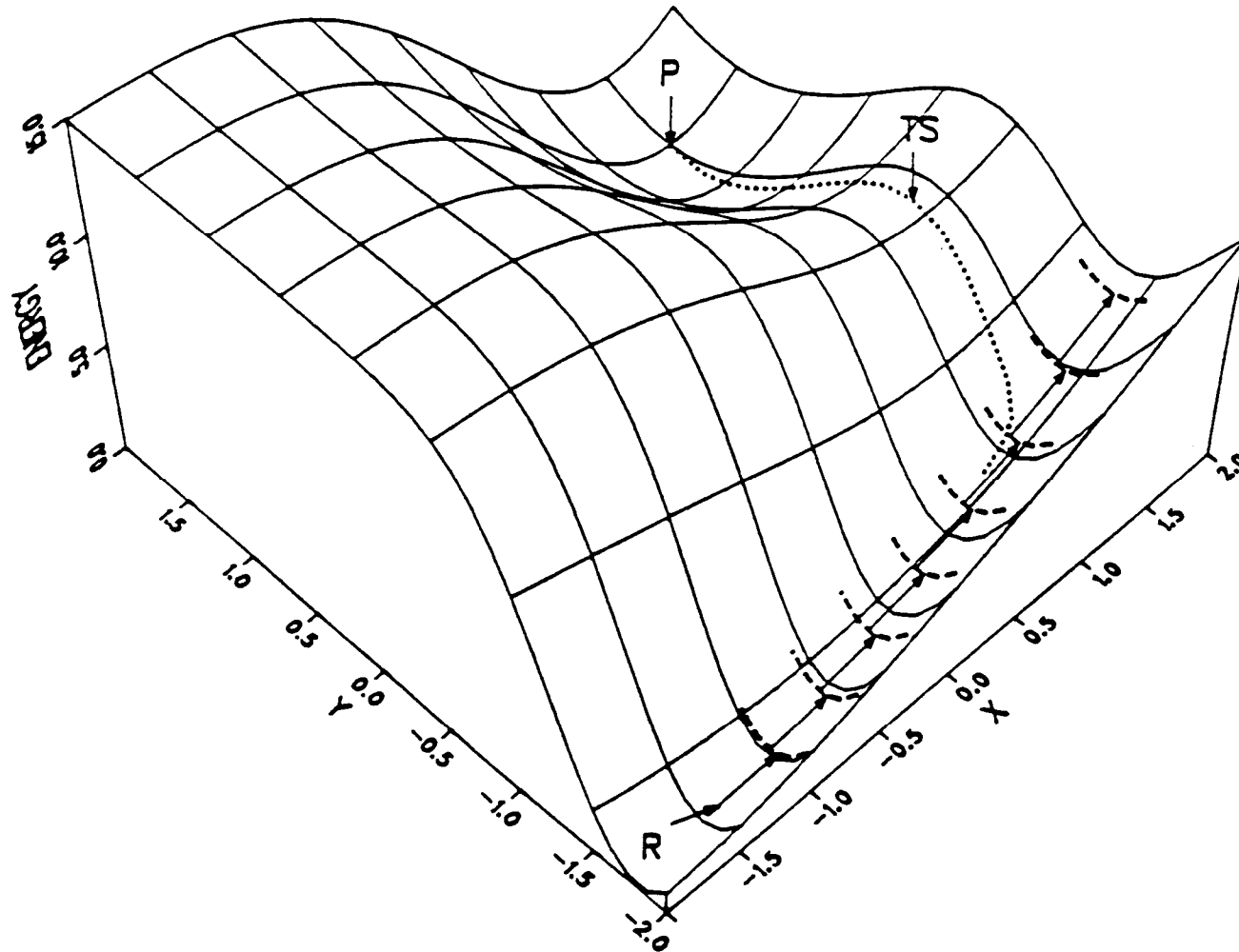


Coordinate Driving

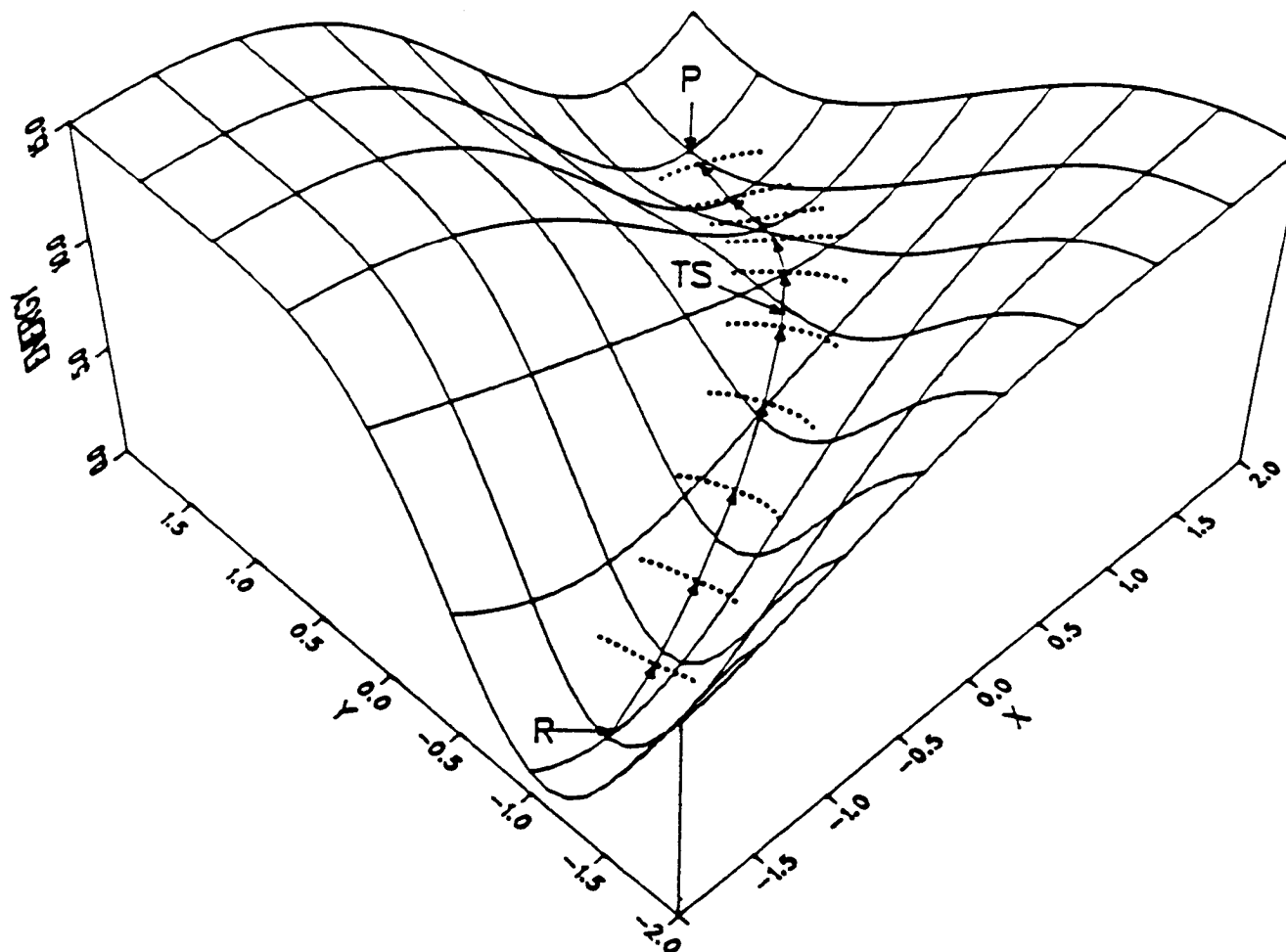




Problems with Coordinate Driving



Walking Up Valleys



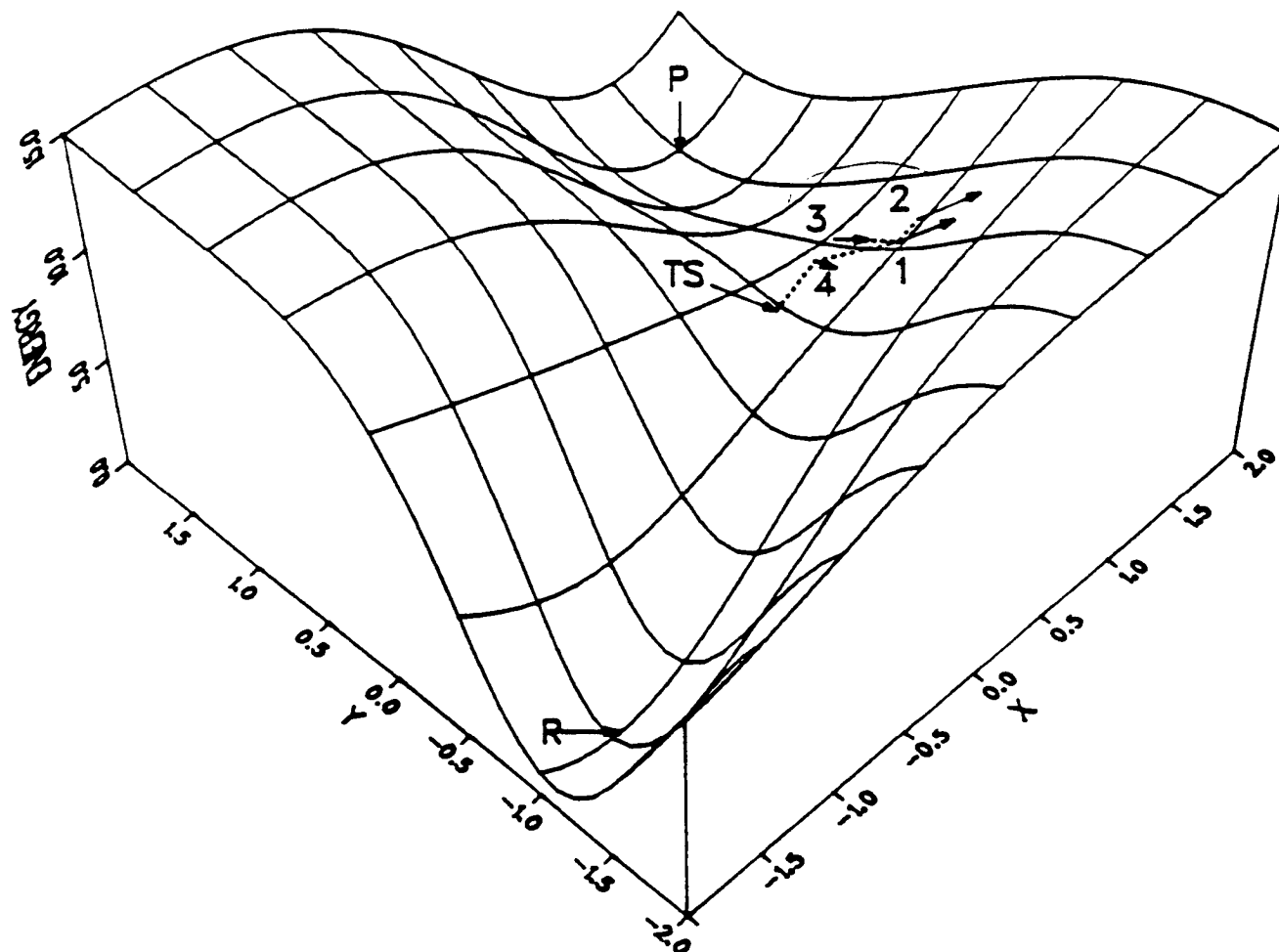


Gradient Based Transition Structure Optimization Algorithms

- Quadratic Model
 - fixed transition vector
 - constrained transition vector
 - associated surface
 - fully variable transition vector
- Non Quadratic Models-GDIIS
- Eigenvector following/RFO for stepsize control
- Bofill update of Hessian, rather than BFGS
- Test Hessian for correct number of negative eigenvalues



Gradient Method





Optimization of Transition States

- **OPT = TS** or **OPT(Saddle= n)**
 - Input initial estimate of the transition state geometry
 - Make sure that the coordinates dominating the transition vector are not strongly coupled to the remaining coordinates
 - Make sure that the initial Hessian has a negative eigenvalue with an approximate eigenvector.
 - Use **CALCFC** or **READFC** if possible.



Optimization of Transition States

OPT=QST2 and OPT=QST3

- Synchronous transit guided transition state search
- Optimization in redundant internal coordinates
- **QST2**: input a reactant-like structure and a product-like structure (initial estimate of transition state by linear interpolation in redundant internal coordinates)
- **QST3**: input reactant, product, and estimate of transition state
- First few steps search for a maximum along path
- Remaining steps use regular transition state optimization method (quasi-Newton with eigenvector following/RFO)
- If transition vector deviates too much from path, automatically chooses a better vector to follow.

Input for Opt=QST2 or Opt=Path TS Search

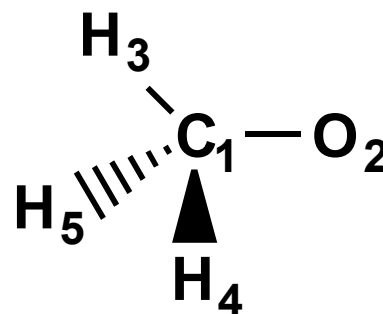


#OPT=QST2

H3CO-Title 1

0 2

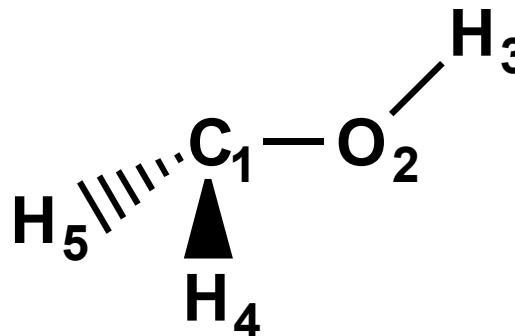
C1	0.0	0.0	0.0
O2	0.0	0.0	1.3
H3	0.0	0.9	-.3
H4	0.8	-.2	-.6
H5	-.8	-.2	-.6



CH2OH - Title 2

0 2

C1	0.0	0.0	0.0
O2	0.0	0.0	1.4
H3	0.0	0.92	1.7
H4	0.7	-.1	-.7
H5	-.7	-.1	-.7





Input for QST2 (Cont'd)

- Atoms need to be specified in the same order in each structure
- Input structures do not correspond to optimized structures.
- QST3 adds third title and estimate for TS structure
- Mod Redundant input sections follow each structure when this option is used.



Comparison of the number of steps required to optimize transition state geometries

Reaction	<u>Z-matrix internals</u>			<u>Redundant internals</u>		
	regular	CalcFC	QST3	CalcFC	QST2	QST3
$\text{CH}_4 + \text{F} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HF}$	6	4	6	5	8	5
$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	12	9	9	8	8	9
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	11	7	11	7	8	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF}$	16	12	15	13	17	11
Diels-Alder reaction	56	11	23	8	13	14
Claisen reaction	38	8	15	7	15	15
Ene reaction	fail	15	28	13	18	18



Estimating the Hessian for Transition States

- The initial Hessian must have one negative eigenvalue and a suitable eigenvector associated with this eigenvalue.
 - Numerical calculation of key elements of the Hessian
 - Approximate Hessian from a lower-level optimization
 - Calculations of the full Hessian at a lower level (**READFC** from a frequency calculation)
 - Calculation of the full Hessian at the same level (**CALCFC**)
 - Recalculation of the full Hessian at each step in the optimization (**CALL**)



Testing Transition Structures

- Compute the full Hessian (the partial Hessian from an optimization is not accurate enough and contains no information about lower symmetries).
- Check the number of negative eigenvalues:
 - 1 and only 1 for a transition state.
- Check the nature of the transition vector (it may be necessary to follow reaction path to be sure that the transition state connects the correct reactants and products).
- If there are too many negative eigenvalues, follow the appropriate eigenvector to a lower energy structure.



Things to Try When Transition State Searches Fail

- 1) Too many negative eigenvalues of the Hessian during a transition structure optimization
 - Follow the eigenvector with the negative eigenvalue that does not correspond to the transition vector
- 2) No negative eigenvalues of the Hessian during a transition structure optimization
 - Relaxed scan above reaction coordinate to look for highest energy (Opt=ModRedundant)



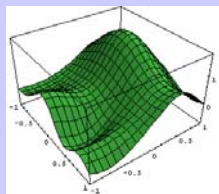
More Options to the **OPT** Keyword

- **QST2, QST3**: Synchronous transit guided optimization for a transition state
- **Saddle=*n***: optimize an *n*th order saddle point.
- **NoEigenTest**: Continue optimization even if the Hessian has the wrong number of negative eigenvalues.
 - use with care!

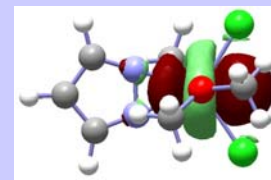


Options to IRC Keyword

- **RCFC**: Read Cartesian FCs from checkpoint file.
- **CalcFC**: Calculate force constants at first point.
- **Internal, Cartesian, MassWeight**: Specify coordinate system in which to follow path. (default=Mass Weight)
- **VeryTight**: Tighten optimization convergence criteria.
- **ReadVector**: Read in vector to follow.
- **ReadIso**: Read in isotopes for each atom.
- **MaxPoint=*n***: Examine up to *n* points in each requested direction.
- **Forward, Reverse**: Limit calc. to the specified direction.
- **StepSize=*n***: (*n* x 0.01au)
- **NoSymm**



Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



OPT = TS

En una región próxima al estado de transición puede hacerse una búsqueda local del estado de transición utilizando algoritmos de “eigenvector following”.

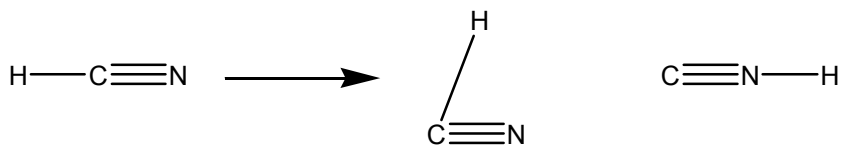
Es imprescindible parte de una geometría próxima al estado de transición: barrido de superficie de energía potencial, cálculo previos, evidencias experimentales, ...

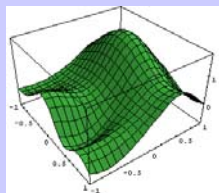
```
%chk= HCNTS.chk
#P HF/6-31G(d) opt=(Ts,CalcAll)
```

```
HCN to CNH isomerization ts opt, HF/6-31G(d)
```

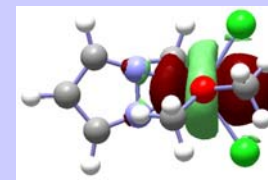
```
0 1
N1
C2 1 r2
H3 2 r3 1 a3
```

```
r2=1.16868
r3=1.14549
a3=80.0
```





Busqueda de estados de transición. Gaussian 03.



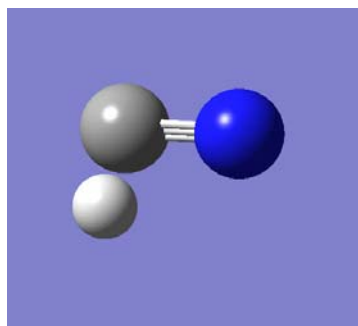
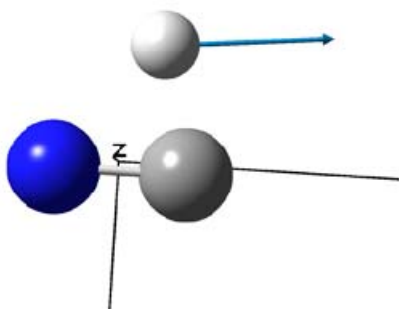
***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

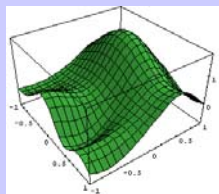
Diagonal vibrational polarizability:

0.5368572 1.2920052 0.0000000

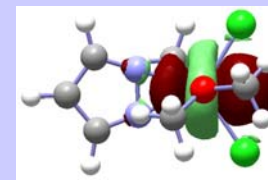
Harmonic frequencies (cm^{-1}), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A^4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

1					2			3		
A'					A'			A'		
Frequencies	--	-1228.2917			2237.2545			2863.6336		
Red. masses	--	1.1705			12.1331			1.0647		
Frc consts	--	1.0405			35.7809			5.1442		
IR Inten	--	76.8466			7.7504			126.9020		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 7		0.07	-0.03	0.00	-0.02	0.64	0.00	0.01	0.01	0.00
2 6		-0.07	-0.05	0.00	0.00	-0.73	0.00	0.07	-0.01	0.00
3 1		-0.10	0.99	0.00	0.16	-0.19	0.00	-1.00	-0.05	0.00





Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



```
%chk=sn2.chk
#RHF/6-31+G(d) Opt=(TS, CalcAll) Freq=NoRaman
```

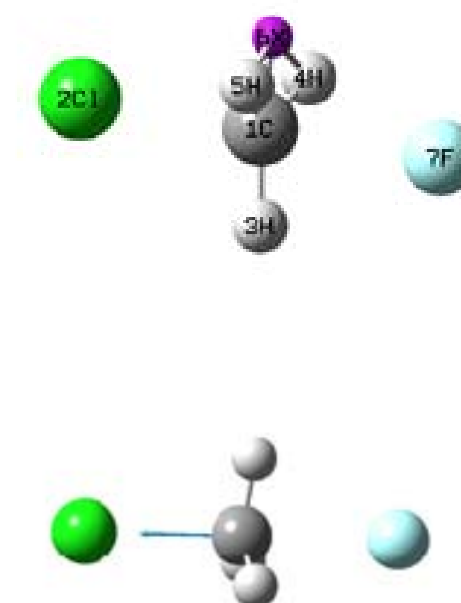
```
TS Cl...CH3...F-
```

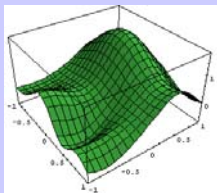
```
-1 1
C1
C12 1 RCC1
H3 1 RCH 2 A3
H4 1 RCH 2 A3 3 120.0
H5 1 RCH 2 A3 3 -120.0
X6 1 1.0 2 90.0 3 180.0
F7 1 RCF 6 90.0 2 180.0
```

```
RCC1 = 2.133
RCH = 1.062
RCF = 2.1260
A3 = 97.3
```

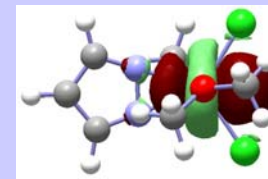
```
--LINK1--
```

```
%chk=./sn2b.chk
#P HF/6-31+G(d) IRC=(CalcAll, forward, stepsize=20) Geom=allcheck
```





Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



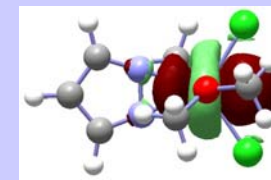
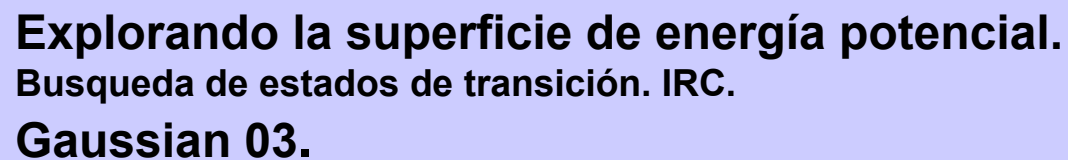
OPT = IRC

```
%chk=./HCNTS.chk
#P HF/6-31G(d) IRC=(CalcAll, stepsize=30) Geom=allcheck
```

IRC isomerizacion HCN

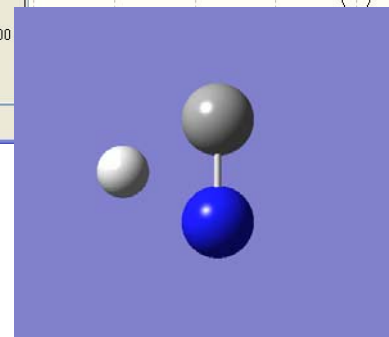
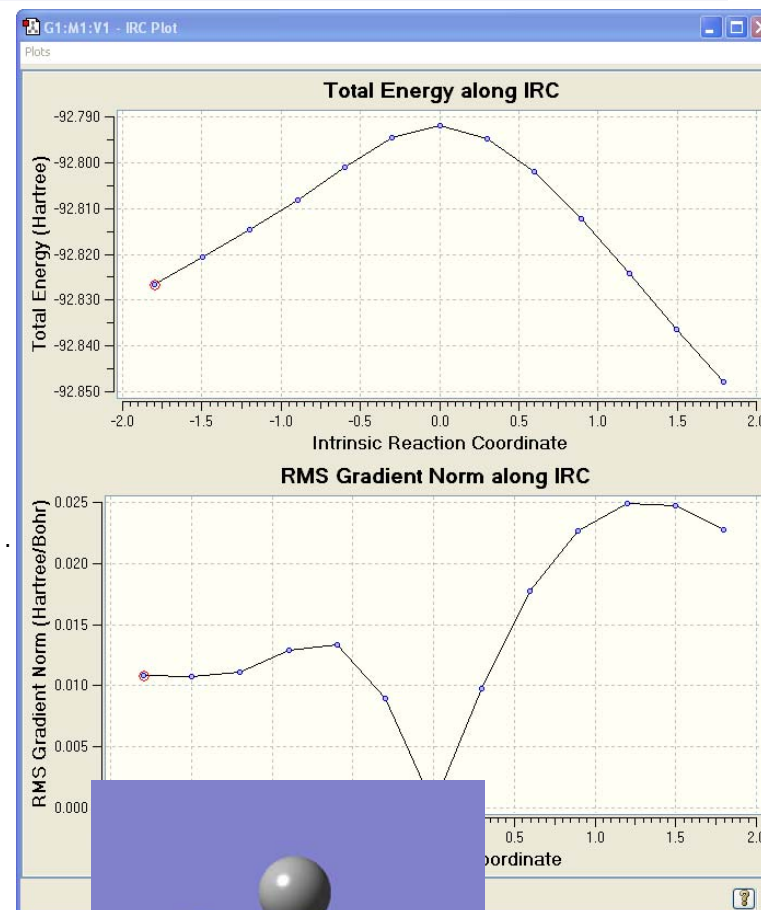
```
0 1
N1
C2 1 r2
H3 2 r3 1 a3
```

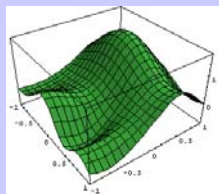
```
r2=1.16868
r3=1.14549
a3=80.0
```



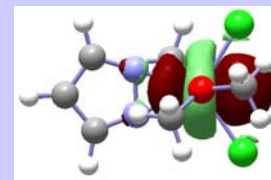
	ENERGY	RX.COORD	X1	Y1	Z1
1	-92.82652	-1.79689	-0.00849	0.00000	-0.53705
2	-92.82068	-1.49713	-0.01788	0.00000	-0.54373
3	-92.81472	-1.19718	-0.02678	0.00000	-0.54943
...	...	...	...	...	...
10	-92.81234	0.89714	-0.09724	0.00000	-0.57831
11	-92.82429	1.19680	-0.10697	0.00000	-0.58057
12	-92.83643	1.49644	-0.11661	0.00000	-0.58247
13	-92.84777	1.79603	-0.12616	0.00000	-0.58403
	X2	Y2	Z2	X3	Y3
1	-0.16176	0.00000	0.63764	1.02216	0.00000
2	-0.15038	0.00000	0.63317	1.01709	0.00000
3	-0.13878	0.00000	0.62759	1.00272	0.00000
...	...	...	...	...	...
10	-0.05702	0.00000	0.57541	1.00814	0.00000
11	-0.04230	0.00000	0.56664	0.96804	0.00000
12	-0.02633	0.00000	0.55807	0.91187	0.00000
13	-0.00914	0.00000	0.54991	0.83994	0.00000
	Z3				
1	-0.50261				
2	-0.35668				
3	-0.21086				
...	...				
10	0.81167				
11	0.94743				
12	1.07591				
13	1.19472				

Total number of gradient calculations: 25
Total number of points: 12
Average number of gradient calculations: 2.08333

[illegible]



Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



```
#HF/3-21G IRC=(CalcFC,Forward)
```

```
HF/3-21G formaldehyde forward IRC
```

```
0,1
```

```
C
```

```
O 1 CO
```

```
H 1 CH1 2 HC01
```

```
H 1 CH2 2 HC02 3 D1
```

```
CO = 1.153
```

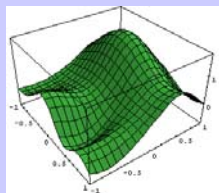
```
CH1 = 1.094
```

```
CH2 = 1.744
```

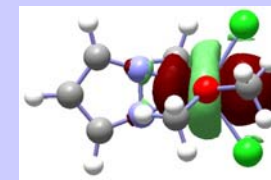
```
HC01 = 163.9
```

```
HC02 = 114.877
```

```
D1 = 0.0
```

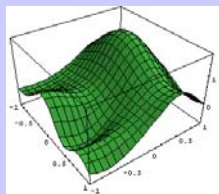


Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.

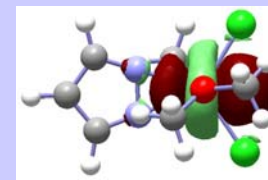


Summary of reaction path following:
(Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

	ENERGY	RX.COORD	C0	CH1	CH2
1	-113.05003	0.00000	1.15300	1.09400	1.74400
2	-113.05147	0.09873	1.15559	1.07850	1.72155
3	-113.05456	0.19871	1.15761	1.06984	1.70184
4	-113.05927	0.29869	1.15974	1.06312	1.68034
5	-113.06539	0.39867	1.16191	1.05859	1.65720
6	-113.07271	0.49865	1.16412	1.05591	1.63245
	HC01	HC02	D1		
1	163.90000	114.87700	0.00000		
2	167.56056	114.67783	0.00000		
3	170.50157	114.55896	0.00000		
4	173.48280	114.47075	0.00000		
5	176.47362	114.41252	0.00000		
6	179.45891	114.38191	0.00000		



Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



OPT = IRC

#T UHF/6-31G(d) Opt=QST2

H3CO --> H2COH Reactants

0,2

C

O 1 1.48

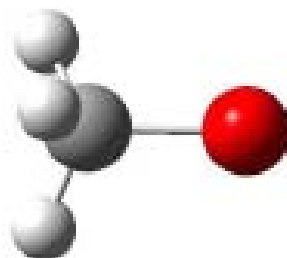
H 1 R 2 A

H 1 1.08 2 110. 3 120.

H 1 1.08 2 110. 3 -120.

R=1.08

A=110.



H3CO --> H2COH Reactants

0,2

C

O 1 1.48

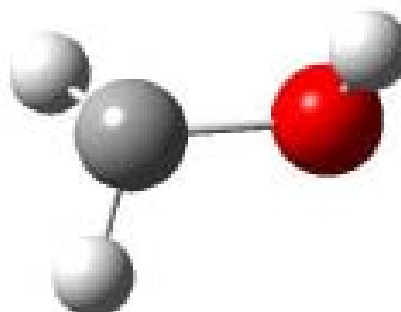
H 1 R 2 A

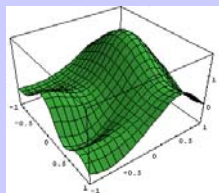
H 1 1.08 2 110. 3 120.

H 1 1.08 2 110. 3 -120.

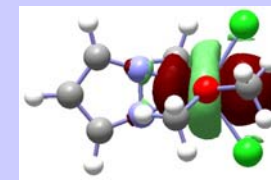
R=1.9

A=30.





Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



```
...
Eigenvalues --- -0.26255 0.05843 0.08511 0.13829 0.16000
Eigenvalues --- 0.16936 0.35994 0.36359 0.397501000.00000
Eigenvalues --- 1000.000001000.000001000.000001000.00000
```

...

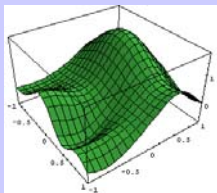
Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000010	0.000015	YES
RMS Force	0.000006	0.000010	YES
Maximum Displacement	0.000054	0.000060	YES
RMS Displacement	0.000036	0.000040	YES

Optimization completed.

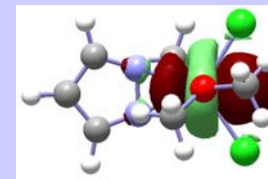
-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	TS	Reactant	Product	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.3675	1.48	1.48	-DE/DX = 0.0	!
! R2	R(1,3)	1.2776	1.08	1.9	-DE/DX = 0.0	!
! R3	R(1,4)	1.0781	1.08	1.08	-DE/DX = 0.0	!
! R4	R(1,5)	1.0781	1.08	1.08	-DE/DX = 0.0	!
! R5	R(2,3)	1.186	2.1095	0.9643	-DE/DX = 0.0	!
! A1	A(2,1,3)	53.1448	110.0	30.0	-DE/DX = 0.0	!
! A2	A(2,1,4)	117.2391	110.0	110.0	-DE/DX = 0.0	!
! A3	A(2,1,5)	117.2391	110.0	110.0	-DE/DX = 0.0	!
! A4	A(3,1,4)	117.2616	108.9373	122.0812	-DE/DX = 0.0	!
! A5	A(3,1,5)	117.2616	108.9373	122.0812	-DE/DX = 0.0	!
! A6	A(4,1,5)	118.4114	108.9373	108.9373	-DE/DX = 0.0	!
! A7	A(1,2,3)	59.5422	28.7562	99.8793	-DE/DX = 0.0	!
! D1	D(4,1,2,3)	104.9496	120.0	120.0	-DE/DX = 0.0	!
! D2	D(5,1,2,3)	-104.9496	-120.0	-120.0	-DE/DX = 0.0	!



Explorando la superficie de energía potencial. Busqueda de estados de transición. IRC. Gaussian 03.



OPT = QST2
IRC=RCFC

```
%chk=hydroxy.chk
#T RHF/6-31G(d) Opt=QST2 Freq Test
```

formaldehyde

```
0,1
C
0,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.,0
```

```
AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

trans hydroxycarbene

```
0,1
C
0,1,AB
H,1,AH0,2,BAH0
H,2,BH6,1,ABH6,3,180.,0
```

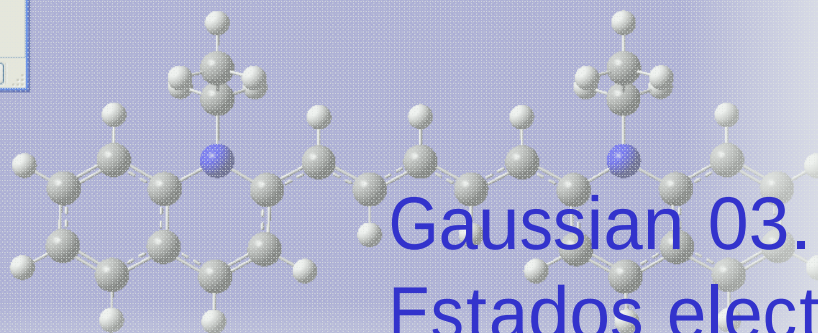
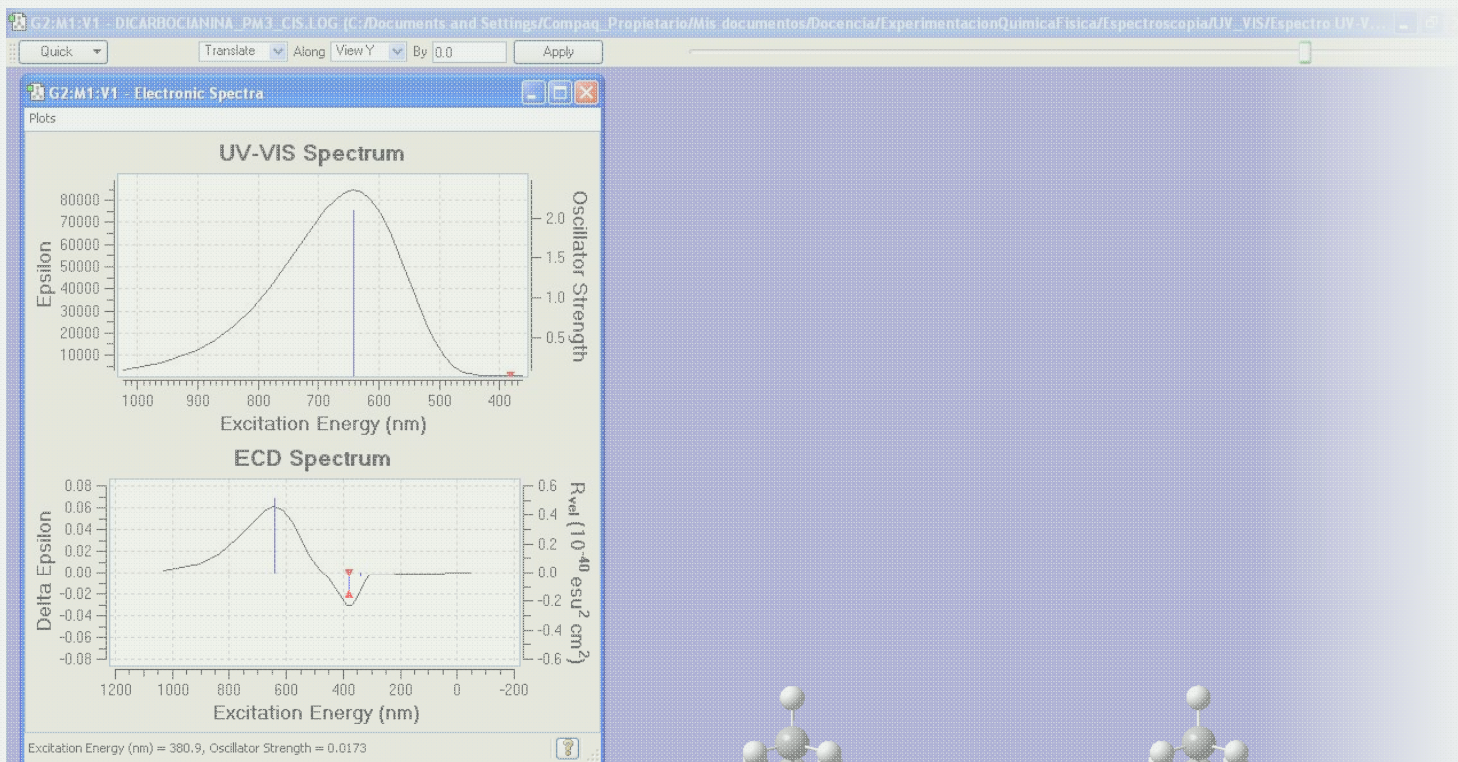
```
AB=1.29994
AH0=1.09897
BH6=0.95075
BAH0=103.00645
ABH6=109.43666
```

--Link1--

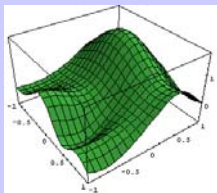
```
%Chk=hydroxy.chk
```

```
%NoSave
```

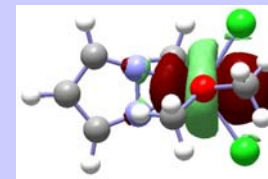
```
#T RHF/6-31G(d) IRC=RCFC Guess=Read Geom=AllCheck Test
```



Gaussian 03.
Estados electrónicos
excitados .



Estados excitados. Gaussian 03.



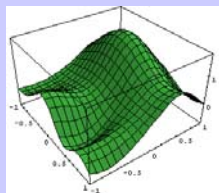
```
%Chk=c2ho_es
#P RCIS/6-31+G(D) Test
```

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

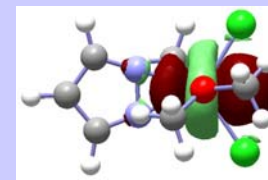
```
0,1
C
0,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.
```

```
AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

```
--Link1--
%Chk=c2ho_es
%NoSave
# RCIS(Root=1,Read)/6-31+G(D) Guess=Read Opt Freq Test Geom=AllCheck
```



Estados excitados. Gaussian 03.



Excitation energies and oscillator strengths:

	Multiplicidad y simetría	Energía de la transición	Fuerza del oscilador
Excited State 1:	Singlet-A2	4.7282 eV 262.22 nm	f=0.0000
8 -> 9	0.51059		
8 -> 13	0.45471		
8 -> 17	0.14148		

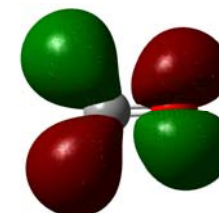
This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(CIS) = -113.697386193

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2:	Singlet-B2	8.8305 eV 140.41 nm	f=0.0273
8 -> 10	0.63905		
8 -> 11	-0.25389		
8 -> 18	0.11389		

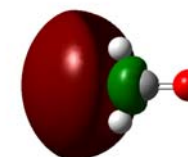
Excited State 3:	Singlet-B2	9.5206 eV 130.23 nm	f=0.0555
8 -> 10	0.26128		
8 -> 11	0.63162		
8 -> 18	-0.13313		



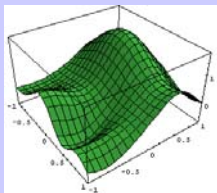
HOMO



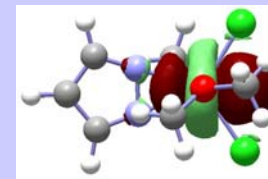
LUMO-9



LUMO-10



Estados excitados. Gaussian 03.

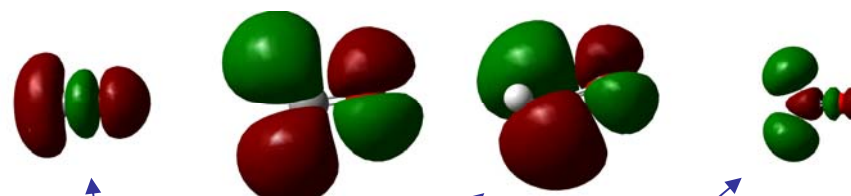


```
%Chk=c2ho_es
#P ZINDO Test
```

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

```
0,1
C
0,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.
```

```
AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```



Excitation energies and oscillator strengths:

```
Excited State  1:  Singlet-A2      3.1889 eV  388.80 nm  f=0.0000
6 -> 7      0.70668
```

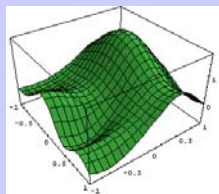
This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(CIS) = -18.8207351832

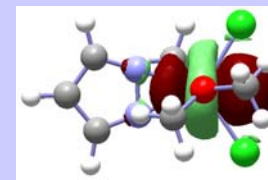
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

```
Excited State  2:  Singlet-B2      8.1323 eV  152.46 nm  f=0.0270
6 -> 8      0.70337
```

```
Excited State  3:  Singlet-B1      8.8717 eV  139.75 nm  f=0.0181
4 -> 7      0.70631
```



Estados excitados. Gaussian 03.



```
%Chk=c2ho_es
#T TD-HF/6-31+G(D) Test
```

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1

C

0,1,AB

H,1,AH,2,HAB

H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429

AH=1.09169

HAB=122.13658

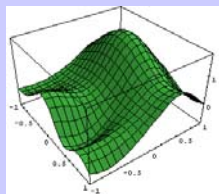
```
Excited State 1: Singlet-A2 4.5657 eV 271.55 nm
f=0.0000
8 -> 9 0.49183
8 -> 13 0.43657
8 -> 17 0.13670
```

This state for optimization and/or second-order correction.

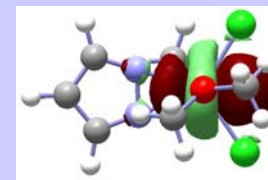
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

```
Excited State 2: Singlet-B2 8.8227 eV 140.53 nm
f=0.0256
8 -> 10 0.63646
8 -> 11 -0.25155
8 -> 18 0.11191
```

```
Excited State 3: Singlet-B2 9.5102 eV 130.37 nm
f=0.0537
8 -> 10 0.25725
8 -> 11 0.62973
8 -> 18 -0.13153
```



Estados excitados. Gaussian 03.



```
%Chk=c2ho_es
```

```
#T TD-B3LYP/6-31+G(D) Test
```

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

```
0,1
```

```
C
```

```
0,1,AB
```

```
H,1,AH,2,HAB
```

```
H,1,AH,2,HAB,3,180.
```

```
AB=1.18429
```

```
AH=1.09169
```

```
HAB=122.13658
```

Excitation energies and oscillator strengths:

```
Excited State 1: Singlet-A2 4.1283 eV 300.33 nm
f=0.0000
```

```
8 -> 9 0.68234
```

This state for optimization and/or second-order correction.

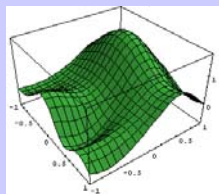
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

```
Excited State 2: Singlet-B2 6.8803 eV 180.20 nm
f=0.0303
```

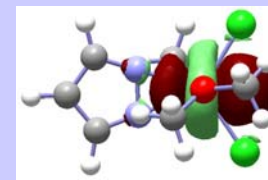
```
8 -> 10 0.70104
```

```
Excited State 3: Singlet-B2 7.6316 eV 162.46 nm
f=0.0268
```

```
8 -> 11 0.70151
```



Estados excitados. Gaussian 03.



```
%Chk=c2ho_es
```

```
#T TD-B3LYP/6-31+G(D) Test
```

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

```
0,1
```

```
C
```

```
0,1,AB
```

```
H,1,AH,2,HAB
```

```
H,1,AH,2,HAB,3,180.
```

```
AB=1.18429
```

```
AH=1.09169
```

```
HAB=122.13658
```

Excitation energies and oscillator strengths:

```
Excited State  1:  Singlet-A2      4.1283 eV  300.33 nm
f=0.0000
```

```
8 -> 9          0.68234
```

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

```
Excited State  2:  Singlet-B2      6.8803 eV  180.20 nm
f=0.0303
```

```
8 -> 10         0.70104
```

```
Excited State  3:  Singlet-B2      7.6316 eV  162.46 nm
f=0.0268
```

```
8 -> 11         0.70151
```