

Limitaciones de TST:

Aproximación 4. Se asume que el movimiento del sistema sobre la barrera puede tratarse como un movimiento clásico.

Solución: introducir coeficiente de transmisión

$$k_{\text{cuántica}} = \kappa k_{\text{clásica}} \quad \kappa = \kappa_{\text{tunel}} \cdot \kappa_{\text{refl}}$$

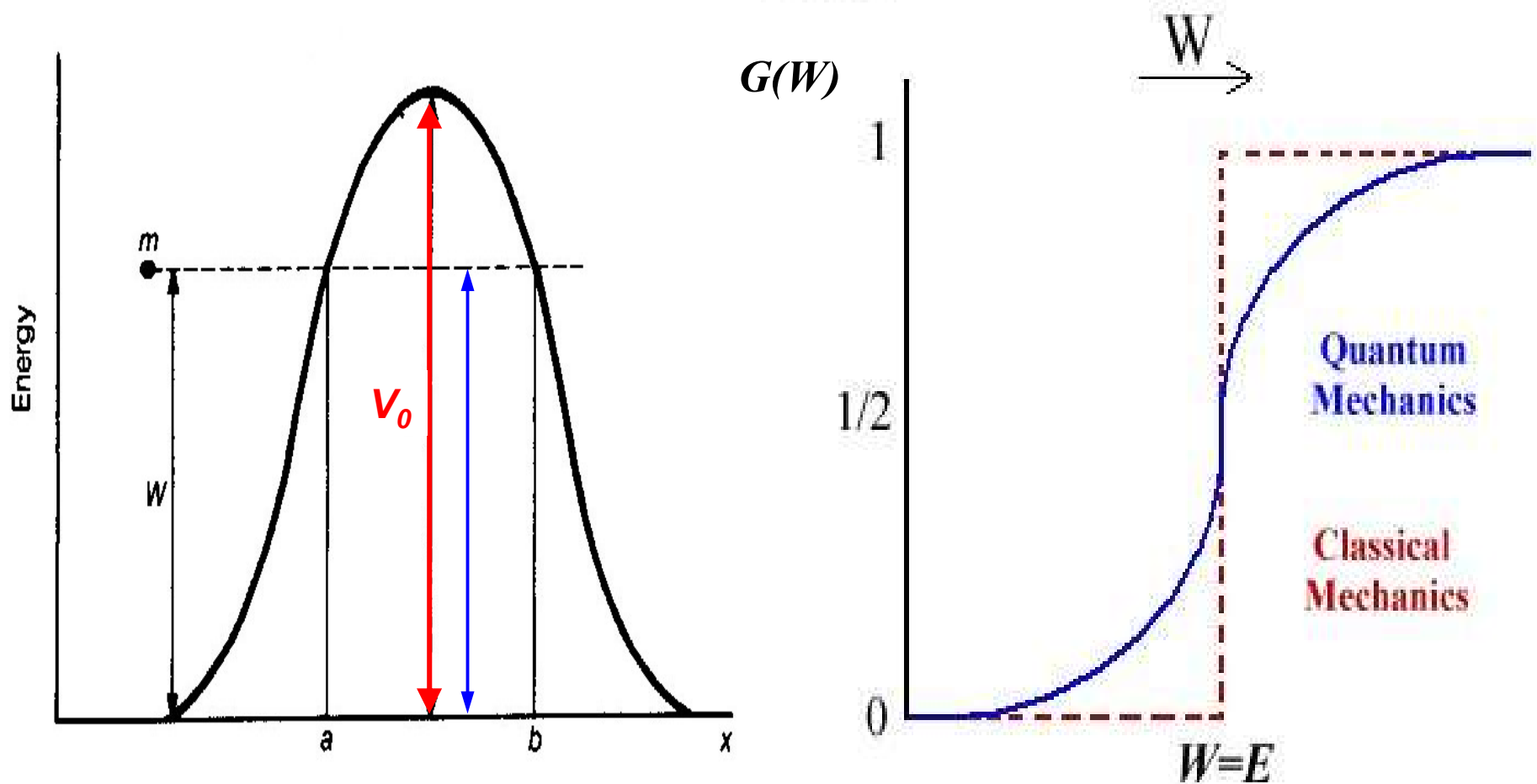
$$k_{\text{cuántica}} = \gamma k_{\text{clásica}} \quad \gamma(T) = \kappa(T) \Gamma(T)$$

κ_{tunel} : tiene en cuenta aquellos sistemas con energía menor que V_0 , que pasan de reaccionantes a productos ($\kappa_{\text{tunel}} > 0$)

κ_{refl} : () tiene en cuenta aquellos sistemas con energía mayor que V_0 , que NO pasan de reaccionantes a productos ($\kappa_{\text{refl}} < 0$)

En la mayoría de los casos, se asume $\Gamma=1$ y $\therefore \gamma = \kappa$

4. Correcciones de tunelaje



m - masa de la partícula

W - energía de la partícula

E - altura de la barrera de energía potencial que atraviesa la partícula

Correcciones de tunelaje:

$$\mathcal{K} = \frac{k_{\text{cuántica}}}{k_{\text{clásica}}}$$

$$\longrightarrow k_{\text{cuántica}} = \mathcal{K} k_{\text{clásica}}$$

$$k = \mathcal{K} \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B \cdots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$h : 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}$$

s

Ejemplo: $E_k = 20 \text{ KJ mol}^{-1}$

Partícula	e-	H	D	T	C	Br
m (uma)	0.00057	1	2	3	12	80
λ (pm)	2690	63	45	36	18	7

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m E_k}}$$

~ 100pm

G (exp ∞) $m^{-1/2}$

**Temperatura Característica
De Tunelaje**

$$T^* = \frac{hcv^{\neq}}{2\pi k_B}$$

Evidencias experimentales que sugieren la presencia de efecto túnel:

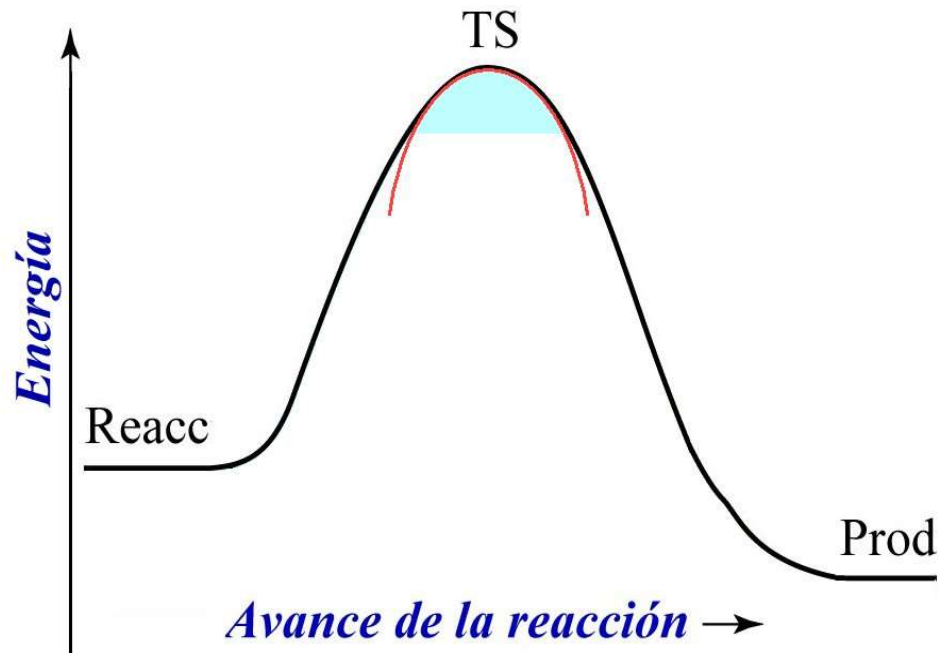
1. Gráficos de Arrhenius que se desvían de la linealidad.
2. Factores pre-exponenciales muy bajos, especialmente a bajas temperaturas.
3. Cocientes anormalmente altos entre las constantes de velocidad de sistemas deuterados y no deuterados (efecto isotópico).

Simplificaciones a la hora de calcular la corrección de tunelaje:

1. La barrera de energía potencial se considera unidimensional
2. La masa de la partícula (m) es constante durante el proceso.

Barrera Parabólica:

-Representación realista de la barrera cuando el tunel involucra solamente la parte superior de la misma



-Permite obtener una expresión exacta para el cálculo de la permeabilidad:

$$G = \frac{1}{1 + e^{\frac{V_0 - W}{\hbar v^\ddagger}}}$$

-Esta expresión puede integrarse sobre una distribución de Boltzmann para dar expresiones correspondientes a la corrección de tunelaje

-El tratamiento de la coordenada de reacción como independiente de los otros movimientos es legítimo en la misma región donde la parábola aproxima a la PES unidimensional (en la vecindad del TS).

Corrección de Wigner:

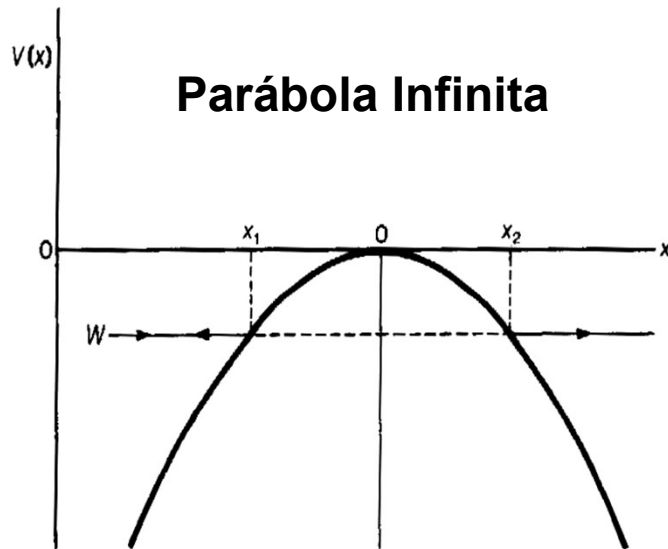
$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left[\frac{h c \nu^\ddagger}{k_B T} \right]$$

h : constante de Planck

ν^\ddagger : frecuencia imaginaria del TS

k_B : constante de Boltzman

T : temperatura (K)



- La energía potencial está definida por:

A - curvatura de la barrera:

$$V(x) = -\frac{1}{2} Ax^2$$

- Frecuencia imaginaria:

$$\nu^\ddagger = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{m}}$$

Ejercicio:

Calcular la temperatura característica y la corrección de tunelaje utilizando el método de Wigner para los siguientes casos:

a) $\nu^\ddagger = 600 \text{ cm}^{-1}$ $T=100, 300, 600\text{K}$

b) $\nu^\ddagger = 2400 \text{ cm}^{-1}$ $T=200, 400, 900\text{K}$

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left[\frac{hc\nu^\ddagger}{k_B T} \right]$$

$$h : 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$k_B : 1.381 \times 10^{-23} \text{ J degrees}^{-1}$$

$$c : 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

$$T^* = \frac{hc\omega^\ddagger}{2\pi k_B}$$

Corrección de Eckart:

$$V(s) = \frac{ay}{(1+y)} + \frac{by}{(1+y)^2} + c$$

TST

donde: $y = e^{\frac{s-s_0}{\beta}}$

$$a = V(s = +\infty) - V(s = -\infty)$$

$$b = (2V_0 - a) + 2\sqrt{V_0(V_0 - a)}$$

$$c = \sum E_{React}$$

$$s_0 = -\beta \ln\left(\frac{a+b}{b-a}\right)$$

$$\beta = \sqrt{-\frac{2V_0(V_0 - a)}{\mu(v^\ddagger)^2 b}}$$

V_0 : altura de la barrera (ZPE)

E_{React} : energía ZPE de cada reaccionante

v^\ddagger : frecuencia imaginaria del TS

μ : masa reducida

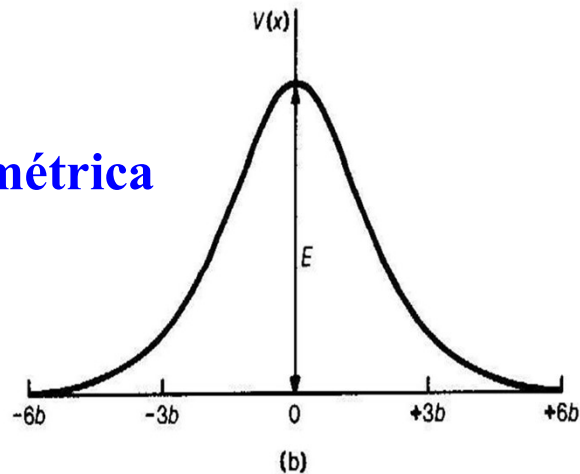
a , b y β : parámetros

s_0 : ubicación del máximo de $V(s)$ a lo largo del eje x (se suele ubicar en $x=0$)

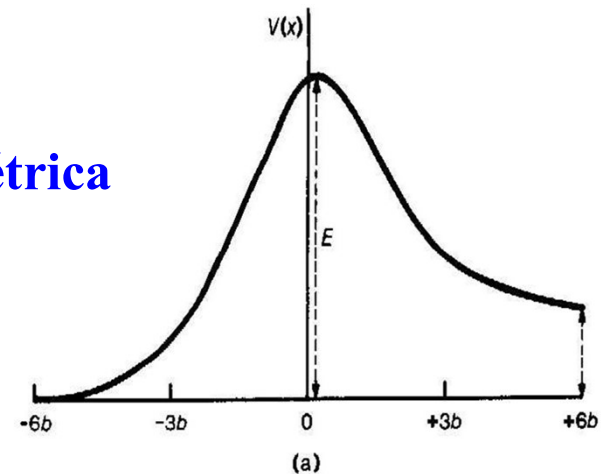
Corrección de Eckart: (C. Eckart, *Phys. Rev.*, 35, 1303, 1930)

Fue la primera barrera realista para la que el problema del tunelaje fue resuelto

Simétrica



Asimétrica



$$G = \frac{\sinh^2(2\pi\tau b)}{\sinh^2(2\pi\tau b) + \cosh^2\left[\frac{1}{2}\pi\left(\frac{32mb^2V_0}{\hbar^2 - 1}\right)^{1/2}\right]}$$

$$G = \frac{\sinh^2[\pi\tau b(1+\Delta)] - \sinh^2[\pi\tau b(1-\Delta)]}{\sinh^2[\pi\tau b(1+\Delta)] + \cosh^2\left[\frac{1}{2}\pi\left(\frac{8mb^2a}{\hbar^2 - 1}\right)^{1/2}\right]}$$

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\tau = \frac{(2mW)^{1/2}}{\hbar} \quad \Delta = \left(\frac{W-b}{W}\right)^{1/2}$$

Ambas expresiones son válidas para $W < V_0$ y $W > V_0$:

$G \rightarrow 0$ cuando $W \rightarrow 0$

$G \rightarrow 1$ cuando $W \rightarrow \infty$

La expresión de G se inserta en la ec. de Schrödinger.

La obtención de κ requiere integración numérica.

Otras Correcciones:

Multidimensional Tunneling (MT):

- Incluyen cuantización de la E de todos los modos vibracionales a lo largo del camino de tunelaje (las frecuencias vibracionales correspondientes son funciones de la coordenada de reacción)

Esto cambia la forma del potencial efectivo para el tunel.

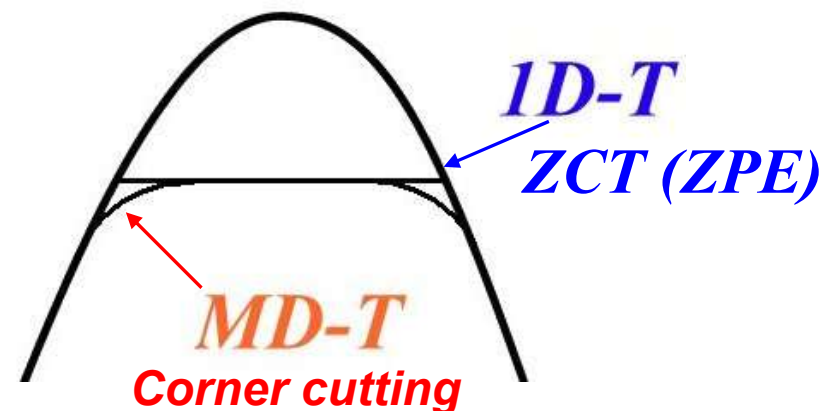
- Incluyen *cortes de esquina* (corner cutting)

Esto hace al camino de tunelaje más corto que si siguiera estrictamente la MEP

El camino de tunelaje óptimo involucra un compromiso entre el largo del camino y el potencial efectivo a lo largo de este.

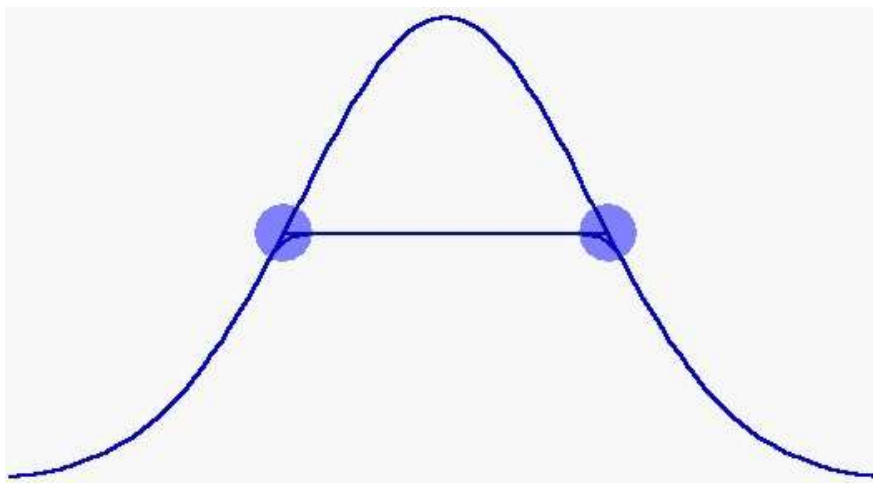
Como consecuencia el camino de tunelaje óptimo queda en la parte cóncava de la MEP (corta las esquinas)

Small Curvature Tunneling (SCT)
Large Curvature Tunneling (LCT)



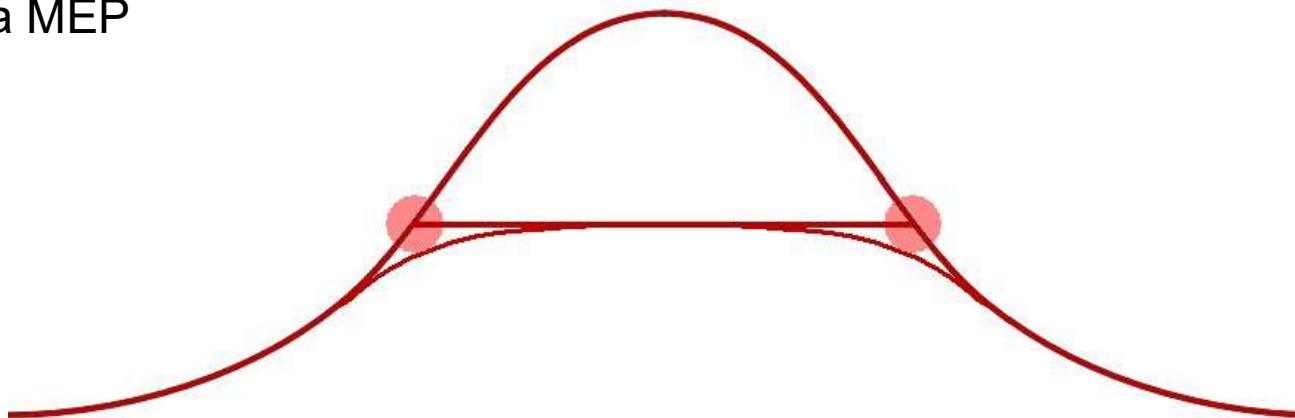
Small Curvature Tunneling (SCT):

Los caminos de tunelaje están suficientemente cerca de la MEP como para que el camino de tunelaje óptimo pueda representarse por expansiones armónicas centradas en la MEP



Large Curvature Tunneling (LCT):

Involucra tunelaje en una región ancha del espacio de coordenadas (llamado *the reaction swath*) y requiere de información de E potencial en regiones lejanas a la MEP



Small Curvature Tunneling (SCT):

- Tiene en cuenta la relajación vibracional desde y hacia la coordenada de reacción (la coordenada de reacción no es separable durante el proceso de túnel) *tunnel multidimensional*)
- Tiene en cuenta el efecto de la curvatura del camino de reacción en la probabilidad de que ocurra el túnel (*corner cutting effect*).

La amplitud del túnel SCT corresponde aproximadamente a un camino de tunelaje que sigue la línea de los puntos de retorno vibracionales hacia el lado cóncavo a una distancia $\bar{t}(s)$ de la MEP en la dirección del vector de curvatura del camino de reacción.

Este efecto se introduce definiendo una masa reducida efectiva:

$$\mu_{eff} = \mu \left\{ \left[1 - c(s) \bar{t}(s) \right]^2 + \left[\frac{d\bar{t}(s)}{ds} \right]^2 \right\} c(s)$$

Curvatura del camino de tunelaje

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Es la misma, independientemente de la dirección del movimiento (*isoinercial*)

Small Curvature Tunneling (SCT):

Coeficiente de Transmisión:

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^{\infty} P(E) e^{-E/kT} dE}{\int_{E_{(T)}^{\neq}}^{\infty} e^{-E/kT} dE}$$

$P(E)$: permeabilidad
(o probabilidad de transmisión):

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}}$$

Integral conocida como de acción imaginaria (*imaginary-action integral*):

$$\theta(E) = \frac{2\pi}{h} \int_{s<}^{s>} \left\{ 2\mu_{\text{eff}}(s) |V_a^G(s) - E| \right\}^{1/2} ds$$

$s<$ y $s>$: puntos de retorno (*turning points*) a lo largo del camino de reacción

$\mu_{\text{eff}}(s)$: masa efectiva reducida (incluye la curvatura)

E : energía total

$V(s)$: valor del potencial efectivo para un valor de la coordenada de reacción igual a s

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + V_{\text{int}}(s)$$

(Si todos los modos vibracionales se encuentran en su estado base,

$V_a^G(s)$ es equivalente a la curva potencial vibracional del estado base)

Otras Correcciones:

Small Curvature Tunneling:

- información de la PES más allá de los estados estacionarios (VTST)
- en general es necesario realizar cálculos IRC
- reconocer los puntos relevantes (relacionados con los cambios de curvatura)
- realizar cálculos de frecuencia para esos puntos
- es necesario utilizar programas para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan
- (en el sitio de la red <http://www.cseo.net> es posible realizar estos cálculos online)

TABLE 2: Thermal Rate Constants ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and the Transmission Coefficients Using Different Tunneling Methods

T (K)	CVT	transmission coefficients			
		Wigner	Eckart	ZCT	SCT
200	$2.63\text{E}-55^a$	8.24	$1.44\text{E}+11$	$6.89\text{E}+6$	$1.50\text{E}+8$
250	$1.18\text{E}-47$	5.63	$6.72\text{E}+5$	$9.32\text{E}+3$	$9.38\text{E}+4$
300	$1.53\text{E}-42$	4.22	$1.15\text{E}+3$	$2.27\text{E}+2$	$1.21\text{E}+3$
400	$4.15\text{E}-36$	2.81	$1.19\text{E}+1$	9.13	$1.79\text{E}+1$
500	$3.34\text{E}-32$	2.16	3.51	3.14	4.17
600	$1.47\text{E}-29$	1.80	2.07	1.93	2.26
800	$3.58\text{E}-26$	1.45	1.27	1.22	1.32
1000	$4.61\text{E}-24$	1.29	1.00	1.02	1.02

^a $2.63\text{E}-55$ denotes 2.63×10^{-55} .

(*Coordenadas Isoinerciales*)

Mass-weighted

$$\chi_{\alpha\beta} = m_{\alpha}^{1/2} R_{\alpha\beta}$$

m_{α} = masa de átomo α

$R_{\alpha\beta}$ = coordenada cartesiana β
($\beta = x, y$ ó z) del átomo α

Unidades: masa^{1/2} longitud
ej. [amu^{1/2} Å]

La μ_{AB} asociada a cualquier dirección de movimiento es unitaria y sin unidades

Mass-scaled

$$\chi_{\alpha\beta} = \left(\frac{m_{\alpha}}{\mu} \right)^{1/2} R_{\alpha\beta}$$

μ = cte. arbitraria con
unidades de masa
la misma en cualquier dirección

Unidades: longitud
ej. [Å]

Si $\mu = 1$, mass-scaled = mass-weighted

Si $\mu = m$ del átomo que domina el movimiento de interés, $\chi_{\alpha\beta}$ es numéricamente de igual magnitud que la distancia que se mueve el átomo

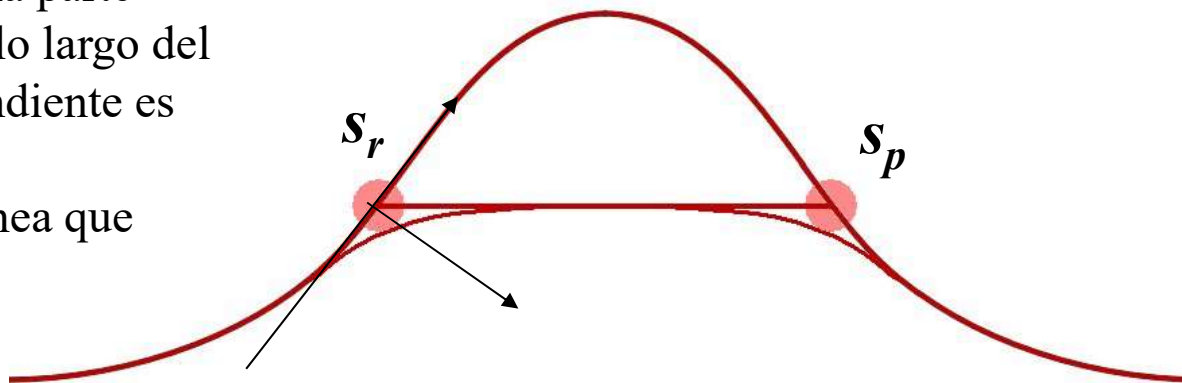
Large Curvature Tunneling (SCT):

Para cada E , se define un camino de tunelaje como una línea en coordenada isoenergéticas entre los 2 puntos de retorno de la coordenada de reacción (sobre la MEP), uno del lado de reaccionantes y uno del lado de productos.

El coeficiente de transmisión (VTST) se obtiene por combinación de las probabilidades para el camino de tunelaje iniciado por un movimiento paralelo a la coordenada de reacción y un modo vibracional normal a la coordenada de reacción. Estos caminos (líneas rectas) se usan para calcular las amplitudes de los caminos de tunelaje.

Para cada E y par de puntos de retorno, la amplitud del tunelaje correspondiente a ese camino particular viene dada por $e^{-\theta}$

θ Representa la magnitud de la parte imaginaria de la \int de acción a lo largo del camino, cuya variable independiente es la coordenada que describe el movimiento a lo largo de la línea que une los puntos de retorno



Otras Correcciones:

Large Curvature Tunneling:

- información más allá de la PES, especialmente de la parte cóncava
- en general es necesario realizar cálculos IRC y puntos extra in the reaction swath
- realizar cálculos de frecuencia para esos puntos
- es necesario utilizar programas para su cálculo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones que se generan
- (en el sitio de la red <http://www.cseo.net> es posible realizar estos cálculos online)
- es el computacionalmente más costoso

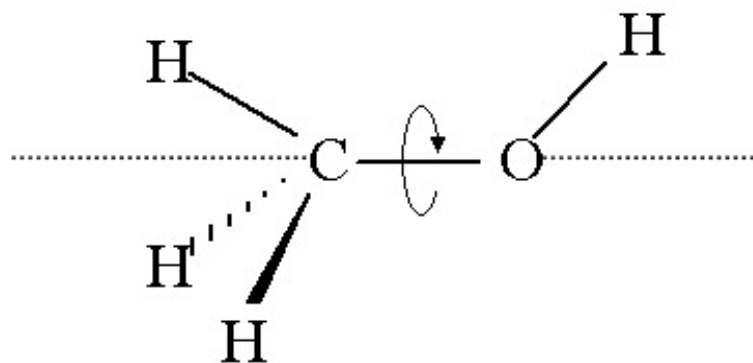
Limitaciones de TST:

5. Las funciones de partición vibracionales se calculan (Gaussian) según el modelo del oscilador armónico, \therefore para determinados modos correspondientes a rotaciones internas estos valores están subestimados.

Solución: Cálculos de Rotaciones Internas

3. Rotaciones Internas

Movimientos torsionales de un grupo de átomos (rotor) dentro de una molécula, con uno de los enlaces como eje



Rotores: OH y CH₃

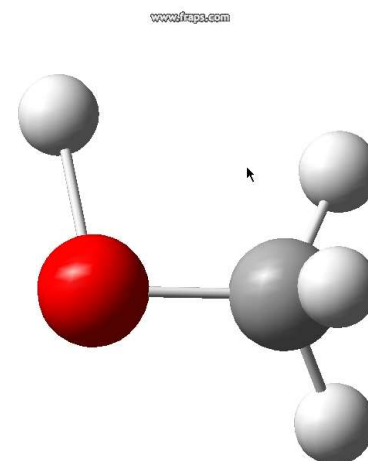
Rotámeros: H y 3H

Rotor Libre (barreras $\ll kT$)

Rotor Impedido (barreras $\cong kT$)

Oscilador Armónico (barreras $\gg kT$)

$$T = 298.15\text{K} \quad kT = 0.6 \text{ kcal/mol}$$



Rotor Libre:

$$Q_{\text{Rotor Libre}} = \frac{(8\pi^3 I' k_B T)^{1/2}}{\sigma_{\text{int}} h}$$

σ_{int} : número de simetría interna
(Número de mínimos o máximos en la curva
potencial de torsión)

k_B : constante de Boltzman

h : constante de Planck

T : Temperatura (K)

I' : momento de inercia reducido

Momento de inercia reducido (I'):

$$Q_{\text{RotorLibre}} = \frac{(8\pi^3 I' k_B T)^{1/2}}{\sigma_{\text{int}} h}$$

$$I' = \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B}$$

I_A, I_B : momentos de inercia de los dos rotores A y B, alrededor del eje común de rotación

$$I_A = \sum m_{Ai} \cdot r_{Ai}^2$$

m_{Ai}, m_{Bi} : masas de cada uno de los componentes de los rotores A y B respectivamente

$$I_B = \sum m_{Bi} \cdot r_{Bi}^2$$

r_A y r_B : distancias entre los centros de masas de cada rotámero y el eje de rotación

$$r_{Ai} = d_{Ai} \cdot \text{sen}(180 - a_{Ai})$$

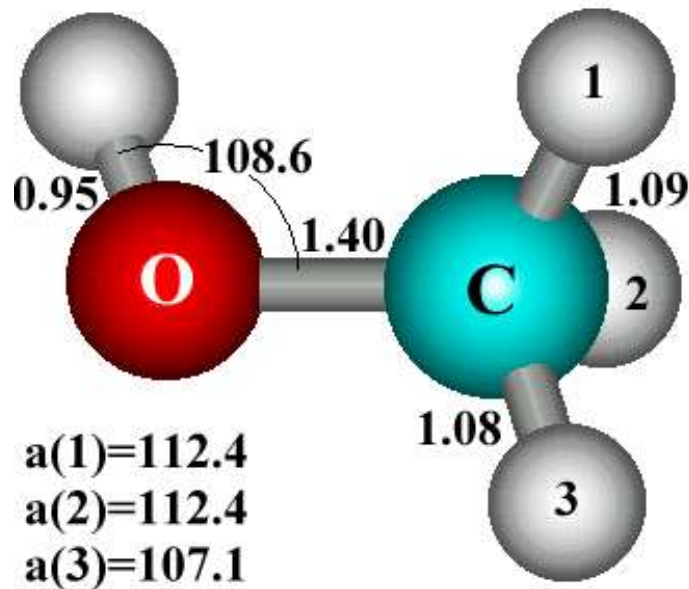
d : distancia entre el centro de masa del rotámero y el eje de rotación

$$r_{Bi} = d_{Bi} \cdot \text{sen}(180 - a_{Bi})$$

a : ángulo entre el eje de rotación y el centro de masa del rotámero

Ejercicio:

Calcular la función de partición correspondiente a la rotación interna alrededor del eje C-O, en el metanol, utilizando el modelo del rotor libre.



$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$1 \text{ uma} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

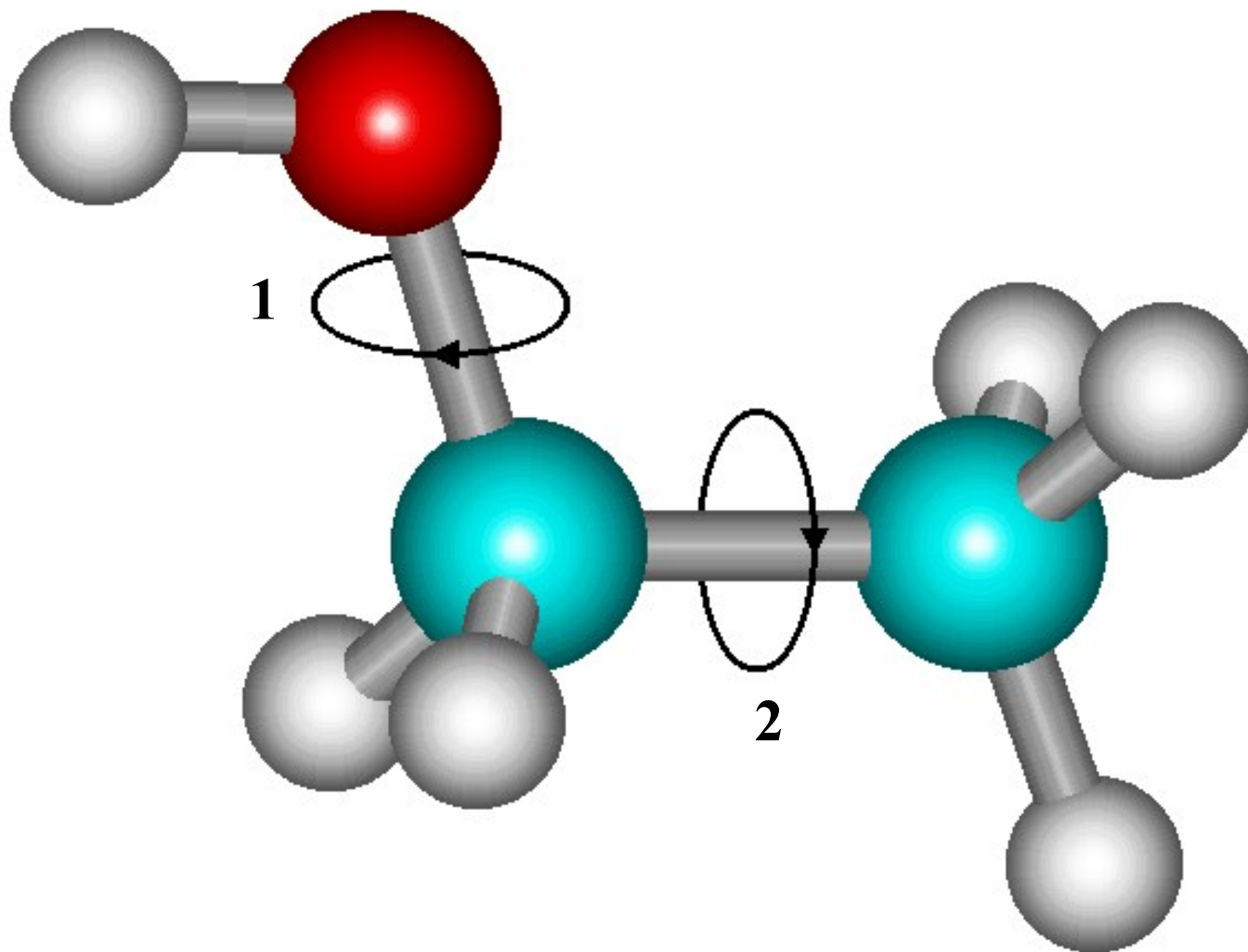
$$Q_{\text{RotorLibre}} = \frac{(8\pi^3 I' k_B T)^{1/2}}{\sigma_{\text{int}} h}$$

$$I' = \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B}$$

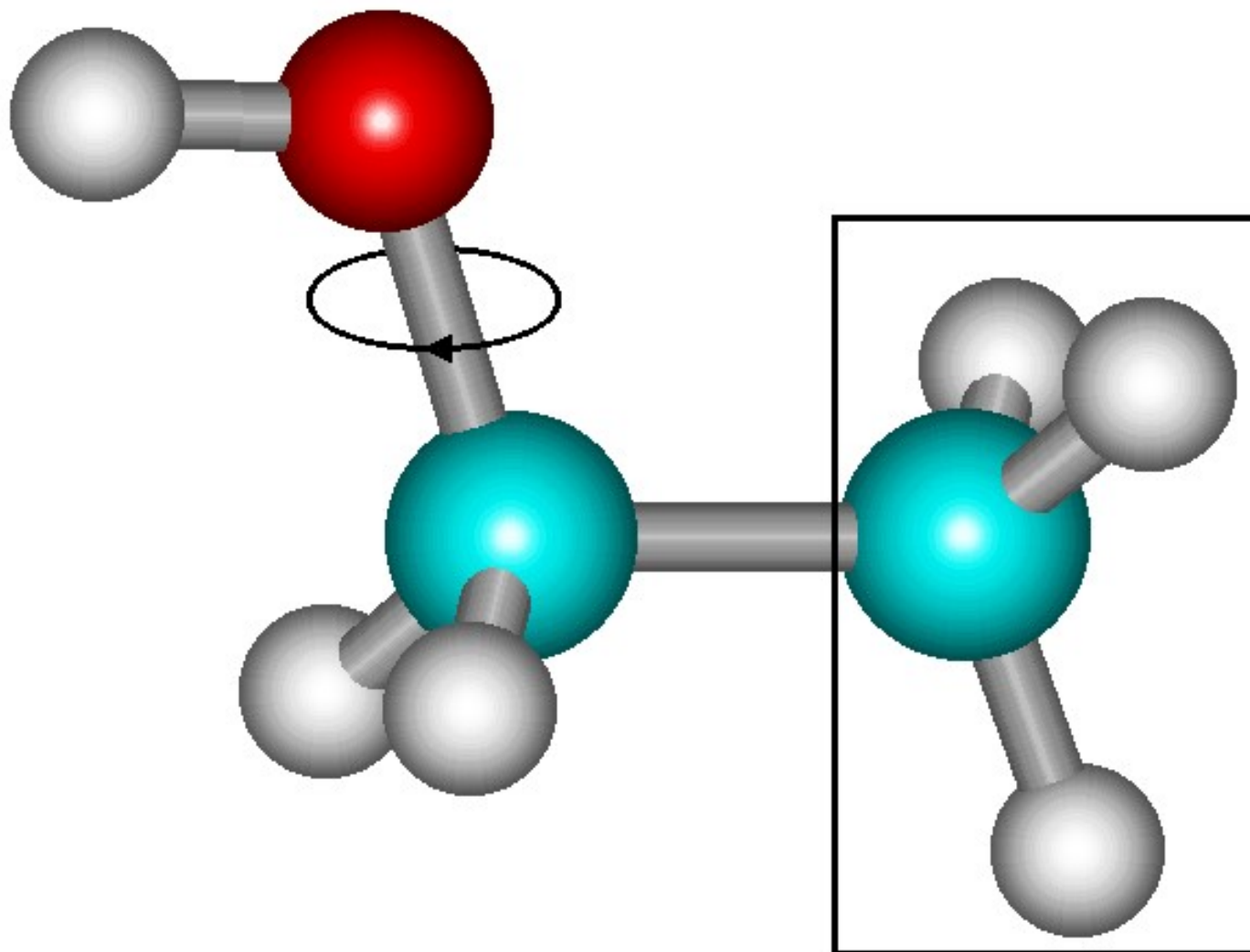
$$I_A = \sum m_{Ai} \cdot r_{Ai}^2$$

$$r_{Ai} = d_{Ai} \cdot \text{sen}(180 - a_{Ai})$$

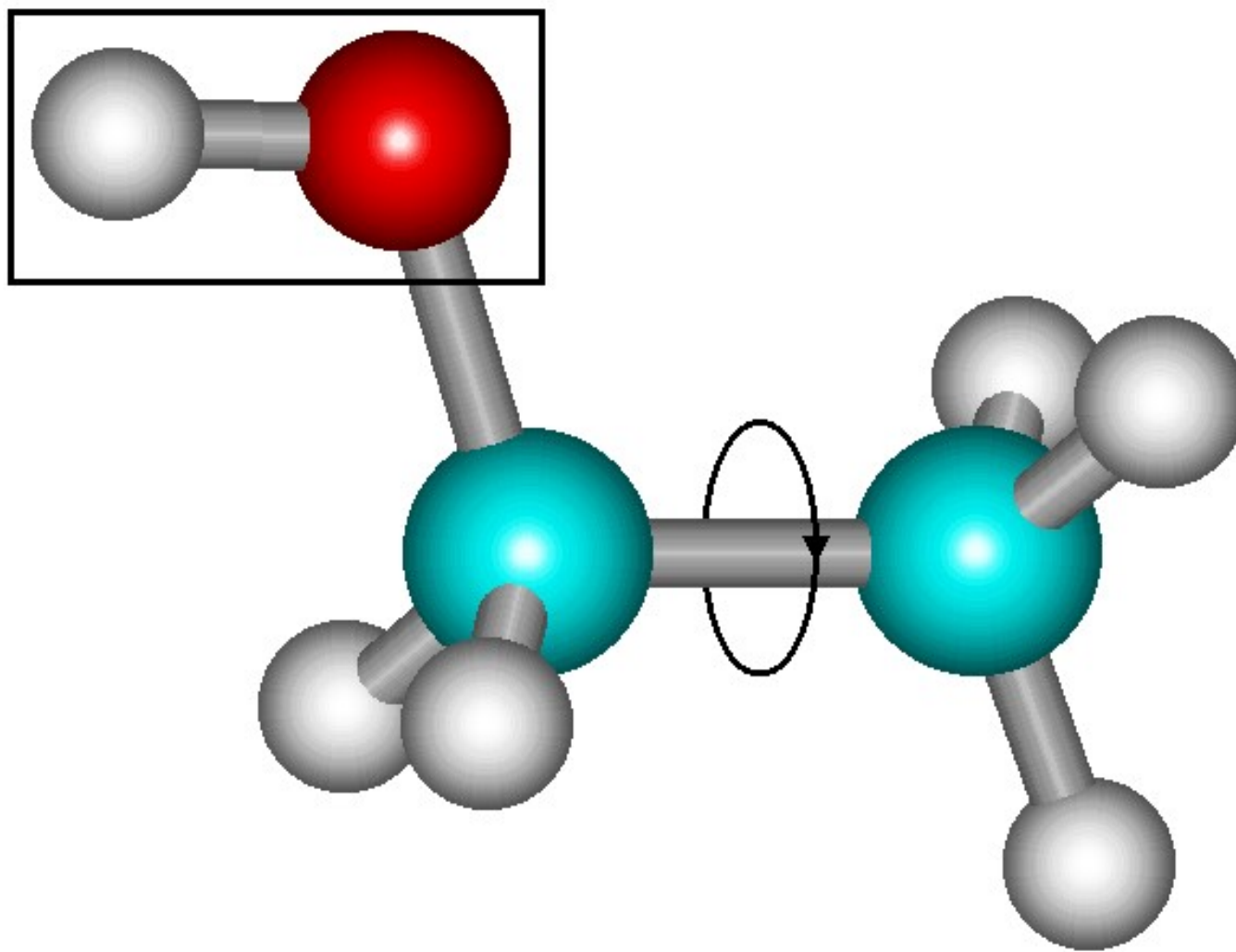
Más de un eje de rotación:



Etanol, Rotación 1:



Etanol, Rotación 2:



Centro de Masa de un Rotor:

$$\vec{r}_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i}{m_{tot}}$$

Ejemplo: Grupo CH₃

$$x_{CM} = \frac{m_C x_C + m_{H1} x_{H1} + m_{H2} x_{H2} + m_{H3} x_{H3}}{m_C + m_{H1} + m_{H2} + m_{H3}}$$

$$y_{CM} = \frac{m_C y_C + m_{H1} y_{H1} + m_{H2} y_{H2} + m_{H3} y_{H3}}{m_C + m_{H1} + m_{H2} + m_{H3}}$$

$$z_{CM} = \frac{m_C z_C + m_{H1} z_{H1} + m_{H2} z_{H2} + m_{H3} z_{H3}}{m_C + m_{H1} + m_{H2} + m_{H3}}$$

CM (x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})

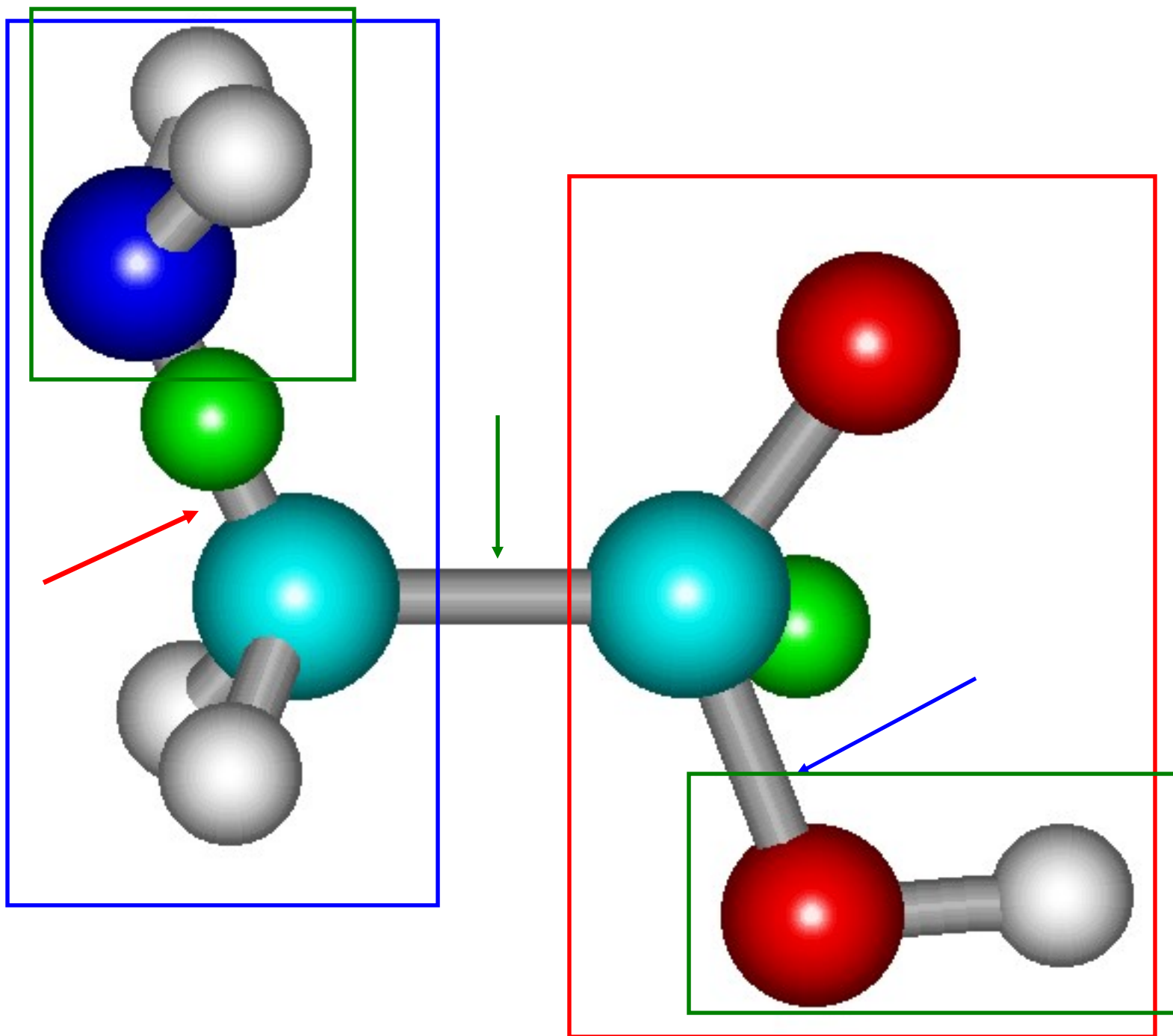
TextPad - [D:\annia\AA\GEOM\glyCM.ent *]

File Edit Search View Tools Macros Configure Window Help

glyCM.ent *

```
HEADER
REMARK glycina
HETATM 1 N 1 -1.310 1.036 1.047
HETATM 2 H 1 -1.307 0.347 1.793
HETATM 3 C 1 -0.052 0.977 0.326
HETATM 4 H 1 -0.049 1.713 -0.484
HETATM 5 C 1 0.293 -0.378 -0.279
HETATM 6 O 1 -0.385 -1.370 -0.201
HETATM 7 O 1 1.479 -0.343 -0.930
HETATM 8 H 1 -2.069 0.762 0.429
HETATM 9 H 1 1.630 -1.232 -1.285
HETATM 10 H 1 0.772 1.266 0.987
HETATM 11 H 1 -0.723 1.008 0.711
HETATM 12 H 1 0.500 -0.717 -0.497
CONNECT 1 2 3 8
CONNECT 2 1
CONNECT 3 1 4 5 10
CONNECT 4 3
CONNECT 5 3 6 7
CONNECT 6 5
CONNECT 7 5 9
CONNECT 8 1
CONNECT 9 7
CONNECT 10 3
END
```

ANSI Characters



Corrigiendo las funciones de particion calculadas con el Gaussian:

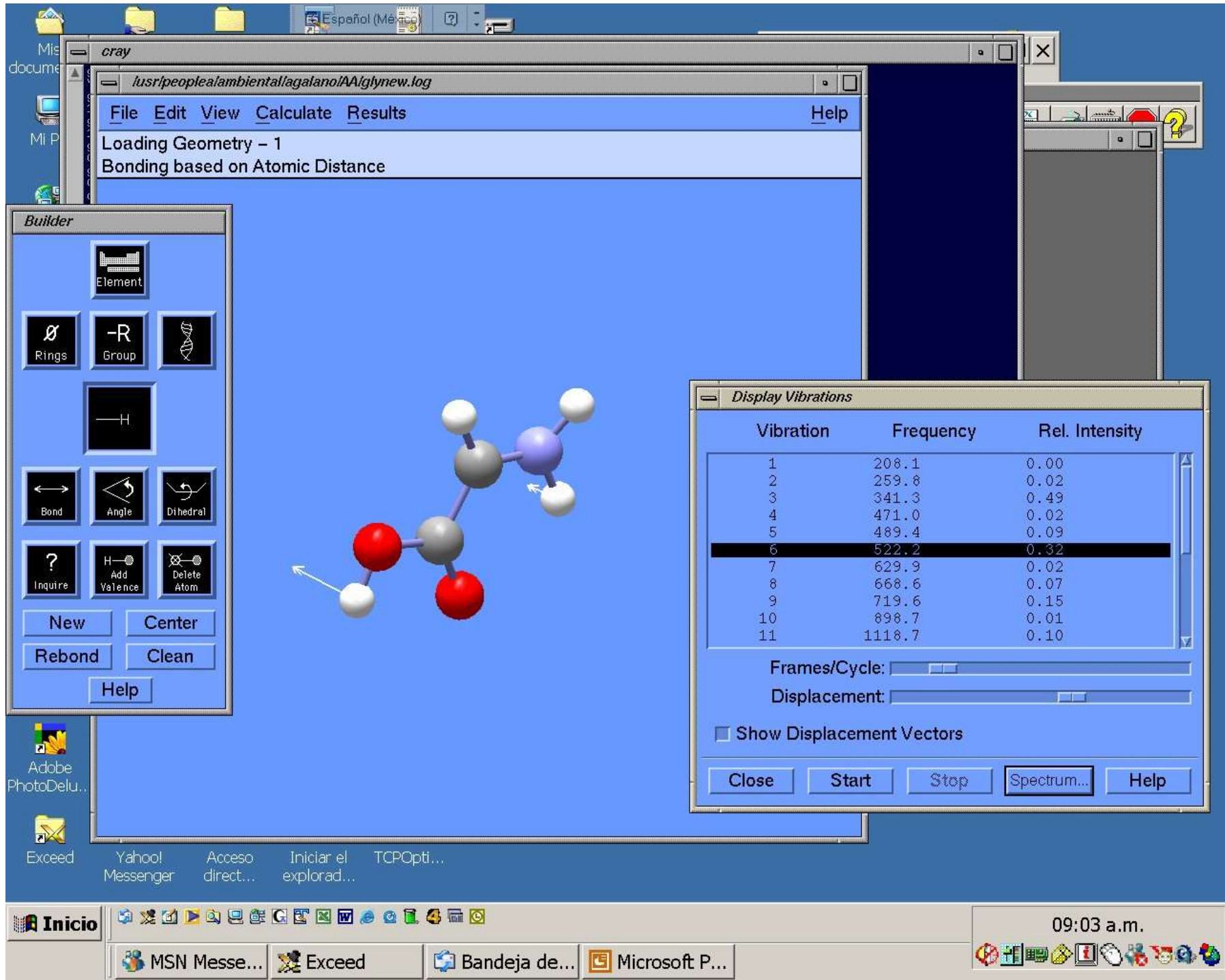
$$k^{corr} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B} \frac{\prod_{i=1}^p q_{\neq RI}^i \prod_{i=1}^m q_{AG}^i \prod_{i=1}^n q_{BG}^i}{\prod_{i=1}^p q_{\neq G}^i \prod_{i=1}^m q_{ARI}^i \prod_{i=1}^n q_{BRI}^i} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

m, n y p : número de rotaciones libres en A, B y el estado de transición, respectivamente;

q_{\neq} , q_A y q_B : funciones de partición totales (Gaussian),

$q_{\neq G}^i$, q_{AG}^i y q_{BG}^i : cada una de las funciones de partición correspondientes a las rotaciones internas, calculadas según el modelo del oscilador armónico (Gaussian)

$q_{\neq RI}^i$, q_{ARI}^i y q_{BRI}^i : cada una de las funciones de partición correspondientes a las rotaciones internas, calculadas según el modelo del rotor libre (o impedido)



cray
lusripeopleambiental/agalano/AAIglynew.log
File Edit View Calculate Results Help
Loading Geometry - 1
Bonding based on Atomic Distance

Builder

Element

Rings -R Group

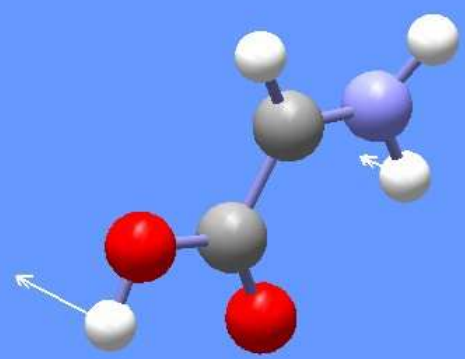
H

Bond Angle Dihedral

Inquire Add Valence Delete Atom

New Center
Rebond Clean

Help



Display Vibrations

Vibration	Frequency	Rel. Intensity
1	208.1	0.00
2	259.8	0.02
3	341.3	0.49
4	471.0	0.02
5	489.4	0.09
6	522.2	0.32
7	629.9	0.02
8	668.6	0.07
9	719.6	0.15
10	898.7	0.01
11	1118.7	0.10

Frames/Cycle:

Displacement:

Show Displacement Vectors

Close Start Stop Spectrum... Help

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	53.608	18.636	75.028
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	38.862
ROTATIONAL	0.889	2.981	25.422
VIBRATIONAL	51.830	12.674	10.744
VIBRATION 1	0.598	1.969	4.208
VIBRATION 2	0.640	1.832	2.086
VIBRATION 3	0.669	1.744	1.656
VIBRATION 4	0.821	1.332	0.758
VIBRATION 5	0.866	1.227	0.632
	Q	LOG10(Q)	LN(Q)
TOTAL BOT	0.465607D-23	-23.331981	-53.723871
→ TOTAL V=0	0.230568D+14	13.362799	30.768981
VIB (BOT)	0.227135D-35	-35.643715	-82.072688
VIB (BOT) 1	0.303068D+01	0.481540	1.108786
VIB (BOT) 2	0.969733D+00	-0.013348	-0.030734
VIB (BOT) 3	0.744369D+00	-0.128212	-0.295219
VIB (BOT) 4	0.366589D+00	-0.435820	-1.003514
VIB (BOT) 5	0.318914D+00	-0.496327	-1.142835
VIB (V=0)	0.112477D+02	1.051064	2.420165
VIB (V=0) 1	0.357164D+01	0.552868	1.273026
VIB (V=0) 2	0.159105D+01	0.201683	0.464392
VIB (V=0) 3	0.139671D+01	0.145106	0.334118
VIB (V=0) 4	0.111999D+01	0.049214	0.113320
VIB (V=0) 5	0.109305D+01	0.038639	0.088970
ELECTRONIC	0.100000D+01	0.000000	0.000000
TRANSLATIONAL	0.255464D+08	7.407330	17.056009
ROTATIONAL	0.802424D+05	4.904404	11.292808

Rotaciones Impedidas:

Barrera Torsional: Mayor barrera por la que tendría que pasarse al realizar una rotación de 360°

(1)
$$V = \frac{8\pi^2 I' \nu^2}{\sigma_{\text{int}}^2}$$
 ν : frecuencia vibracional torsional [s⁻¹]

(2) Recomendable: hacer un cálculo de dicha barrera utilizando el Gaussian

Programa: I' (uma Å²)
 ν (cm⁻¹)
 V_0 (kcal/mol)
 T (K)

Ired (amu*Å²) = 0.800000E+00
Vi(cm-1)= 0.157920E+03
V0(kcal/mol) = 0.337000E+01
Temp (K) = 0.290000E+03
Qfree = 0.548336E+01
Qhindered= 0.135956E+01

Ired (amu*Å²) = 0.800000E+00
Vi(cm-1)= 0.157920E+03
V0(kcal/mol) = 0.337000E+01
Temp (K) = 0.298150E+03
Qfree = 0.555987E+01
Qhindered= 0.150253E+01

Ired (amu*Å²) = 0.800000E+00
Vi(cm-1)= 0.157920E+03
V0(kcal/mol) = 0.337000E+01
Temp (K) = 0.310000E+03
Qfree = 0.566929E+01
Qhindered= 0.171649E+01

Fichero de entrada al Gaussian para el cálculo de una barrera de rotación:

```
%mem=1gb
%chk=cl2o2b31scan
#nosym B3LYP/6-311G(D,P) opt=addredundant geom=check guess=check
#iop(5/45=10000600) iop(5/46=05000800) iop(5/47=08101000)

ClOOCl

0,1
Cl,-0.7864158682,-0.422798122,-1.5157759529
O,-0.7816038292,-0.6888608881,0.2116918568
O,0.4782534419,-0.6150756723,0.7233273986
Cl,0.9291689916,1.0364153268,1.0757668916

1,2,3,4),s,35,10.0
```

Ángulo dihedro a(Cl-O-O-Cl)

 ! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.5144	-DE/DX = 0.	!
! R2	R(2,3)	1.2468	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(3,4)	1.5144	-DE/DX = 0.	!
! A1	A(1,2,3)	112.3046	-DE/DX = 0.	!
! A2	A(2,3,4)	112.3046	-DE/DX = 0.	!
! D1	D(1,2,3,4)	76.318	-DE/DX = 0.0059	!

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

⋮

Test job not archived.

```
1\1\GINC-CASANDRA\Scan\RB3LYP\6-311++G(3df,3pd)\C1202\AGALANO\20-Nov-2
002\0\#B3LYP/6-311++G(3DF,3PD) OPT=ADDREDUNDANT GEOM=CHECK GUESS=CHEC
K #IOP(5/45=10000600) IOP(5/46=07200800) IOP(5/47=10001000)\C1OOC1\0
,1\C1,-1.069417559,-0.7497104193,-0.7767935585\O,0.0551966457,0.251252
0133,-0.9400091367\O,0.2231303832,0.9451248517,0.0821174017\C1,0.93844
01336,0.1867095416,1.1805073161\Version=SGI64-G98RevA.7\State=1-A\HF=
-1099.06827,-1099.0678786,-1099.0669464,-1099.0657538,-1099.0644587,-1
099.0632509,-1099.0623359,-1099.0617609,-1099.0614114,-1099.061231,-10
99.0612601,-1099.0614873,-1099.0618853,-1099.0625419,-1099.0635475,-10
99.0648012,-1099.0660836,-1099.0672262,-1099.0680487,-1099.0682386,-10
99.0674689,-1099.0655925,-1099.0627769,-1099.0594748,-1099.0562114,-10
99.0534385,-1099.0514797,-1099.0505365,-1099.0506805,-1099.0519036,-10
99.054101,-1099.0570411,-1099.0603619,-1099.0635882,-1099.0661912,-109
9.0677782\RMSD=6.394e-10,6.877e-09,4.235e-09,6.938e-09,4.883e-09,4.367
e-09,3.289e-09,7.389e-09,4.143e-09,4.641e-09,5.293e-09,2.687e-09,5.771
e-09,9.078e-09,4.062e-09,4.917e-09,5.080e-09,4.505e-09,3.613e-09,3.728
e-09,5.837e-09,7.337e-09,5.465e-09,7.261e-09,6.078e-09,3.171e-09,4.185
e-09,3.562e-09,2.817e-09,9.490e-09,4.377e-09,3.546e-09,4.875e-09,5.097
e-09,3.692e-09,6.016e-09\PG=C02 [X(C1202)]\@
```

d(ClOOC)l	E (Hartree)	d(ClOOC)l	E (Hartree)	d(ClOOC)l	E (Hartree)
B3LYP	B3P86	B3PW91	TORSIONAL POTENTIAL (kcal/mol)		
4.8665	-1070.73570	3.7471	-1071.65709	4.3089	-1070.56400
14.8665	-1070.73635	13.7471	-1071.65768	14.3089	-1070.56463
24.8665	-1070.73774	23.7471	-1071.65902	24.3089	-1070.56602
34.8665	-1070.73995	33.7471	-1071.66120	34.3089	-1070.56826
44.8665	-1070.74290	43.7471	-1071.66413	44.3089	-1070.57126
54.8665	-1070.74618	53.7471	-1071.66741	54.3089	-1070.57460
64.8665	-1070.74911	63.7471	-1071.67034	64.3089	-1070.57758
74.8665	-1070.75106	73.7471	-1071.67229	74.3089	-1070.57956
84.8665	-1070.75172	83.7471	-1071.67295	84.3089	-1070.58023
94.8665	-1070.75110	93.7471	-1071.67232	94.3089	-1070.57960
104.8665	-1070.74950	103.7471	-1071.67069	104.3089	-1070.57796
114.8665	-1070.74746	113.7471	-1071.66857	114.3089	-1070.57584
124.8665	-1070.74552	123.7471	-1071.66652	124.3089	-1070.57378
134.8665	-1070.74396	133.7471	-1071.66482	134.3089	-1070.57209
144.8665	-1070.74287	143.7471	-1071.66362	144.3089	-1070.57090
154.8665	-1070.74228	153.7471	-1071.66295	154.3089	-1070.57023
164.8665	-1070.74199	163.7471	-1071.66261	164.3089	-1070.56989
174.8665	-1070.74183	173.7471	-1071.66244	174.3089	-1070.56972
184.8665	-1070.74183	183.7471	-1071.66241	184.3089	-1070.56970
194.8665	-1070.74198	193.7471	-1071.66255	194.3089	-1070.56986
204.8665	-1070.74227	203.7471	-1071.66284	204.3089	-1070.57017
214.8665	-1070.74285	213.7471	-1071.66341	214.3089	-1070.57078
224.8665	-1070.74392	223.7471	-1071.66447	224.3089	-1070.57189
234.8665	-1070.74547	233.7471	-1071.66606	234.3089	-1070.57352
244.8665	-1070.74740	243.7471	-1071.66803	244.3089	-1070.57554
254.8665	-1070.74945	253.7471	-1071.67018	254.3089	-1070.57769
264.8665	-1070.75107	263.7471	-1071.67199	264.3089	-1070.57943
274.8665	-1070.75172	273.7471	-1071.67290	274.3089	-1070.58022
284.8665	-1070.75109	283.7471	-1071.67258	284.3089	-1070.57973
294.8665	-1070.74918	293.7471	-1071.67093	294.3089	-1070.57792
304.8665	-1070.74627	303.7471	-1071.66820	304.3089	-1070.57505
314.8665	-1070.74298	313.7471	-1071.66495	314.3089	-1070.57172
324.8665	-1070.74002	323.7471	-1071.66187	324.3089	-1070.56863
334.8665	-1070.73778	333.7471	-1071.65948	334.3089	-1070.56628
344.8665	-1070.73637	343.7471	-1071.65794	344.3089	-1070.56478
354.8665	-1070.73571	353.7471	-1071.65717	354.3089	-1070.56404

TRANS
CIS

	B3LYP	B3P86	B3PW91	Exp
TRANS	6.205	6.582	6.599	8.7
CIS	10.052	9.951	10.187	16.3

