

Proyectos de Investigación utilizando la Química Computacional

1. ¿Qué quiero saber y con qué exactitud?
2. ¿Cuánto tiempo tomará la investigación?
3. ¿Qué aproximaciones se han hecho y cómo afectarán los resultados?
4. ¿Qué exactitud debo esperar de mis cálculos?

HF/6-311+G(2d,p)	Bond angle	1.3°		
	Bond length	0.035 Å		
B3LYP/6-311+G(2d,p)	Total energy	3.1 kcal/mol	HF/aug-cc-pVDZ	Atomization energy 85 kcal/mol
	Bond angle	1.4°		Proton affinity 3.5 kcal/mol
	Bond length	0.017 Å		EA 26 kcal/mol
MP2/6-311+G(2d,p)	Total energy	8.9 kcal/mol		IP 20 kcal/mol
				Bond length 0.01, 0.03 Å
				Bond angle 1.2°
				Scaled frequencies 70, 90, 110 cm ⁻¹
			MP2/aug-cc-pVDZ	Atomization energy 15 kcal/mol
				Proton affinity 3.8 kcal/mol
				EA 4 kcal/mol
				IP 5.5 kcal/mol
				Bond length 0.012, 0.038 Å
				Bond angle 0.5°
				Frequencies 50, 40, 180 cm ⁻¹
			B3LYP/6-311+G(3df,2p)	IP 0.177 eV
				EA 0.131 eV
			B3PW91/6-311+G(3df,2p)	IP 0.191 eV
				EA 0.145 eV

¿Qué programas usar?

Algunos Ejemplos de Paquetes integrados:

HyperChem: Principalmente utilizado en PCs
Como interface gráfica para crear ficheros de entrada para otros programas
Modo dibujo, muy fácil de usar
Incorpora *ab-initio*, semiempíricos, DFT, MM, DM, MC (pero pocas variantes)

NWChem: Código gratis
Ficheros de entrada ASCII (cartesianas o Z-matriz)
Incluye *ab-initio*, semiempíricos, DFT, MM, DM

Gaussian: Probablemente el paquete que incluye el mayor rango de funcionalidad de los códigos *ab-initio*
Incluye además DFT, MM, semiempíricos y QM/MM (oniom)
Ficheros de entrada ASCII de formato amigable
Interface gráfica propia (Gausview) y compatible con otras
Existente para variados sistemas operativos

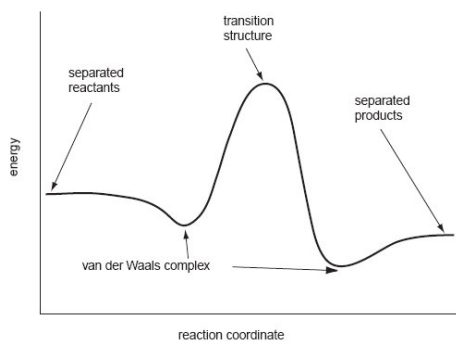
Tipos de modelación

Optimización de geometrías de especies estables (mínimos)

De una geometría de prueba (inicial) obtengo la conformación de mínima E
Obtengo energías electrónicas relativas
orbitales moleculares
PI, AE, Momentos dipolares, cargas

Optimización de geometrías de Estados de Transición (TS)

TS= estructura que corresponde al máximo de la curva de mínima energía potencial que une a reaccionantes y productos (imprescindible para calcular barreras de reacción y modelar mecanismos)

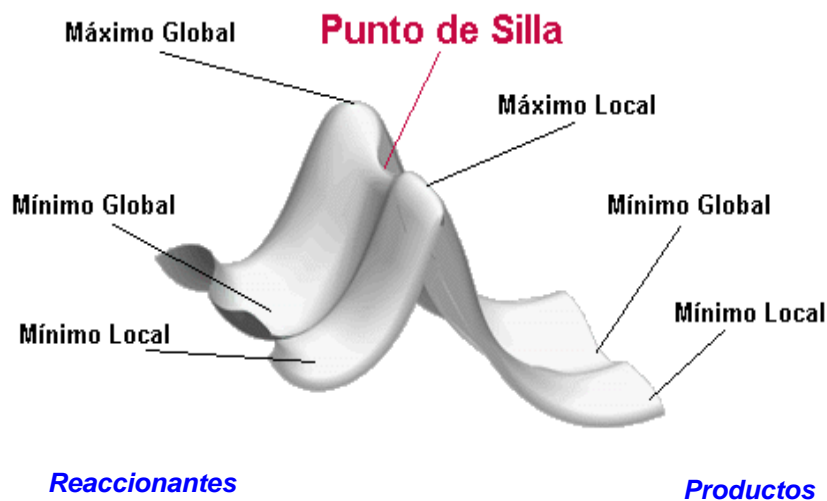


$$\frac{\partial E}{\partial r} = 0 \quad \text{Para toda } r$$

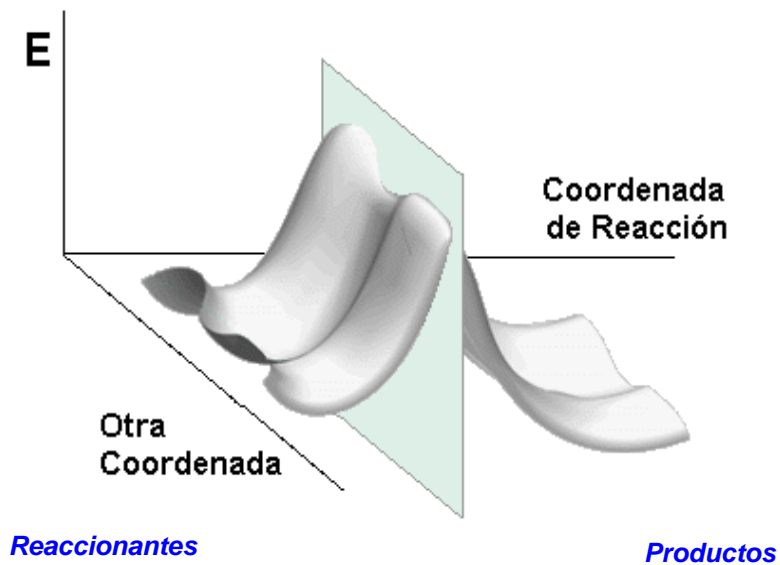
$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} > 0 \quad \text{Para todas las } r, \text{ excepto una: la coord. de reacc.}$$

Tipos de cálculos relacionados:
Saddle, IRC

Superficie de Energía Potencial



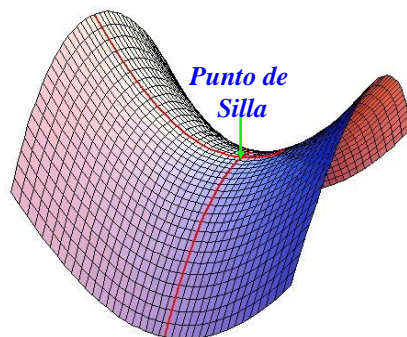
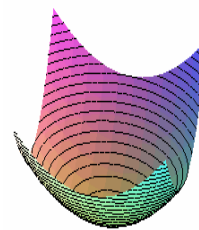
Superficie de Energía Potencial



Punto de Silla

- Punto Estacionario (gradiente =0)
- Matriz de Constantes de Fuerza con un único valor propio negativo (1 frecuencia imaginaria)
 - Punto de mayor E potencial en la línea continua que conecta reaccionantes y productos
 - Punto de mínima E que cumpla las tres anteriores

Mínimo



TS

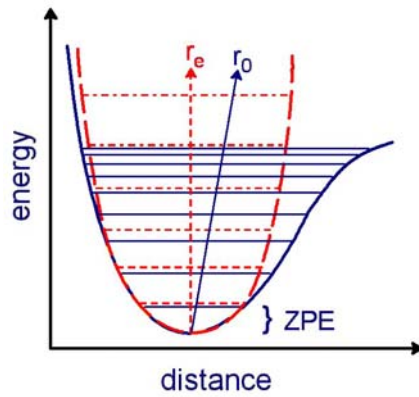
Hipersuperficie en el espacio de configuraciones que pasa por el punto de silla y divide la hipersuperficie de E potencial de la reacción:
(Reaccionantes | Productos)

Tipos de modelación

Vibraciones Moleculares (cálculos de frecuencias)

Cuando se optimizan geometrías, las E obtenidas corresponden a un mínimo en la curva de E potencial

Sin embargo los sistemas moleculares siempre presentan movimientos vibracionales



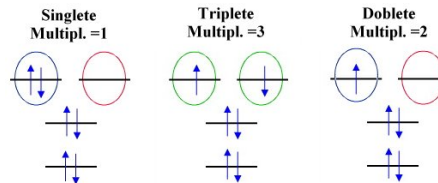
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}}$$

Terminología TS:
Constante de fuerza negativa
Frecuencia imaginaria

Correcciones: ZPE
TCE

Pasos para modelar sistemas moleculares:

- Definir una geometría inicial
- Determinar la carga del sistema
- Determinar la multiplicidad del sistema



- Decidir que tipo de modelación necesito
 - optimización de geometrías
 - cálculos de frecuencias
 - scan
 - Intrinsic reaction coordinate (IRC)
 - etc
- Decidir que método de cálculo necesito