

XABIER LÓPEZ, JON M. MATXAIN,

DAVID DE SANCHO & IRENE CASADEMONT

QUÍMICA FÍSICA II - PRÁCTICAS DE ORDENADOR

1

Introducción general

En este primer capítulo explicaremos los objetivos que queremos alcanzar y cuáles son las herramientas que vamos a utilizar. En los siguientes capítulos utilizaremos a fondo estas herramientas. Profundizaremos en la información que como químicos podemos extraer de la Mecánica Cuántica y en las relaciones que la computación permite establecer entre teoría y experimentos. En concreto el problema en que nos vamos a centrar es la determinación del espectro rotovibracional del monóxido de carbono (CO). Después determinaremos las variaciones en el espectro ultravioleta en presencia de diferentes disolventes.

Pero primero debemos introducir los fundamentos teóricos y las herramientas que vamos a utilizar para alcanzar nuestros objetivos. Por un lado, la mecánica cuántica; por otro, la computación, que se usa hoy en día para resolver las ecuaciones mecanocuánticas. Éstas han sido incorporadas en un *software* de cálculo, **Gaussian-03**, al que accederemos a través de los comandos del sistema operativo **Linux**.

Linux

Qué es Linux

Linux es una familia de sistemas operativos (OS) de código abierto organizados en torno al *Linux kernel*, desarrollado inicialmente por Linus Torvalds. La *Free Software Foundation* usa el nombre GNU/Linux para referirse a la familia de sistemas operativos así como a distribuciones específicas, que incluyen el kernel pero además multitud de programas y librerías del proyecto GNU. A pesar de que este sistema operativo no es el más extendido para usuarios domésticos, domina en el ámbito de la supercomputación, y ha sido la base para el desarrollo del Android OS.

Comandos de Linux

A pesar de que Linux dispone de un entorno gráfico análogo al de Windows o Mac OS X, la interfaz más importante entre el usuario y el sistema operativo en Linux es la **terminal**. En la Tabla 1.1 mostramos algunos de los comandos más habituales. En nuestro trabajo utilizaremos tanto la terminal como el entorno gráfico de Linux.

Comando	Descripción	Opciones
ls	Lista de archivos y directorios	-l, -lt, -ltr
pwd	Escribe el <i>path</i>	
df	Mostrar la cantidad de espacio libre en disco	-h
du	Mostrar uso de disco por parte de archivos y directorios	-h
man command	Mostrar manual del programa command	
grep	Seleccionar un argumento	
bg	Mandar proceso al <i>background</i>	
fg	Traer proceso al <i>foreground</i>	
touch file_name	Crear archivo	
rm file_name	Borrar archivo	-i, -r
cat file_name	Mostrar archivo por pantalla	
more file_name	Mostrar gradualmente el archivo	
nano file_name	Mostrar el archivo con el editor nano	
mv file1 file2	Mover archivo	
cp file1 file2	Crear copia de file1	-r
mkdir folder_name	Crear directorio	
cd folder_name	Cambio de directorio cd folder_name	

Tabla 1.1: Comandos habituales en el sistema operativo Linux

Introducción a la Química Cuántica

Las propiedades de los átomos y moléculas están descritas íntegramente por su función de onda, Ψ . Para obtener estas propiedades debemos ser capaces de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi_{\text{Tot}} = E_{\text{Tot}}\Psi_{\text{Tot}} \quad (1.1)$$

donde \hat{H} es el operador **hamiltoniano** y E_{Tot} es la energía total. A su vez, el hamiltoniano se puede escribir como una suma de cinco términos

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (1.2)$$

Los dos primeros términos de esta suma se corresponden con la energía cinética nuclear (\hat{T}_N) y la energía potencial de interacción entre núcleos (\hat{V}_{NN}). Ambos dependen de las coordenadas de los núcleos atómicos, $\{R_\alpha\}$. Análogamente, los términos \hat{T}_e y \hat{V}_{ee} corresponden a la energía cinética y potencial de los electrones, respectivamente, y dependen de las coordenadas de los electrones, $\{r_i\}$. Finalmente, \hat{V}_{eN} es el operador energía potencial núcleo-electrón, y es función tanto de $\{R_\alpha\}$ como de $\{r_i\}$. Por tanto, podemos escribir la ecuación de Schrödinger explícitamente de la siguiente manera

$$\hat{H}\Psi_{\text{Tot}} = (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN})\Psi_{\text{Tot}} = E_{\text{Tot}}\Psi_{\text{Tot}} \quad (1.3)$$

En los siguientes capítulos veremos qué valores adoptan estos términos en caso tanto de átomos individuales como en el caso de moléculas.

2

Átomos

Método de Hartree Fock para átomos

Planteamiento de las ecuaciones

En el caso de los átomos individuales, el término correspondiente a la interacción entre núcleos en la ecuación 1.3 es igual a cero, $\hat{V}_{NN} = 0$. Asimismo, podemos ignorar el efecto del movimiento traslacional del átomo. Por tanto, la expresión restante para el operador hamiltoniano es

$$\hat{H}_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \quad (2.1)$$

Todos los términos de este hamiltoniano electrónico dependen exclusivamente de las coordenadas electrónicas. Para este hamiltoniano podremos encontrar una función de onda que también es dependiente de las coordenadas electrónicas, $\Psi_e(\{r_i\})$. El valor propio correspondiente a esta función propia será la energía, E_e , de modo que la ecuación que debemos resolver es

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{r_i\}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \Psi_e(\{r_i\}) = E_e \Psi_e(\{r_i\}) \quad (2.2)$$

Soluciones para las ecuaciones

Lamentablemente, estas ecuaciones tienen una solución analítica sólo para átomos monoelectrónicos, a los que llamamos hidrogenoides. En los casos restantes, debemos usar métodos aproximados. En particular, el método que utilizaremos nosotros es el de Hartree-Fock (HF). En el método de Hartree-Fock, la función de onda para N electrones, Ψ_e^{HF} , se expresa como un conjunto de funciones monoelectrónicas (espín- orbitales), para cada una de las cuales usamos la siguiente descripción

$$\chi(x) = \phi_i(r)\sigma(s) \quad (2.3)$$

Los espín-orbitales tienen dos partes, espacial y de espín, y la parte de espín a su vez puede ser de dos tipos (α y β).

Input para el programa Gaussian

Output de Gaussian

3

Moléculas: Introducción

4

Moléculas. Optimización de la geometría

5

Moléculas: Cálculo de frecuencias

6

Espectro rotovibracional del CO

7

Estados excitados del CO (espectro ultravioleta-visible)