

# **Trabajo Práctico Computacional**

**Estructura de la Materia 3**

**Departamento de Física**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Universidad de Buenos Aires**

## **Integrantes**

Rosa María Sandá

Sebastián Schiavinato

## **Introducción. Información experimental**

El objetivo de este trabajo fue hacer un estudio de la molécula de ácido sulfhídrico, también conocida como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), utilizando una serie de métodos computacionales estándares en la física molecular. Este estudio abarca la determinación de su multiplicidad, geometría de equilibrio, potencial de ionización, energía del estado fundamental, así como el análisis de sus orbitales moleculares y naturales y su disociación.

El  $\text{H}_2\text{S}$  cuenta con 18 electrones (16 del S y 1 de cada H) y tiene carga 0 (neutra). La distancia entre el S y cada uno de los H es idéntica, e igual a 1,336 Å, y el ángulo H-S-H es de 92,11°. El dipolo experimental es de 0,970 Debye.

Esta molécula tiene una geometría simétrica que verifica el grupo puntual  $C_{2v}$ , que corresponde a tener dos planos de simetría verticales y una rotación en el eje formado por los dos planos en 180°. Esta simetría se puede observar en la Figura 1. A partir de estas operaciones de simetría se deduce la igualdad de las distancias entre S y los H, además de la existencia de un solo grado de libertad más, el ángulo entre H-S-H.

## **Desarrollo experimental y resultados**

### **Determinación de la multiplicidad de espín del estado fundamental**

Para determinar la multiplicidad de espín de la molécula  $\text{H}_2\text{S}$ , utilizando el *Gaussian 03W* se realizaron cálculos de Hartree Fock restringido (RHF) e irrestricto (UHF), utilizando a su vez dos multiplicidades distintas: 1(singlete) y 3(triplete). Se utilizó en todos los casos la base STO-3G y los datos experimentales para la geometría. Cabe aclarar que para el caso triplete, el Hartree Fock restringido realizado fue de capa abierta (ROHF), para romper con la condición de orbitales doblemente ocupados (que sólo puede dar una configuración singlete).

A partir de buscar la energía mínima entre las obtenidas para el estado fundamental de la molécula en cada caso (ver Tabla 1), se pudo determinar que la molécula del  $\text{H}_2\text{S}$  es un singlete ( $s=0$ ), resultado que se corrobora con los datos experimentales. Asimismo, la energía en este caso no sólo resultó mínima, sino que se pudo verificar que resultó igual para los dos métodos utilizados (RHF y UHF).

### **Optimización de geometría**

Una vez determinada la multiplicidad del  $\text{H}_2\text{S}$  (necesaria para los cálculos con el *Gaussian 03W*), se procedió en primera instancia a hacer una optimización de la geometría de la molécula, usando a su vez el método RHF con una base STO-3G. Como geometría inicial para hacer la optimización de la misma, se propuso una que respetara la simetría experimental de la molécula (con el átomo de azufre como origen de coordenadas, y los átomos de hidrógeno en un mismo plano, a igual distancia del azufre). La matriz de las coordenadas de cada uno de los átomos obtenida se observa comparativamente con la experimental en la Tabla 2. Nótese que la optimización respeta la simetría propuesta para la molécula, y las coordenadas de las posiciones de los átomos son muy parecidas en valor absoluto a las experimentales (difieren en menos de 0.1 Å). Notando a su vez lo difícil de hacer comparaciones viendo de forma directa la posición de los átomos, se decidió calcular el valor cuadrático medio (RMS) de las diferencias entre las posiciones de cada átomo obtenidas numéricamente y las dadas por los datos experimentales.

La optimización utilizando el método RHF se probó en otras bases más grandes (6-31G, 6-31G\*\*, cc-pVDZ y cc-pVTZ), utilizando como geometría inicial la obtenida en la optimización previa. Los resultados de la energía del estado fundamental para la geometría optimizada en cada caso, así como el valor RMS previamente detallado, se observan en la Tabla 3. Se pudo verificar cómo al ir aumentando el tamaño de la base, la energía fue disminuyendo, hasta alcanzar un mínimo para la base cc-pVTZ. Además se observa una particular deficiencia en el cálculo utilizando la base STO-3G (la energía con esta base resultó sorprendentemente 4  $E_h$  más alta que la obtenida con las bases más grandes), que se puede explicar asumiendo que la base tiene muy pocos elementos para describir a la molécula. Con las mismas bases se repitieron los cálculos

con el método de UHF, y se obtuvieron exactamente los mismos resultados que con RHF.

Considerando que el tiempo de cómputo aumentó considerablemente al utilizar la base cc-pVTZ, se decidió que la base óptima para los cálculos era la cc-pVDZ (teniendo en cuenta la relación costo computacional/resultados). Con esta base, se procedió a hacer nuevamente la optimización con otros métodos: CID, CISD y B3LYP. En los resultados (ver Tabla 3), se observa que la energía más baja tras la optimización fue la obtenida para el método DFT (B3LYP), casi  $1 E_h$  inferior que las obtenidas con todos los otros métodos, pero este resultado debe leerse con cuidado si se tiene en cuenta que los métodos DFT no respetan el principio variacional, por lo que podría tratarse de una energía por debajo de la energía del estado fundamental real. En cuanto a los dos métodos de configuración de interacciones, se puede apreciar la mejoría en el cálculo al hacer CID y CISD respecto de los métodos RHF/UHF en una disminución de la energía de los  $0.2 E_h$ . Teniendo en cuenta que al hacer CISD aumentó el tiempo de cálculo apreciablemente respecto de hacer CID, se concluye que el método/base óptimos para hacer los cálculos es el CID/cc-pVDZ, sumado a que fue el método con el que se obtuvo el menor RMS entre la geometría optimizada y la experimental (omitiendo el caso RHF/STO-3G, ya discutido y descartado).

Para todos los métodos, se verificó que las fuerzas sobre los núcleos (también devueltas por el *Gaussian 03W*), tienden a cero cerca de la geometría convergida (e iban disminuyendo con cada paso de la iteración). Asimismo, como las frecuencias vibracionales obtenidas en todos los casos son reales (ver Tabla 3), podemos afirmar que las geometrías halladas son estables.

### **Orbitales moleculares**

Para poder visualizar los orbitales moleculares del  $H_2S$ , se realizó un cálculo RHF usando la base 3-21G. Se optó por utilizar los datos experimentales para la geometría de la molécula. Utilizando la base mencionada, se obtuvieron 17 orbitales moleculares en total, 9 de los cuales estaban doblemente ocupados por los 18 electrones de la molécula. Los energías de los 9 orbitales ocupados resultaron todas menores a cero y no degeneradas (ver Tabla 4). El gap de energía entre el HOMO (orbital 9) y el LUMO (orbital 10) resultó de  $0,57 E_h$  (a dos cifras significativas).

Utilizando el *GaussView*, se graficaron los orbitales moleculares ocupados y el LUMO. Los mismos pueden observarse en la Figura 2, donde no se incluyen los orbitales moleculares 1 y 2 (los de más baja energía), por ser orbitales de core centrados en el átomo de azufre. A partir de los mismos, puede verificarse que el orbital molecular HOMO sólo tiene contribuciones de los orbitales atómicos del azufre, y que el orbital LUMO incluye contribuciones de los orbitales atómicos de tipo s de los dos Hidrógenos.

### **Determinación de la multiplicidad de espín del estado fundamental de la molécula simple y doblemente ionizada**

Para determinar la multiplicidad de espín del estado fundamental de la molécula simplemente ionizada ( $H_2S^+$ ) y doblemente ionizada ( $H_2S^{++}$ ), se hicieron cálculos ROHF y UHF con base 3-21G y datos experimentales para la geometría, utilizando a su vez varias multiplicidades distintas en cada caso, acordes al número de electrones de cada ion (multiplicidades pares para  $H_2S^+$ , de 17 electrones, y multiplicidades impares para  $H_2S^{++}$ , con 16 electrones). A partir de las energías obtenidas en cada caso (ver Tabla 5 y 6), se concluye que el  $H_2S^+$  es un doblete ( $s=\frac{1}{2}$ ) y que el  $H_2S^{++}$  es un triplete ( $s=1$ ).

### **Potencial de ionización**

Una vez determinada la multiplicidad de la molécula ionizada ( $H_2S^+$ ), se buscó determinar el potencial de ionización del  $H_2S$ . Para ello, se calculó utilizando distintos métodos la energía del estado fundamental para el  $H_2S^+$  y para el  $H_2S$  y se hizo la diferencia, lo que da la energía de ionización. Los métodos utilizados fueron RHF (ROHF para el caso de  $H_2S^+$ ), UHF, CID, BLYP y BLYP, y se usaron a su vez dos bases distintas: 3-21G y cc-pVDZ. En todos los casos se utilizó la geometría experimental de la molécula. A su vez, se calculó la energía de ionización utilizando el teorema de Koopman: el potencial de ionización es el módulo de la energía orbitalaria del HOMO

que se obtiene al hacer RHF en la molécula  $\text{H}_2\text{S}$ . Para nuestro caso, dicha energía resultó de  $0.39 E_h$  (a dos cifras significativas).

Los resultados pueden observarse en la Tabla 7, y si se los compara con la energía de ionización experimental, de  $0.38 E_h$  (a dos cifras significativas), se puede verificar que efectivamente el teorema de Koopman da una mejor aproximación al potencial de ionización que los métodos asociados a Hartree Fock (RHF, UHF y CID), debido a la aproximación de orbitales congelados, que pese a no tener correspondencia con la descripción física del fenómeno (al no tener en cuenta la nueva relajación del sistema ionizado), compensa el error asociado a la aproximación de Hartree Fock (que es suponer que el estado fundamental de cualquier molécula es unideterminantal). Mientras que por Teorema de Koopman el potencial difiere en  $0,01 E_h$  respecto del experimental, con los métodos de tipo Hartree-Fock el potencial difiere entre los  $0,02 E_h$  hasta los  $0,05 E_h$ . Por otra parte, se puede observar que los métodos DFT (BLYP y B3LYP), dan una aproximación tan buena como la de Koopman, ya que en ambos métodos (con las dos bases utilizadas), la energías de ionización obtenidas no difieren en más de  $0,01 E_h$  respecto del potencial de ionización experimental.

### **Orbitales naturales**

Para visualizar los orbitales naturales, los cuales justifican el uso de estructuras de Lewis para entender el enlace y la geometría de la molécula, se partió de los orbitales moleculares obtenidos del cálculo RHF en base 3-21g.

En la Figura 3 podemos ver los orbitales naturales para la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$ , donde no se grafican los orbitales 1 y 2 ya que son core de cada átomo y no agregan información relevante a la molécula. Se pueden ver los orbitales 3, 4 y 5 como orbitales de core ubicados en el S, mientras que los orbitales 6 y 9 son de tipo *lone pair*; estos orbitales se corresponden con los electrones libres de la estructura de Lewis para la molécula  $\text{H}_2\text{S}$  (ver Figura 2) y están centrados en el S. Los orbitales 7 y 8 son simétricos y justifican el enlace entre el S y cada uno de los H. En la Tabla 8 se muestra la ocupación y la energía de cada orbital.

### **Carga natural y dipolo natural**

Esta transformación de los orbitales también trae cambios en la distribución de la carga sobre cada átomo. La carga natural y la carga Mulliken (que corresponde a la carga deducida en el análisis poblacional que hace el *Gaussian 03W*) se pueden observar de forma comparativa en la Tabla 8.

Respecto al dipolo de la molécula  $\text{H}_2\text{S}$  (ver Tabla 9) no se observa un cambio significativo, aunque ambos dipolos difieren fuertemente del valor experimental (en casi un factor de 2). Como no se conoce un principio variacional para el dipolo, estos métodos no necesariamente se acercarán al valor experimental al aumentar la complejidad de ambos.

### **Disociación de la molécula**

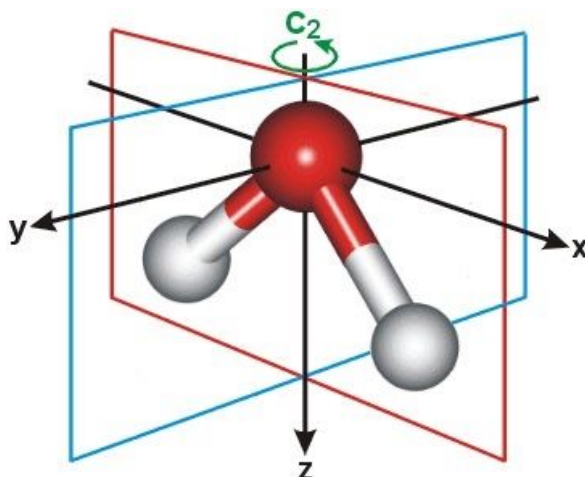
Por último, se calculó la energía del  $\text{H}_2\text{S}$  en función de la distancia H-S para varios métodos, manteniendo el ángulo H-S-H constante, para obtener la curva de energía potencial (PEC). En esta curva se esperó que el mínimo fuera alrededor de  $1,336 \text{ \AA}$  (valor experimental de equilibrio), así como se esperó que al tender la distancia al infinito la energía del sistema disociado correspondiera a la suma de la energía de dos átomos de hidrógeno y uno de azufre, que corresponde a la disociación real (en tres partes no interactuantes) del sistema.

En la Figura 5 se muestra la disociación para los métodos RHF y UHF, con la base 6-31G. Se corroboró que a partir de los  $3 \text{ \AA}$  el método restringido tiene una mayor energía que el irrestricto, ya que considerar la misma cantidad de orbitales de tipo  $\alpha$  y  $\beta$  agrega una correlación entre los átomos que no debería existir a largas distancias. Además se puede observar que la distancia de equilibrio experimental está en la zona de equilibrio de la molécula, lo que recupera el resultado de optimización que ya se había efectuado. Ni el método RHF ni el UHF describen correctamente la energía en el infinito, con lo que queda demostrado que el método sigue correlacionando los átomos aún prácticamente en el infinito (más de 2 veces la distancia de equilibrio).

Para comparar se repitió el cálculo con el método B3LYP en la base cc-pVDZ (para mejorar la convergencia), el cual puede verse en la Figura 6, y nuevamente se ve la diferencia entre el caso irrestricto y restringido. El punto de la curva donde se separan ambos casos es diferente al caso de Hartree Fock, lo que expone que esta diferencia no es simplemente producto de usar el caso restringido o irrestricto sino también depende del método computacional utilizado. El método UB3LYP tiene una energía en el infinito muy parecida al valor realmente disociado, como se ve en la Figura 6, lo que indica que permite describir mejor el proceso de disociación.

Finalmente, en la Figura 7 se observan las curvas de energía potencial para el caso restringido y los métodos HF, DFT y CISD. Cabe resaltar que la energía calculada por DFT tiene casi  $1 E_h$  menos que el resto de los métodos, lo que podría ser producto que el método no verifica el principio variacional.

## Anexo



**Figura 1** : Diagrama del grupo puntual de simetría  $C_{2v}$  de la molécula  $H_2S$  (S en rojo y H en blanco).

Multiplicidad	Método	$E_0$ ( $E_h$ )
1 (singleto)	RHF	-394,3115553
1 (singleto)	UHF	-394,3115553
3 (triplete)	ROHF	-394,0022780
3 (triplete)	UHF	-394,0070163

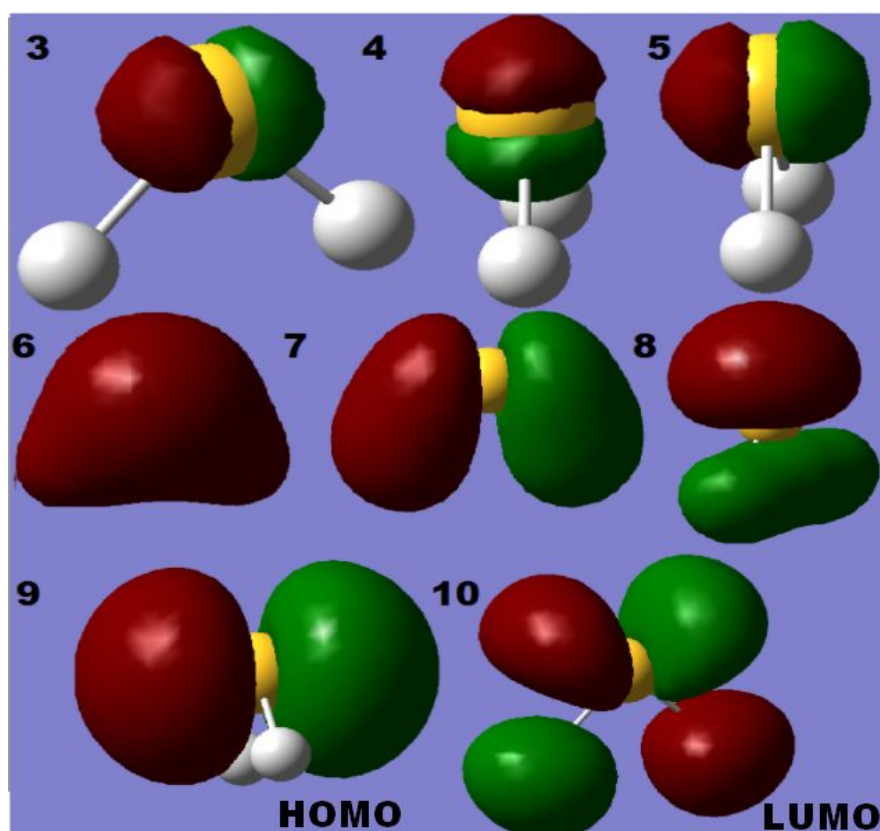
**Tabla 1:** Energías para el estado fundamental de la molécula  $H_2S$  ( $E_0$ ), obtenidas utilizando diferentes métodos de Hartree Fock y suponiendo dos multiplicidades de espín distintas. Se usó en todos los casos base STO-3G y la geometría experimental de la molécula

	Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Experimental	S	0	0	0,1030
	H(1)	0	0,9616	-0,8239
	H(2)	0	-0,9616	-0,8239
RHF, STO-3G, opt.	S	0	0	0,1021
	H(1)	0	0,9600	-0,8165
	H(2)	0	-0,9600	-0,8165

**Tabla 2:** Geometría experimental para el  $H_2S$  y geometría obtenida haciendo un cálculo de optimización con método RHF y base STO-3G. Las coordenadas de los átomos están dadas en un sistema de ejes cartesianos X-Y-Z.

Método	Base	RMS	$E_0$ ( $E_h$ )	Frecuencias ( $A_1, A_1, B_2$ ) [ $cm^{-1}$ ]
RHF/UHF	STO-3G	0,006	-394,3116301	1610, 3274, 3322
	6-31G	0,04	-398,6275514	2690, 1295, 2717
	6-31**	0,02	-398,6760496	2896, 1341, 2864
	cc-pVDZ	0,02	-398,6946749	2859, 1307, 2872
	cc-pVTZ	0,02	-398,7131154	2854, 1341, 2908
B3LYP	cc-pVDZ	0,03	-399,4097648	2672, 1192, 2689
CID	cc-pVDZ	0,01	-398,8534621	2777, 1237, 2790
CISD	cc-pVDZ	0,02	-398,8541566	2770, 1236, 2783

**Tabla 3:** Energías para el estado fundamental de la molécula  $H_2S$  ( $E_0$ ), frecuencias vibracionales y RMS de las diferencias entre las posiciones de cada átomo obtenidas numéricamente optimizando geometría y las dadas por los datos experimentales, con diferentes métodos y bases. Se destaca en celeste el método/base óptimos teniendo en cuenta la relación costo computacional/calidad de resultados.



**Figura 2:** Orbitales moleculares ocupados (3-9) y orbital molecular vacante de menor energía (10), obtenidos con GaussView, utilizando los resultados del cálculo RHF con base 3-21G para la molécula de  $H_2S$ . Dichos orbitales están numerados en función sus energías orbitalarias (ver Tabla 4).

OM	E. orbitalaria ( $E_h$ )	OM	E. orbitalaria ( $E_h$ )
1	-91,31955	6	-1,00328
2	-8,92265	7	-0,59226
3	-6,59767	8	-0,4939
4	-6,59584	9	-0,39279
5	-6,59227	10	0,18106

**Tabla 4:** Energías orbitarias para los orbitales moleculares (OM) ocupados (1-9), y el orbital vacante de menor energía (10), obtenidos del cálculo RHF con base 3-21G para la molécula de  $H_2S$ . Se resalta en color celeste el orbital HOMO (9) y el LUMO (10).

Multiplicidad	Método	$E_o^+(E_h)$
2 (doblete)	ROHF	-396,3477957
2 (doblete)	UHF	-396,3494201
4 (cuartete)	ROHF	-396,0279275
4 (cuartete)	UHF	-396,0294191

**Tabla 5:** Energías para el estado fundamental del catión  $H_2S^+$  ( $E_o^+$ ), obtenidas utilizando diferentes métodos de Hartree Fock y suponiendo dos multiplicidades de espín distintas. Se usó en todos los casos base 3-21G y la geometría experimental de la molécula.

Multiplicidad	Método	$E_o^{++}(E_h)$
1 (singlete)	ROHF	-395,5738373
1 (singlete)	UHF	-395,5738373
3 (triplete)	ROHF	-395,5760448
3 (triplete)	UHF	-395,5773692
5 (quintuplete)	UHF	-395,1910708

**Tabla 6:** Energías para el estado fundamental del catión  $H_2S^+$  ( $E_o^{++}$ ), obtenidas utilizando diferentes métodos de Hartree Fock y suponiendo dos multiplicidades de espín distintas. Se usó en todos los casos base 3-21G y la geometría experimental de la molécula.

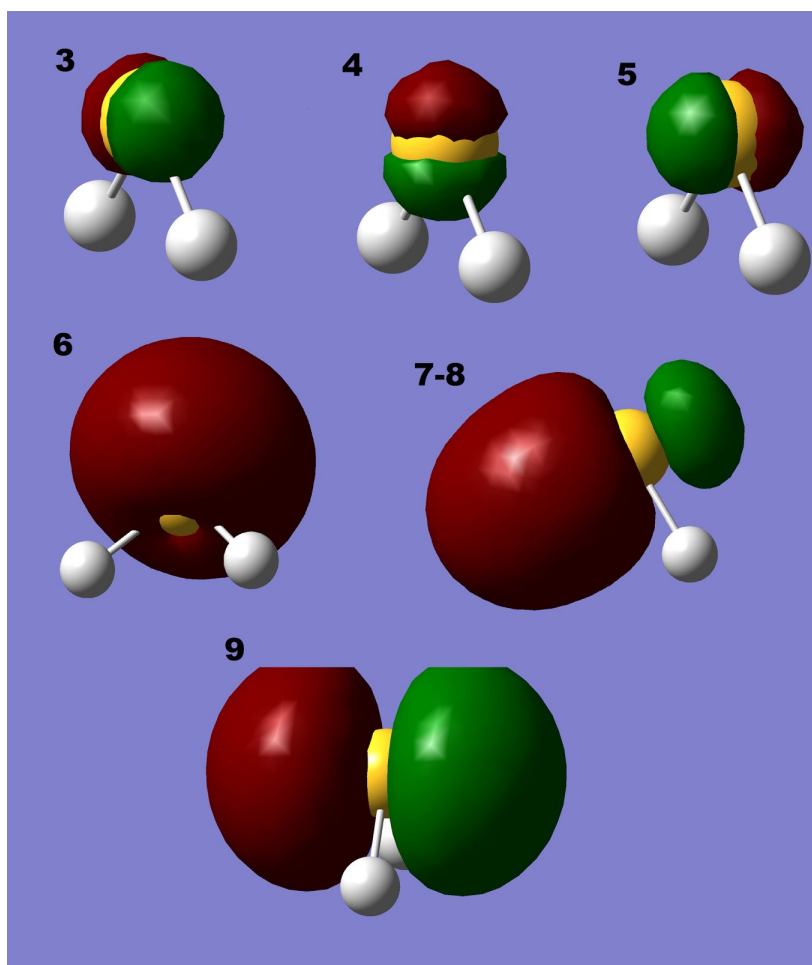


Método	Base	$E_0 (E_h)$	$E_0^+ (E_h)$	$IP(E_h)$
RHF/ROHF	3-21G	-396,7039571	-396,3477957	0,36
UHF	3-21G	-396,7039571	-396,3494201	0,35
	cc-pVDZ	-398,6945414	-398,3556018	0,34
BLYP	3-21G	-397,3804558	-396,9989329	0,38
	cc-pVDZ	-399,3790354	-399,0051823	0,37
B3LYP	3-21G	-397,4124927	-397,0227261	0,39
	cc-pVDZ	-399,4092724	-399,028500	0,38
CID	3-21G	-396,7039571	-396,3494212	0,35
	cc-pVDZ	-398,6945416	-398,3556083	0,34
Koopman	3-21 G/ RHF			0,39
Experimental				0,38

**Tabla 7:** Potencial de ionización calculador a partir de la diferencia entre la energías del estado fundamental del catión  $H_2S^+$  ( $E_0^+$ ) y de la molécula neutra  $H_2S$  ( $E_0$ ), calculadas a su vez con distintas bases y métodos, usando la geometría experimental de la molécula. Se incluye además el potencial de ionización calculado por teorema de Koopman (sacado de la energía orbitalaria del HUMO del cálculo RHF para el  $H_2S$  con base 3-21G), y el valor experimental de forma comparativa (todos con dos cifras significativas).



**Figura 3:** Estructura de Lewis del  $H_2S$ . Obtenida del applet <https://goo.gl/fFnA5M>



**Figura 4:** Diagrama de los orbitales naturales con el método RHF/3-21g, donde los orbitales 3,4 y 5 son de Core. El orbital 6 y 9 son Lone Pairs, que corresponde a los pares libres en la estructura de Lewis. Los orbitales 7 y 8, solo graficado uno porque son simétricos, son finalmente los orbitales enlazantes o *bonding*

Orbital	Tipo	Ocupación	Energía
3	CR	1,99922	-8,78321
4	CR	2,0000	-6,58774
5	CR	1,99983	-6,59035
6	LP	2,00000	-0,83012
7	BD	1,99852	-0,76027
8	BD	1,99852	-0,76027
9	LP	2,00000	-0,39732

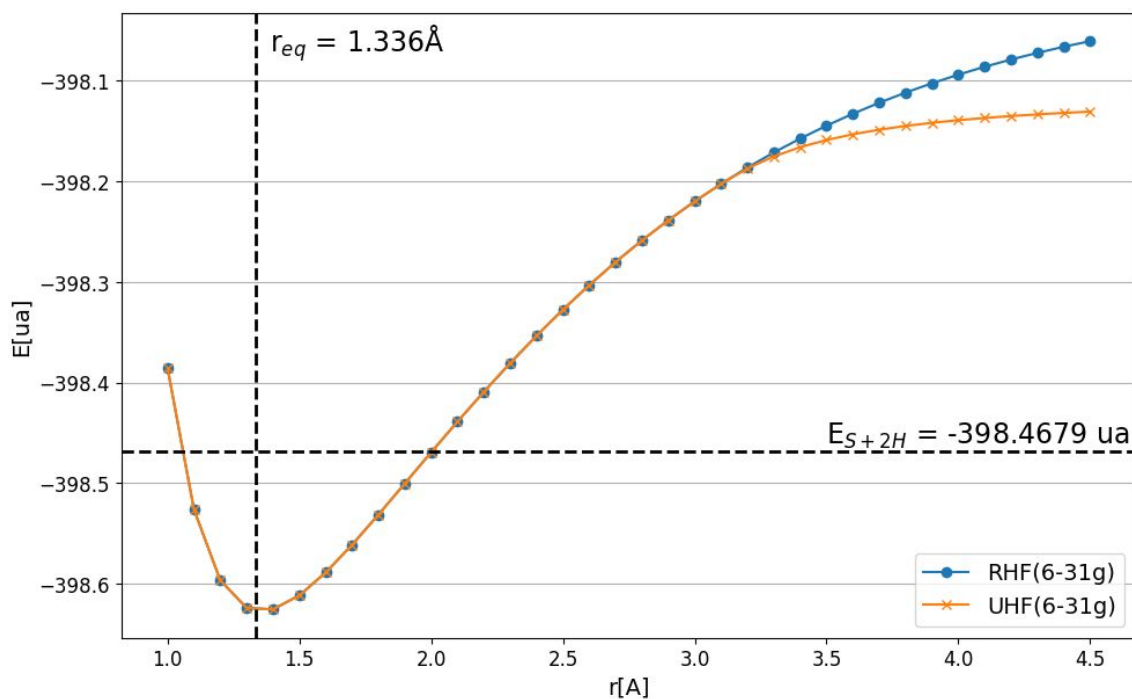
**Tabla 8:** Ocupación, tipo y energía de los orbitales naturales de la Figura 4, obtenidos del método RHF/3-21g.

Atomo	Nro	Carga natural [e <sup>-</sup> ]	Carga Mulliken [e <sup>-</sup> ]
S	1	-0,26645	-0,15818
H	2	0,13323	0,07909
H	3	0,13323	0,07909

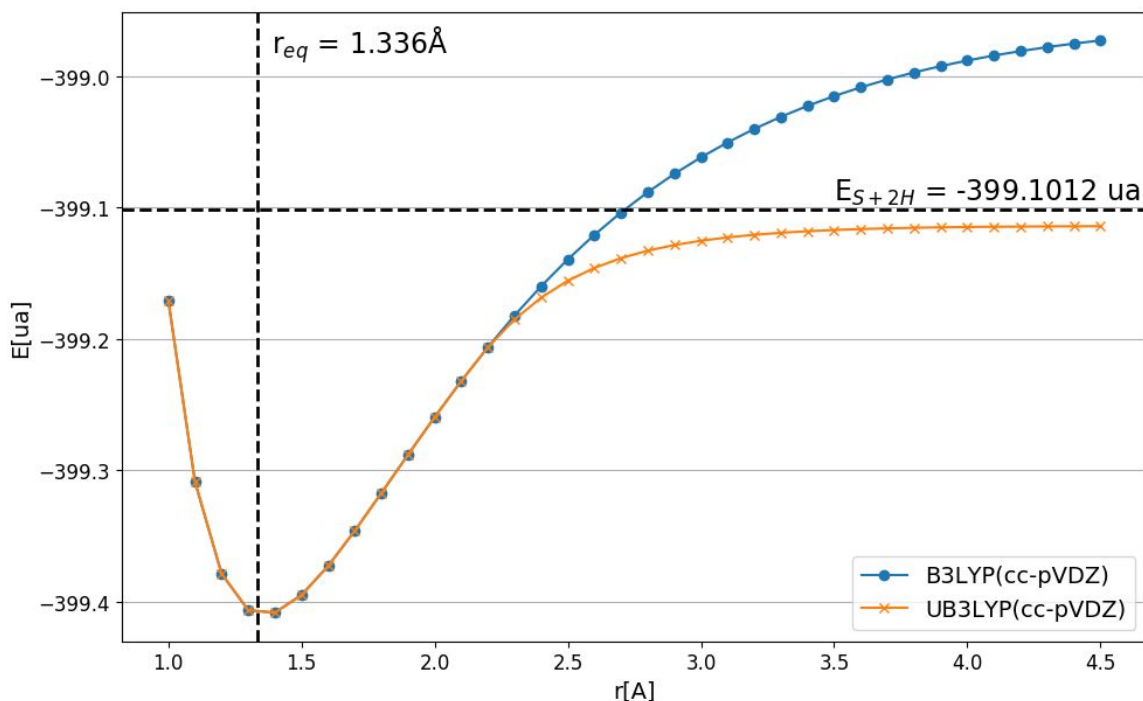
**Tabla 9:** Carga natural versus carga Mulliken, obtenidas por el método RHF/3-21g

Dipolo natural			Dipolo Mulliken		
x[D]	y[D]	z[D]	x[D]	y[D]	z[D]
0	0	-1,8100	0	0	-1,8103

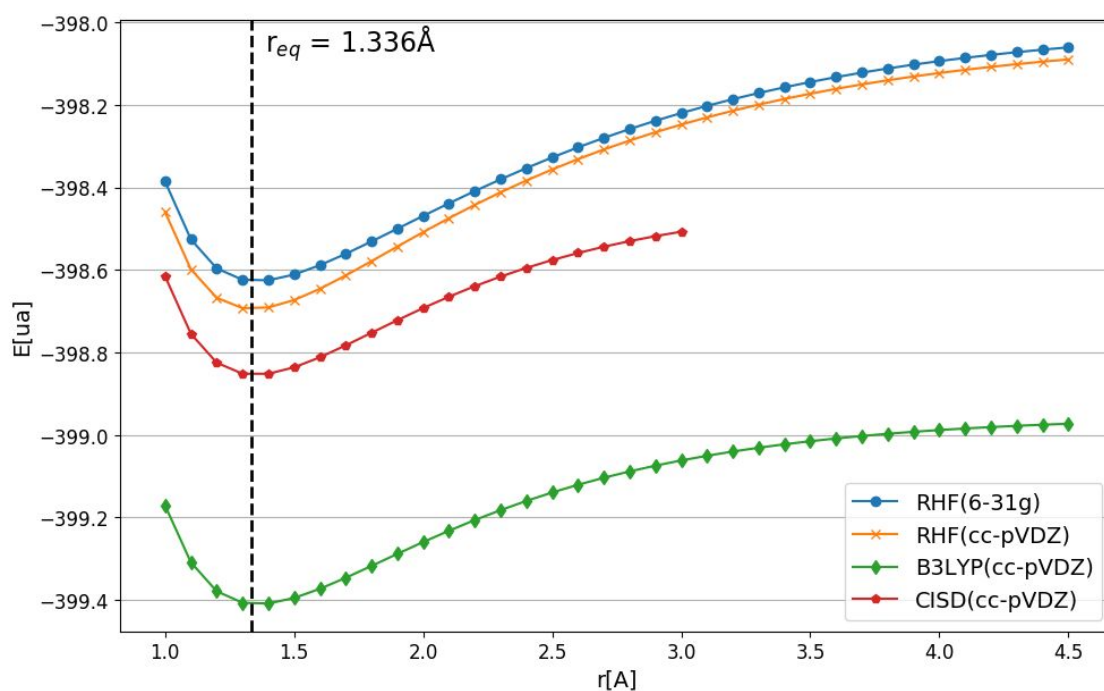
**Tabla 10:** Dipolo natural versus dipolo Mulliken, obtenidas con el método RHF/3-21g



**Figura 5:** Energía de la molécula versus distancia H-S para la molécula H<sub>2</sub>S con método RHF y UHF, base 6-31G. La línea horizontal representa la energía de S + 2H por el método RHF/6-31g, mientras que la línea vertical es la distancia de equilibrio experimental de la molécula.



**Figura 6:** Energía de la molécula versus distancia H-S para la molécula  $\text{H}_2\text{S}$  con el método B3LYP y UB3LYP, base cc-pVDZ. Se observa la diferencia entre el método restringido e irrestricto, a una menor distancia que para el cálculo con HF. Además el método irrestricto describe correctamente la energía de los átomos totalmente disociados



**Figura 7:** Energía de la molécula versus distancia H-S para la molécula  $\text{H}_2\text{S}$  con diferentes métodos en el caso restringido. La distancia de equilibrio experimental se grafica en la línea vertical punteada para comparar el equilibrio de cada método