

Informe final de les pràctiques P1, P3 i P4

Roger Bellido Peralta

En aquest informe final de les primeres pràctiques de Modelització Molecular es recullen els mètodes i els resultats utilitzats per analitzar el perfil d'energia de la molècula 2,2'-bitiofè. Per a fer-ho, s'ha partit de la Z-matrix que informa de l'estructura bàsica del sistema (posteriorment optimitzada) i s'ha estudiat com evoluciona l'energia d'aquest quan es fa rotar l'enllaç entre els dos anells de tiofè units per un enllaç C-C (a través dels mètodes de DFT i HF). Finalment, s'ha aproximat la corba energètica obtenida mitjançant una expansió de Fourier en cosinus.

Pràctica 1: construcció d'una Z-matrix

L'objectiu de la primera pràctica era construir una Z-matrix, un fitxer de text de coordenades tal que el programa Gaussean sigui capaç d'interpretar. El resultat que obtenim és la representació d'una molècula, d'acord amb les especificacions introduïdes. El format de referència utilitzat és el que relaciona les posicions de cada àtom respecte dels que el precedeixen, necessitant establir un ordre i una planificació en la definició de la molècula. Després, podem obtenir un altre format on les posicions dels àtoms es donen en funció de coordenades cartesianes.

Arribats a aquest punt, el següent pas és enviar el nostre arxiu a Gaussean per tal que optimitzi la nostra molècula. Aquí és on comença tot: inicialment, definim una sèrie de distàncies, angles i angles dièdrics entre àtoms. Si bé aquestes poden no ser ben bé les magnituds reals, no és rellevant, ja que un dels objectius de fer servir Gaussean és que optimitzi aquestes variables.

El com és important: a la nostra Z-matrix inicial, hem d'especificar la càrrega de la molècula i la seva multiplicitat. Després, a mesura que anem indicant al programa els diferents àtoms que conformen l'estructura i com estan distribuïts, aquest realitza els càlculs pertinents d'interacció entre àtoms per tal d'optimitzar les magnituds que li hem proporcionat inicialment.

En aquesta estructura, les dues primeres línies serveixen per, més endavant, especificar criteris de càlcul com la quantitat de memòria o el nombre de processadors a utilitzar, l'arxiu de *check* a generar, el tipus de mètode de computació o les accions que ha de fer el programa amb les dades que li introduïm.

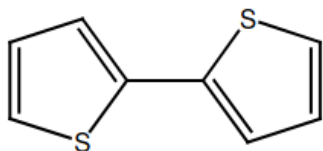


FIG. 1: Esquema de la molècula de bitiofè.

El cas concret que plantejava la pràctica era la construcció de la Z-matrix del bitiofè, una molècula aromàtica formada per dos pentàgons acoblats a través d'un enllaç entre els carbonis més propers a

l'àtom de silici i un invertit respecte l'altre, tal i com es mostra a la figura 1. Cal denotar que els enllaços d'hidrogen s'han omès per simplificar la comprensió de l'esquema.

Així, la Z-matrix de la molècula en qüestió quedaria com:

```
mem=3GB
%NProcShared=4
%chk=bithi.chk
#P B3LYP/6-31+G opt freq
```

bithiophene

```
O 1
C
C 1 R1
C 2 R2 1 A1
S 3 R3 2 A2 1 D1
C 4 R3 3 A3 2 D1
C 5 R4 4 A4 3 D2
S 6 R3 5 A4 4 D3
C 7 R3 6 A3 5 D2
C 8 R2 7 A2 6 D1
C 9 R1 8 A1 7 D1
H 1 R5 2 A5 4 D1
H 2 R5 1 A5 3 D1
H 3 R5 4 A6 5 D1
H 8 R5 7 A6 6 D1
H 9 R5 8 A5 7 D1
H 10 R5 9 A5 8 D1
```

Variables:

```
R1=1.43
R2=1.34
R3=1.72
R4=1.46
R5=1.07
A1=112.6
A2=111.0
A3=91.6
A4=127.0
A5=236.5
A6=233.0
D1=0.0
D2=180.0
D3=180.0
```

Aquesta serà la informació que proporcionarem a Gaussean per tal que, a través de càlculs aproximats per DFT (especificat mitjançant B3LYP), resolgui les equacions de Hartree-Fock partint d'un *basis*

set adequat, que en el nostre cas seria 6-31+G. Juntament amb les instruccions *opt freq*, estem dient al programa que volem que ens optimitzi la molècula i que ens informi de l'energia d'aquesta per l'optimització trobada.

Podem observar que l'angle dièdric al voltant del qual girarà tot serà el D3, que és el que defineix la rotació relativa entre els dos tiofens.

Pràctica 3: Determinació de l'energia de conformació

La totalitat d'aquesta pràctica es construeix sobre els resultats de la primera. Partirem de la molècula de bitiofè construïda i la tornarem a enviar a optimitzar, aquesta vegada però especificant que volem congelar (*freeze*) un angle dièdric en concret: el de l'enllaç entre els tiofens. Per això, afegirem al final de la Z-matrix la següent ordre:

```
[...]
D 4 5 6 7 F
```

Aquest afegit indica al programa que optimitzi la totalitat de la molècula a excepció de l'angle dièdric indicat. La finalitat és que, un cop feta la optimització, farem un escanejat d'aquest angle en concret: començant des de 0 i fins a 360, a intervals de 10, i demanarem al programa que ens informi de l'energia de la configuració concreta per tal de poder dibuixar un perfil de l'energia de la molècula a mesura que canvia l'angle dièdric de l'enllaç entre tiofens.

La ordre a introduir per fer l'escanejat dels angles és la que apareix al final de tot del text següent:

```
%mem=3GB
%NProcShared=4
chk=bithi_scan.chk
# B3LYP/6-31G Opt=ModRedundant
{# HF/6-31G Opt=ModRedundant}

[...]
D 4 5 6 7 S 36 10.0
```

Com es pot observar a l'exemple de dalt, farem servir dos procediments de càlcul: DFT i HF. La idea és poder comparar les energies obtingudes i relacionar-les amb els mètodes utilitzats [2].

La teoria de densitat funcional (DFT) té per objectiu calcular l'energia total d'una molècula a partir d'una suposició clau: que l'energia electrònica total està relacionada amb la densitat electrònica global. En aquest cas, considerem dues contribucions de l'energia: la interacció Coulombiana electrons-nucli en forma de potencial extern i un segon terme que considera tant l'energia cinètica dels electrons com la contribució de la interacció inter-electrònica.

La resolució d'aquest mètode es basa en teorema de variacions, que estableix que l'energia calculada a través d'una aproximació a la funció d'ona sempre serà major que l'energia real. D'aquesta manera, si busquem una minimització d'aquesta aproximació, estarem garantint que el nostre resultat serà el més proper possible a la realitat.

Per altra banda, el mètode de Hartree-Fock (HF) també fa servir el mètode de variacions com a pedra angular. Apart, les equacions de HF s'obtenen considerant en tot moment ortonormalitat entre els orbitals moleculars.

Com el nostre cas és el d'un sistema polieletrònic, realment tenim interaccions entre els electrons (de tipus Coulombianes i d'intercanvi). A través de desenvolupar equacions, acabem assumint que els electrons es mouen en un camp fixe que inclou el nucli atòmic i els altres electrons i es calculen en la seva totalitat les funcions d'ona de tots els electrons involucrats.

Dels dos escanejats obtenim una taula de dades d'on podem treure tant els valors dels angles com els valors de les energies que buscàvem. A partir d'aquesta taula, hem de trobar una manera d'aconseguir reproduir el perfil de l'energia de la molècula a partir d'una aproximació computacional.

Com a referència, ens podem basar en l'article de Alemán i Julia [1] per comprovar que, efectivament, el nostre perfil d'energies segons el mètode de HF és coherent amb resultats anteriors.

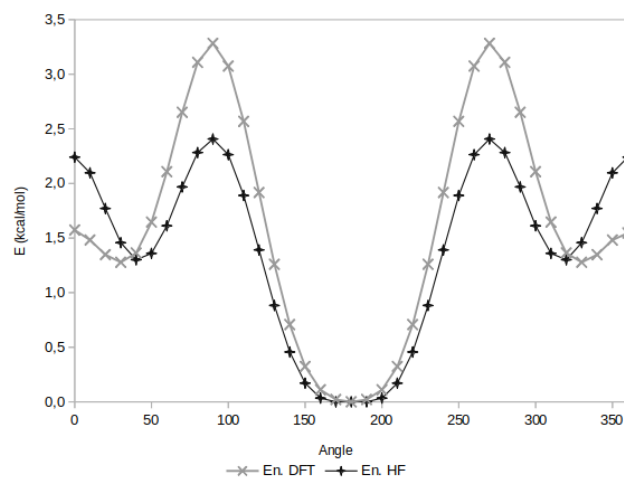


FIG. 2: Energies obtingudes del bitiofè segons els dos mètodes.

Podem veure, doncs, com els dos mètodes donen perfils significativament semblants, però alhora amb diferències notables.

Un dels trets comuns que podem observar és que el mínim absolut de l'energia es troba a $E_{min} \approx 180^\circ$, segons els dos mètodes. Igual que també assenyalen dos mínims relatius a $E'_{min} \approx 35^\circ$ i $E'_{min} \approx 325^\circ$, que ens indica la presència d'un estat plenament estable i

de dos estats metaestables.

En quant a les diferències, podem observar que la barrera de potencial entre mínims és major en el cas de DFT mentre que baixa una mica per HF. De la mateixa manera, per DFT trobem que el potencial a vèncer per passar entre estats metaestables és menor (menys definit) que per HF.

Pràctica 4: Ajust del potencial de l'anell intern del bitiofè

Així doncs, ens trobem amb que Gaussean ens ha proporcionat un escombrat de totes les energies possibles que pot prendre la molècula segons cada possible configuració de l'angle dièdric de l'enllaç C-C entre ens dos tiofens.

Per tal de poder exportar els nostres resultats a sistemes amb situacions i entorns comparables, hem de trobar una expressió que reproduïxi el perfil del potencial de la manera més fidel possible.

Pensant en aquest objectiu, ajustarem els potencials de rotació a través d'una expansió de

Fourier de cosinus, del tipus:

$$E = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \lambda)]$$

on, de manera estàndard, utilitzarem 3 o 5 termes. Per altra banda, l'error que pretenem minimitzar mitjançant *nonlinear solvers* d'eines com Excel o Calc està calculat com:

$$err = (E_{QM} - E_{Fourier})^2$$

calculada per cada energia de cada angle i sumades per tal de poder considerar un error general de l'aproximació.

Tal i com es mostra a la figura que es pot veure a continuació, l'aproximació per 3 termes no acaba de poder reproduir del tot bé el perfil de l'energia que hem obtingut. Ampliant el nombre de termes a 5, comprovem que, efectivament, el perfil es pot resseguir de manera gairabé perfecta.

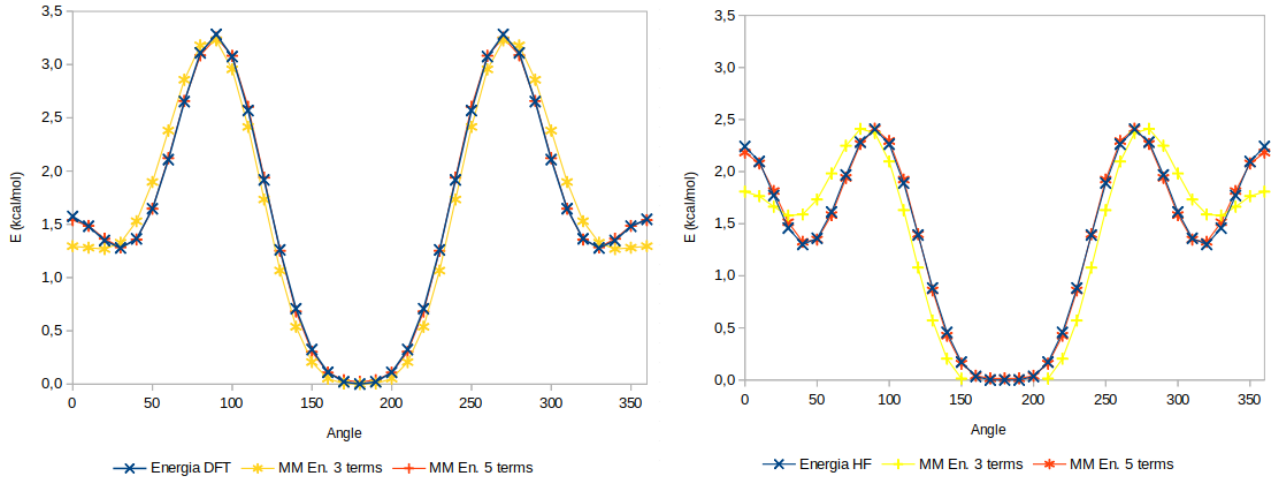


FIG. 3: Ajustos de l'expansió de Fourier en cosinus.

DFT	1r	2n	3r	Error	1r	2n	3r	4t	5è	Error
V_n	2.5795	1.2941	-0.7008	0.9816	2.4727	-0.3848	-0.5095	0.8404	0.8072	0.0119
n	2	1	-4		-2	-3	1	-1	4	
λ	180.0009	0.0040	180.0012		180.0026	179.9862	136.4904	335.3279	359.9937	
HF	1r	2n	3r	Error	1r	2n	3r	4t	5è	Error
V_n	1.8076	1.4685	-0.6331	2.3271	1.4659	-0.5997	-0.5024	1.5675	0.7899	0.0312
n	1	2	-4		-2	-3	2	-1	4	
λ	359.9999	180.0037	179.9936		199.8536	179.9829	97.6637	0.0016	0.0039	

TABLE I: Paràmetres obtinguts per l'expansió de cosinus per 3 i 5 termes, respectivament. V_n en *kcal/mol*.

Tal i com podem observar a la figura 3, els perfils de les energies obtinguts per cada mètode són similars tot i diferir en alguns punts. Per exemple, podem veure que els mínims relatius (tot i prendre valors molt similars en els dos casos) els trobem per valors

$\sim 30^\circ$ en el cas de DFT i $\sim 40^\circ$ en el cas de HF. També es pot notar que el màxim relatiu entre els dos mínims relatius és més subtil en el cas de DFT, mentre que és més acusat en el cas de HF. Això el que ens indica és que, en el cas de DFT, la situació

de metaestabilitat és fràgil, ja que una pertorbació petita podria fer canviar l'angle de la molècula amb relativa facilitat, portant inclús al sistema a un estat oscil·lant entre els dos mínims relatius. En el cas de HF, però, es crearia una barrera d'energia

casi tant gran com la que separa el mínim relatiu del mínim absolut, afavorint l'estat metaestable.

Totes les figures i les dades utilitzades es poden trobar a [3].

[1] Carlos Alemán and Luis Julia, *π conjugation in 2,2'-Bithiophene and Its Dimethyl Derivatives: Model Compounds of Organic Conducting Polymers Based on Thiophene Rings*, Phys. Chem. 1996, 100, 1524-1529.

[2] Andrew R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications, Second Edition*, Glaxo Wellcome Research and Development, 2001.

[3] Repositori de gitHub on es troben els arxius finals de les pràctiques: <https://github.com/sowor14/MoMo>.