

---

# Tutoría 1: Cálculos de orbitales moleculares

---

## T1.1 Introducción

Esta tutoría trata de los métodos teóricos y las técnicas computacionales usados para predecir y reproducir el comportamiento molecular. Los cálculos más simples se pueden realizar a mano, pero los ordenadores son imprescindibles en la gran mayoría de casos. Los métodos teóricos se dividen en dos grandes grupos:

- a) **Modelado molecular.** La característica común a las técnicas de modelado molecular es que utilizan como nivel más bajo de información los átomos individuales (o pequeños grupos de átomos), en contraste con los métodos cuánticos que consideran de forma explícita a los electrones.

Uno de los aspectos del modelado molecular es la *mecánica molecular* que usa la mecánica clásica como base física para describir las moléculas. Los átomos son descritos normalmente como cargas puntuales que tienen una masa asociada. Las interacciones entre los átomos vecinos se describen mediante interacciones de tipo muelle (para los enlaces covalentes) y fuerzas de van der Waals.

La ventaja del modelaje molecular es que reduce la complejidad del sistema, permitiendo trabajar con moléculas de mayor tamaño. En muchas ocasiones, el modelaje molecular se utiliza como paso previo para obtener una geometría de partida de una molécula, antes de realizar un cálculo mecano-cuántico. En moléculas complejas como, por ejemplo, enzimas se pueden combinar métodos de mecánica molecular (en el ejemplo, para simular la disposición conformacional de las proteínas) con otros de mecánica cuántica sobre la parte de la molécula en la que se centra la reactividad (en el ejemplo, el centro metálico).

- b) **Métodos cuánticos.** Una de las aplicaciones de la química cuántica es el estudio del comportamiento electrónico de átomos y moléculas y su relación con la estructura molecular y la reactividad química. La base de los cálculos cuánticos es la ecuación de ondas de Schrödinger, cuya resolución sólo es posible mediante aproximaciones (excepto cuando únicamente hay dos partículas interaccionando, como es el caso del protón y electrón del átomo de hidrógeno). La *teoría enlace de valencia* (EV o VB), la *teoría de orbitales moleculares* (OM o MO) o la *teoría del funcional de densidad* (DFT) constituyen distintas aproximaciones a la resolución de la ecuación de ondas.

Los métodos basados en orbitales moleculares han sido ampliamente aplicados en química computacional, aunque en la actualidad los métodos DFT han adquirido una amplia popularidad debido a que dan resultados de precisión comparable a los mejores métodos de OM con tiempos de cálculo más reducidos.

Existen varios métodos de OM que se diferencian en la importancia de las aproximaciones realizadas. Los métodos más aproximados usan algunos parámetros empíricos, evitando que tengan que ser calculados. Estos métodos se conocen con el nombre de *métodos semi-empíricos* en contraste con los *métodos ab-initio* que no requieren de parámetros empíricos.

## T1.2 Programas de química computacional

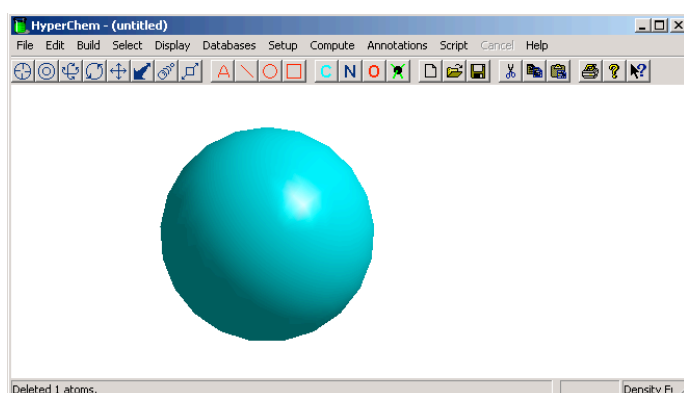
En su origen, la entrada de datos en los programas de cálculo se realizaba mediante un archivo de texto en el que, entre otros datos, era preciso introducir manualmente las coordenadas de los átomos en la molécula. El programa generaba, a su vez, un nuevo archivo de texto que incluía los resultados del cálculo (por ejemplo, los coeficientes de participación de cada orbital atómico en cada orbital molecular). Los programas actuales, como HyperChem, utilizan una interfase gráfica que facilita en gran medida la entrada de datos y la visualización de los resultados. Este tipo de programas presentan características como las siguientes:

- La molécula puede introducirse gráficamente dibujándola en pantalla, sin necesidad de suministrar coordenadas atómicas. Los programas suelen usar bases de datos internas para predecir, en lo posible, distancias y ángulos de enlace.
- Un único programa suele integrar diferentes métodos computacionales, tanto de modelaje molecular como de mecánica cuántica, que pueden ser aplicados a la misma molécula.
- Los resultados del cálculo pueden ser visualizados de forma gráfica (por ejemplo, la distribución de cargas, los orbitales moleculares, etc.).

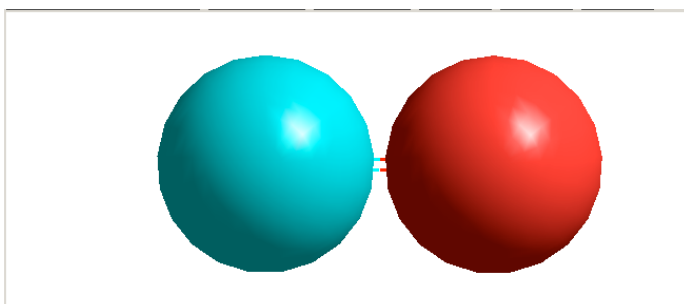
### T1.3 Ejemplo de cálculo de OM de la molécula de CO mediante el software HyperChem

A continuación se describe paso a paso cómo se realizaría un cálculo de OM sobre la molécula de CO.

**1) Dibujo de la molécula.** Antes de empezar, conviene hacer clic en el submenú Display > Rendering y seleccionar “Balls” en la pestaña de “Rendering Options”. También conviene seleccionar el submenú Select > Atoms.

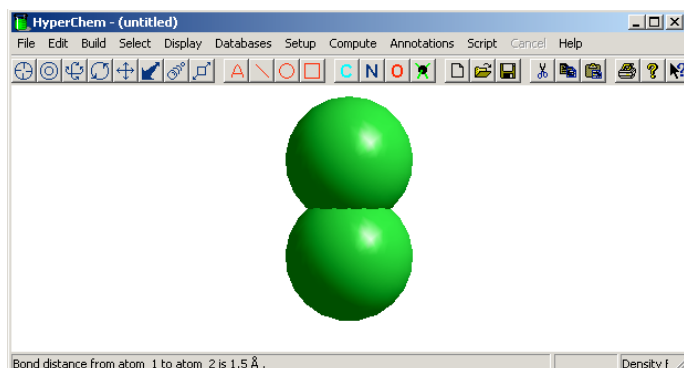


**Figura T2.1.** Se hace clic en el ícono de dibujar (primer ícono de la barra por la izquierda) y después clic en “C” y en cualquier punto de la pantalla. Aparece una esfera que representa al carbono.



**Figura T2.2.** Hacer clic ahora en el símbolo “O” y arrastrar el ratón, sin dejar de hacer clic, desde el átomo de carbono hasta cualquier otro punto de la pantalla. Aparecerá otra esfera, que representa al oxígeno, enlazada con el carbono.

Alternativamente, se puede situar la esfera del oxígeno donde se desee y luego arrastrar el ratón desde el C al O para unirlos mediante un enlace.



**Figura T2.3.** Seleccione el submenú Build > Model Build. El programa aplicará las distancias (y, en su caso, ángulos de enlace) que considere más apropiadas de su base de datos interna.

Escoja la herramienta de seleccionar (segundo ícono por la izquierda) y haga clic en cada uno de los átomos. Compruebe que la distancia CO que aparece en la se corresponde con la experimental (1,13 Å para el CO).

La distancia aparece en la barra inferior de la ventana de HyperChem. Si, como en este caso, la distancia no es correcta rectifíquela en Edit > Set Bond Length.

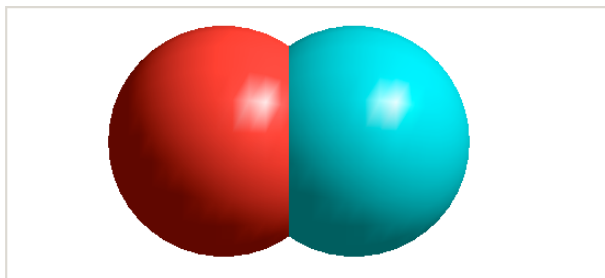
**2) Alineación de la molécula con los ejes cartesianos y elección de vista (OPCIONAL).** A continuación, es útil alinear la molécula con los ejes de la forma estandarizada (es decir, asignar el eje z a la dirección del eje principal):

- a) Seleccione Display > Show Inertial Axes.
- b) Seleccione Edit > Align Molecules y seleccione alinee según corresponda.

También es útil situar el átomo central en el centro de coordenadas:

- c) Seleccione el átomo central (en este caso, cualquiera de los dos puede ser considerado el central), seguido Edit > Translate, “Translate selection to origin” y OK.

Finalmente, elija una vista de la molécula adecuada.



**Figura T2.4.** Mueva la molécula con las herramientas de giro (tercer a quinto ícono por la izquierda) para visualizarla de la forma adecuada.

Alternativamente, escoja un eje de visualización en Edit > Align Viewer (el eje  $x$  le dará una vista adecuada).

### 3) Ejecución del cálculo.

En primer lugar, escogeremos el método de cálculo:

- a) Para escoger el método de OM semiempírico de Hückel ampliado, seleccione el submenú Setup > Semiempirical y haga clic en “Extended Hückel” y OK.

Para guardar los resultados del cálculo en un archivo:

- b) Seleccione File > Star Log..., compruebe que hay un “1” en la casilla “Quantum Print Level” (así la salida contendrá toda la información deseada), nombre el archivo y haga clic en OK.

Para iniciar el cálculo:

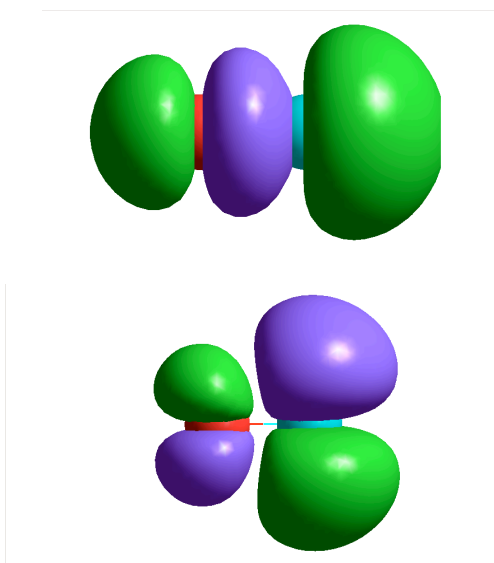
- c) Seleccione Compute > Single Point.

Una vez haya finalizado el cálculo:

- s) Seleccione File > Stop Log. Envíe el archivo del Log a su dirección de correo electrónico o guárdelo en un dispositivo USB.

### 4) Visualización de los resultados.

Hyperchem permite visualizar gráficamente los orbitales moleculares y otras propiedades moleculares calculadas (distribución de cargas, etc.).



**Figura T2.5.** Para visualizar, por ejemplo, el orbital HOMO, seleccione en Compute > Orbitals, seleccione HOMO – 0, 3D isosurface

**Figura T2.5.** Para visualizar, por ejemplo, el orbital LUMO, seleccione en Compute > Orbitals, seleccione LUMO – 0, 3D isosurface

Copie y pegue los dibujos de los OM que desee en un archivo Word y guarde éste en su dispositivo USB o remítalos a su dirección de correo.

### 5) Trabajar con el listado de salida (Log).

```

HyperChem log start -- Mon Nov 22 01:26:58 2010.
Single Point, SemiEmpirical, molecule = CO.hin.
ExtendedHuckel
Extended-Huckel Calculation:
Singlet State Calculation
Number of Electrons = 10
Starting Extended-Huckel calculation with 8 orbitals
Charge on the System = 0
Total Orbitals = 8
Number of Double Occupied Levels = 5
Unweighted Huckel Constant = 1.7500000
d Orbitals on Si...Cl If Any Not Included

                Eigenvalues (eV) and Eigenvectors
Mol. Orbital      1          2          3          4          5          6
Symmetry:         1 SI         2 SI         1 PI         1 PI         3 SI         2 PI
Eigenvalue        -34.56481   -18.95163   -15.62530   -15.62530   -13.48923   -9.19870
S C 1            -0.31921   0.64302    0.00000    -0.00000    -0.41454    -0.00000
Px C 1            -0.00000   0.00000    -0.37069    0.00105    -0.00000    0.72360
Py C 1             0.00000   -0.00000    -0.00105   -0.37069    0.00000    -0.63955
Pz C 1             0.06703   0.33411    0.00000    -0.00000   -0.56672    0.00000
S O 2            -0.79487   -0.33003   -0.00000    0.00000   -0.06031    0.00000
Px O 2            -0.00000   0.00000   -0.83875    0.00237   -0.00000   -0.45362
Py O 2            -0.00000   -0.00000   -0.00237   -0.83875    0.00000    0.40093
Pz O 2             0.02716   0.55624   -0.00000    0.00000    0.68775    0.00000

Mol. Orbital      7          8
Symmetry:         2 PI         4 SI
Eigenvalue        -9.19870    40.38628
S C 1            -0.00000   1.03746
Px C 1             0.63955   -0.00000
Py C 1             0.72360    0.00000
Pz C 1            -0.00000   -1.20803
S O 2             0.00000   -1.18037
Px O 2            -0.40093    0.00000
Py O 2            -0.45362    0.00000
Pz O 2             0.00000   -0.85987

Energy=-4531.775849 Symmetry=C*V
***** RESULTS *****
Sum of One-Electron Energies = -4531.7758489 (kcal/mol)
Sum of One-Electron Energies = -7.221700317 (a.u.)
----- Molecular Point Group: C*V -----
----- EIGENVALUES(eV) AND SYMMETRIES -----
Symmetry:         1 SI         2 SI         1 PI         1 PI         3 SI
Eigenvalue:        -34.564809   -18.951630   -15.625303   -15.625303   -13.489229
Symmetry:         2 PI         2 PI         4 SI
Eigenvalue:        -9.198698    -9.198698    40.386282
----- ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS -----
AO:                1 S C         1 Px C         1 Py C         1 Pz C         2 S O
                  1.472942    0.433902    0.433902    1.124050    1.674280
AO:                2 Px O         2 Py O         2 Pz O
                  1.566098    1.566098    1.728728
----- NET CHARGES AND COORDINATES -----
Atom Z      Charge                Coordinates(Angstrom)
                        x          y          z
1  6      0.535204                0.00000    0.00000    0.00000
2  8     -0.535203                -0.00000    0.00000   -1.13000

```

La cabecera del archivo recoge el método de cálculo, el número de electrones y orbitales, y la carga de la molécula, entre otros datos generales.

Cada columna (1 a 8) corresponde a un orbital molecular. Debajo de la simetría del orbital, se refleja su energía (en eV) y, seguidamente, los coeficientes con los que participa cada orbital atómico en dicho orbital molecular.

La energía total, en kcal/mol y unidades atómicas.

De nuevo, la energías de cada orbital molecular.

La ocupación de cada orbital atómico en la molécula.

Las coordenadas y la carga parcial sobre cada átomo.

### T1.4 Trabajo a realizar

Cada alumno realizará uno de los siguientes tipos de trabajo:

- Representar un diagrama de interacción a partir de los resultados obtenidos en un cálculo de Hückel ampliado con una de las siguientes moléculas: CO, H<sub>2</sub>O, NO, I<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BeH<sub>2</sub>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, MoH<sub>6</sub><sup>3-</sup>, según el esquema adjunto.
- Representar un diagrama de Walsh para una de las siguientes moléculas H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>.

Los trabajos se mecanografiarán en ordenador y se presentarán en formato papel antes del 31 de enero.

Molécula	Representación de la molécula en el sistema de coordenadas	
Funciones de los OM como combinaciones de OA (reflejar solamente las contribuciones más significativas)		
Diagrama de OM  (Se asignará una etiqueta de simetría para cada OM)		
Orden de enlace:	Representación cualitativa del HOMO, según el resultado obtenido.	Representación cualitativa del LUMO, según el resultado obtenido.
	Representación del HOMO obtenida con Hyperchem	Representación del LUMO obtenida con Hyperchem

## T1.5 Anexo I: Energías de los orbitales atómicos

<i>n</i>	<i>Z</i>	Elemento	Energías de los orbitales (eV) (*)			
			<i>ns</i>	<i>np</i>	( <i>n-1</i> )d	( <i>n-2</i> )f
1	1	H	-13.600	0.000		
	2	He	-24.590	0.000		
2	3	Li	-5.400	-3.500		
	4	Be	-10.000	-6.000		
	5	B	-15.200	-8.500		
	6	C	-21.400	-11.400		
	7	N	-26.000	-13.400		
	8	O	-32.300	-14.800		
	9	F	-40.000	-18.100		
	10	Ne	-47.000	-21.600		
3	11	Na	-5.100	-3.000		
	12	Mg	-9.000	-4.500		
	13	Al	-12.300	-6.500		
	14	Si	-17.300	-9.200	-6.000(**)	
	15	P	-18.600	-14.000	-7.000(**)	
	16	S	-20.000	-13.300	-8.000(**)	
	17	Cl	-30.000	-15.000	-9.000(**)	
	18	Ar	-38.000	-18.000		
4	19	K	-4.340	-2.730		
	20	Ca	-7.000	-4.000	-3.744	
	21	Sc	-8.870	-2.750	-8.510	
	22	Ti	-7.280	-4.480	-9.070	
	23	V	-7.730	-4.770	-9.890	
	24	Cr	-8.660	-5.240	-11.200	
	25	Mn	-10.400	-6.870	-14.900	
	26	Fe	-9.910	-5.070	-12.630	
	27	Co	-9.210	-5.290	-13.180	
	28	Ni	-10.950	-6.270	-14.200	
	29	Cu	-11.400	-6.060	-14.000	
	30	Zn	-8.000	-4.400	-21.300	
	31	Ga	-14.560	-6.750		
	32	Ge	-16.000	-9.000		
	33	As	-16.220	-12.160		
	34	Se	-20.500	-14.400		
	35	Br	-22.070	-13.100		
	36	Ar	-27.510	-14.325		
5	37	Rb	-4.180	-2.600		
	38	Sr	-6.620	-3.920	-3.660	
	39	Y	-8.600	-5.000	-8.400	
	40	Zr	-9.870	-6.760	-11.180	
	41	Nb	-10.100	-6.860	-12.100	
	42	Mo	-8.340	-5.240	-10.500	
	43	Tc	-7.280	-4.340	-8.600	
	44	Ru	-10.400	-6.870	-14.900	
	45	Rh	-8.090	-4.570	-12.500	
	46	Pd	-7.320	-3.750	-12.020	
	47	Ag	-7.570	-3.800	-12.700	
	48	Cd	-8.990	-4.750	-13.500	
	49	In	-12.600	-6.190		
	50	Sn	-16.160	-8.320		
	51	Sb	-18.800	-11.700		
	52	Te	-20.800	-14.800		
	53	I	-18.000	-12.700		
	54	Xe	-23.390	-12.780		

<b>6</b>	55	Cs	-3.880	-2.490		
	56	Ba	-5.210	-3.048	-3.603	
	57	La	-7.670	-5.010	-8.210	
	58	Ce	-5.793	-3.908	-6.740	-10.987
	59	Pr	-5.777	-3.966	-6.770	-11.465
	60	Nd	-5.822	-4.024	-6.770	-11.896
	61	Pm	-5.877	-4.057	-6.740	-12.280
	62	Sm	-5.942	-4.100	-6.730	-12.609
	63	Eu	-6.002	-4.140	-6.680	-12.885
	64	Gd	-6.074	-4.175	-6.610	-13.110
	65	Tb	-6.154	-4.215	-6.540	-13.296
	66	Dy	-6.242	-4.240	-6.420	-13.417
	67	Ho	-6.322	-4.274	-6.300	-13.492
	68	Er	-6.417	-4.297	-6.160	-13.519
	69	Tm	-6.512	-4.324	-6.100	-13.490
	70	Yb	-6.617	-4.344	-5.960	-13.418
	71	Lu	-6.770	-3.700	-5.310	-16.110
	72	Hf	-4.840	-4.840	-6.560	
	73	Ta	-10.100	-6.860	-12.100	
	74	W	-8.260	-5.170	-10.370	
	75	Re	-9.360	-5.960	-12.660	
	76	Os	-8.170	-4.810	-11.840	
	77	Ir	-11.360	-4.500	-12.170	
	78	Pt	-9.077	-5.475	-12.590	
	79	Au	-10.920	-5.550	-15.070	
	80	Hg	-13.680	-6.470	-17.500	
	81	Tl	-8.000	-6.110		
	82	Pb	-15.700	-8.000		
	83	Bi	-15.190	-7.790		
	84	Po	-15.000	-8.430		
	85	At	-19.000	-10.150		
	86	Rn	-24.000	-12.350		
<b>7</b>	87	Fr	-4.000	-2.263		
	88	Ra	-5.280	-2.904	-2.894	
	89	Ac	-4.318	-3.098	-6.843	
	90	Th	-5.390	-27.830	-10.110	-9.640
	91	Pa	-4.489	-27.457	-7.156	-15.537
	92	U	-5.500	-30.030	-9.190	-10.620
	93	Np	-4.583	-28.856	-7.324	-18.928
	94	Pu	-4.360	-26.732	-7.374	-15.794
	95	Am	-4.399	-27.237	-7.407	-17.178
	96	Cm	-4.712	-30.625	-7.424	-23.673
	97	Bk	-4.473	-28.157	-7.430	-19.858
	98	Cf	-4.508	-28.581	-7.425	-21.163
	99	Es	-4.542	-28.984	-7.411	-22.450
	100	Fm	-4.575	-29.370	-7.388	-23.720
	101	Md	-5.622	-32.000	-7.127	-26.795
	102	No	-5.696	-32.000	-6.900	-26.500
	103	Lr	-6.738	-32.000	-6.664	-39.317