



Universitat de Girona

# INTERACCIONS MOLECULARS: CORRECCIÓ DE L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE I PROPIETAT DE LES FUNCIONS FLOTANTS

**Sílvia SIMON I RABASEDA**

**ISBN: 978-84-694-5666-8**

**Dipòsit legal: GI-808-2011**

<http://hdl.handle.net/10803/31911>

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei [TDX](#) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio [TDR](#) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the [TDX](#) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# **INTERACCIONS MOLECULARS: CORRECCIÓ DE L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE I PROPIETATS DE LES FUNCIONS FLOTANTS**

Memòria presentada per  
Sílvia Simon i Rabasseda  
per optar al grau de  
Doctora en Ciències Químiques.



Universitat de Girona  
Departament de Química  
Institut de Química Computacional

Girona, Maig de 1998



Universitat de Girona

Institut de Química  
Computacional

El sotasignant, Catedràtic de Química Física de la Universitat de Girona,  
Certifica:

Que la **Sílvia Simon i Rabasseda**, llicenciada en Ciències, Secció de  
Químiques, ha realitzat sota la meua direcció, al Departament de Química  
d'aquesta Universitat, el treball Títulat: '**Interaccions moleculars: correcció de  
l'error de superposició de base i propietats de les funcions flotants**', que  
es troba recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències  
Químiques.

I per què consti a efectes legals, signo aquest certificat.

Girona, 25 de Maig de 1998.

Miquel Duran

Institut de Química Computacional

Departament de Química

Universitat de Girona

A en Joan Ma, i a l'Ànnia

## ÍNDEX

---

### CAPÍTOL 1 – INTRODUCCIÓ 5

---

1.1 - Funcions flotants.....	7
1.1.1 - Teorema de Hellmann-Feynman.....	7
1.1.2 - Desenvolupament històric de les funcions flotants.....	9
1.2 - Interaccions Moleculares .....	14
1.2.1 - Energia d'interacció .....	16
1.2.2 - Error de superposició de base.....	16
1.2.3 - Mètode de Counterpoise .....	17
1.2.4 - Relaxació nuclear dels fragments .....	18
1.2.5 - Formes d'evitar el BSSE.....	21
1.2.6 - Superfícies de potencial corregides amb BSSE.....	23
1.3 - Objectius de treball.....	24

---

### CAPÍTOL 2 – METODOLOGIA 29

---

2.1 - Superfícies de Potencial.....	31
2.1.1 - L'Aproximació de Born-Oppenheimer .....	32
2.1.2 - SEP i Sistemes de Coordenades .....	34
2.1.3 - Propietats Geomètriques de les SEP .....	36
2.1.4 - Localització de Punts Crítics en una SEP .....	40
C1DIIS	
C2DIIS	

---

2.2 – Elements de la Teoria de l'Estructura Electrònica.....	48
2.2.1 - Nivell de Càlcul .....	48
2.2.2 - Funcions de Base .....	50
2.2.3 - Mètode de Hartree-Fock.....	53
2.2.4 - Energia de correlació.....	57
2.2.5 - Mètode de Møller-Plesset.....	59
2.3 – Teoria del Funcional de la Densitat.....	62
2.3.1 - El Teorema de Hohenberg-Kohn i el Teorema de Kohn-Sham .....	62
2.3.2 - Funcionals de Correlació-Intercanvi .....	65
2.4 – Programes de Càlcul i Màquines .....	69

---

**CAPÍTOL 3 – ARTICLES****75**

---

3.1 – Funcions Flotants .....	77
3.1.1 - Les funcions de Base Flotant en Càlculs <i>Ab Initio</i> : Propietats Estructurals, Grau de Flotació i el Teorema de Virial. ....	79
3.1.2 - Les funcions de Base Flotant en Càlculs <i>Ab Initio</i> : Utilització dels Mètodes DIIS i Càlcul de les Contribucions Vibracionals a les Propietats Elèctriques. ....	99
3.1.3 - Anàlisi dels Canvis en les Densitats degudes a la Flotació de la Base i a l'aplicació d'un Camp Elèctric mitjançant Mesures de Semblança Molecular Quàntica. ....	119
3.1.4 - Estudi <i>Ab Initio</i> per funcions Flotants de les Propietats Moleculares i Elèctriques de parells iònics Na Cl i KCl pertorbats per un camp elèctric .....	139
3.1.5 - Reaccions $S_N2$ : Estudi mitjançant Funcions de Base Flotant. ....	149
3.2 – Error de Superposició de Base.....	165
3.2.1 - Com canvien les Superfícies de Potencial de Compostos d'Enllaç per Pont d'Hidrogen degut a l'error de Superposició de Base. ....	167

---

3.2.2	- Complexes amb Enllaços C-H...O per Pont d'Hidrogen. Estudi de com canvien les Superfícies de potencial quan es corregeix l'Error de Superposició de Base. ....	187
3.2.3	- L'efecte de l'Error de Superposició de Base sobre la Superfície del Dímer d'aigua calculada a nivell Hartree-Fock, Møller-Plesset, i funcional de la densitat. ....	203
3.3	- Interaccions Moleculares, BSSE i Funcions Flotants .....	213
3.3.1	- Interaccions Electroestàtiques Basades en Càlculs Ab Initio de Funcions de Base Flotant. El Pentàmer d'Aigua .....	215
3.3.2	- Interaccions Electroestàtiques basades en Càlculs <i>Ab Initio</i> de Funcions de Base Flotant. El Pentàmer de Fluorhídric .....	231

---

## CAPÍTOL 4 – DISCUSSIÓ GENERAL

243

### 4.1- Funcions Flotants

4.1.1	- Anàlisi de la influència de l'entorn en la densitat monoelctrònica en la molècula de $H_3O^+$ ; existeix realment un punt crític d'enllaç en la molècula de $H_3O^+$ ? .....	245
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

### 4.2- Error de superposició de base

4.2.1	- Estudi de l'error de superposició de base utilitzant la Teoria de Pertorbacions pel complex $HF \cdots H_2O$ .....	248
4.2.2	- Relaxació nuclear: algunes consideracions sobre la seva importància.....	257
4.2.3	- Una possible extensió als complexos organometàl·lics .....	262
4.2.4	- Comparació dels resultats Cp-BSSE amb els del mètode CHA.....	270

---

<b>CONCLUSIONS</b>	<b>277</b>
--------------------	------------

---

<b>APÈNDIX</b>	<b>279</b>
----------------	------------

---

Llistat d'article .....	279
-------------------------	-----

Documentació del mètode d'optimització de superfícies lliures de BSSE .....	281
--------------------------------------------------------------------------------	-----

---



# 1. INTRODUCCIÓ



# 1 INTRODUCCIÓ

## 1.1 FUNCIONS FLOTANTS

### 1.1.1 EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

Les derivades de les hipersuperfícies d'energia potencial són fonamentals en l'estudi de les geometries moleculars, vibracions, reaccions químiques, i dinàmica. Les derivades de l'energia potencial han de tenir com a mínim dues característiques: una d'elles és la bona convergència numèrica, i l'altre és la utilitat conceptual per tal d'entendre els orígens electrònics de les derivades.

Les primeres i segones derivades es poden calcular, per la majoria de mètodes, a partir de la derivada del valor esperat del hamiltonià. El gradient de l'energia molecular total respecte un paràmetre  $\lambda$  serà:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \mu_i} \frac{d\mu_i}{d\lambda} \quad (1)$$

Els primer terme de la dreta està relacionat amb la força de Hellmann-Feynman,<sup>1</sup>

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (2).$$

El segon terme, més específicament  $\partial E/\partial \mu_i$ , està referida a un terme d'error a causa de que la funció d'ona no compleix el teorema de Hellmann-Feynman.

En el cas de que  $\lambda$  es refereixi a les coordenades nuclears, i  $\mu$  a les coordenades de les funcions de base, aquest segon terme és zero, o molt proper a zero quan:

- a) *Es treballa amb una funció d'ona exacte Hartree-Fock,  $\partial E/\partial \mu_i = 0$*
- b) *els centres de les bases s'ajusten variacionalment,  $\partial \mu/\partial \lambda = 0$ ,*<sup>2</sup>
- c) *s'inclouen en la base les derivades de totes les primitives de les funcions de base respecte el centre.*<sup>3</sup>

Quan els centres de les funcions de base s'ajusten variacionalment, és a dir, les seves posicions es deixen optimitzar independentment del centre de l'àtom al qual pertanyen, tenim les anomenades funcions de base flotants. Aquestes funcions són un dels dos eixos principals en els quals es basa aquesta Tesi.

L'última d'aquestes condicions, incloure les derivades de totes les primitives de les funcions de base respecte el centre, està relacionada amb les funcions d'ona flotants de la següent forma. Els orbitals atòmics  $\chi_r(\mathbf{x})$  es poden expandir al voltant de la posició  $\mathbf{x}_0$  com:

$$\chi_r(\mathbf{x}) = \chi_r(\mathbf{x}_0) + \left( \frac{\partial \chi_r}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots \quad (3)$$

a on  $\mathbf{x}_0$  és normalment la posició del nucli a la qual pertany l'orbital  $\chi$ . Per tant, les derivades dels orbitals atòmics donen llibertat de flotació a cadascuna de les funcions. Es pot veure que es tracta de *funcions de polarització*. Aquest mètode normalment donarà energies més baixes que no pas utilitzant funcions de base flotant, ja que l'espai de funcions de base és més ampli. El fet d'incorporar les derivades de cadascuna de les funcions dintre la base fa que el nombre de funcions augmenti de forma bastant incontrolable, per tant aquest

mètode es converteix en una alternativa amb un cost computacional molt gran. Això fa que no s'hagi considerat al llarg d'aquest treball.

L'anomenada força de Hellmann-Feynman ens dóna un concepte electrostàtic molt intuïtiu, ja que aquesta es pot escriure de la següent forma:

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_A} \right| \Psi \right\rangle = - \int \frac{Z_A \mathbf{r}_{A1}}{r_{A1}^3} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_{\substack{B \\ (\neq A)}} \frac{Z_A Z_B \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}^3} \quad (4)$$

El primer terme representa la interacció electrostàtica entre la càrrega nuclear i la densitat de càrrega  $\rho(\mathbf{r}_1)$  que es troba al seu voltant. El segon terme no és res més que la repulsió internuclear.

El teorema de Hellmann-Feynman també permet l'avaluació de la qualitat de la funció d'ona, i ha estat útil per tenir gràfics d'algunes propietats electròniques, a partir de les forces de Hellmann-Feynman.<sup>4,5</sup> Molt recentment, Zhao *et al.*<sup>6</sup> han publicat un estudi sistemàtic sobre diferents propietats moleculars d'una sèrie de molècules orgàniques, basant-se en el teorema electrostàtic de Hellmann-Feynman a través del concepte de forces en comptes d'energies. El *Teorema electrostàtic de Hellmann-Feynman* ens diu que la força que actua sobre un nucli en una molècula pot ser calculat a partir de l'electrostàtica, és a dir, a partir de les forces Coulòmbiques que hi ha entre el nucli i el núvol electrònic.<sup>7</sup>

### 1.1.2 DESENVOLUPAMENT HISTÒRIC DE LES FUNCIONS FLOTANTS

En aquest apartat es fa una revisió, que sense ser exhaustiva, pretén situar el tema de les funcions flotants en el seu context i donar-ne els antecedents.

Les funcions de base flotants són aquelles que no estant necessàriament centrades sobre els àtoms, i, que per tant, les seves posicions poden ser optimitzades per tal de minimitzar l'energia. La utilització d'aquestes funcions

comporta dos grans avantatges: en primer lloc, disminueixen el temps de càlcul quan es porten a terme derivades de l'energia, i en segon lloc, milloren els càlculs de propietats moleculars elèctriques.

El fet de que aquestes funcions puguin reduir el temps de càlcul alhora de portar a terme derivades de l'energia, es deu al fet de que compleixen el teorema de Hellmann-Feynman,<sup>2</sup> tal com s'ha recalcat a l'apartat anterior. La segona de les propietats que presenten aquestes funcions, la millora de les propietats molecular elèctriques, és a causa de que aquestes funcions tenen propietats de funcions de polarització. El fet de que aquestes funcions tinguin un comportament semblant al de les funcions de polarització, ens permetrà poder utilitzar bases més petites, per tant ens pot reduir bastant el temps de càlcul (el qual depèn de la quarta potència del nombre de funcions de base).

Un dels primers treballs, el qual és pioner en l'estudi de les funcions flotants, va ser el publicat per Hurley al 1964.<sup>2</sup> Aquest autor va ser el que va introduir el concepte de funcions flotant, i per tant va ser el que va donar peu als altres investigadors perquè hi treballassin. Més endavant, Frost<sup>9</sup> va treballar amb funcions gaussianes esfèriques flotants (FSGO), les quals canvien de posició i mida, és a dir, els paràmetres que s'optimitzen són els exponents i els centres d'aquestes funcions, les quals tenen la següent forma:

$$\varphi_i = (2a_i/\pi)^{3/4} \exp(-a_i(r - R_i)^2) \quad (5)$$

on  $a_i$  és l'exponent de la gaussiana i  $R_i$  n'és el centre. Si es defineix  $\rho_i$  com:

$$a_i = \frac{1}{\rho_i^2} \quad (6)$$

es veu que  $\rho_i$  té dimensions de longitud, i no és res més que el radi orbital, per tant ens en donarà una mesura. Val a dir, que en altres treballs recollits a la bibliografia, i també en aquesta tesi, les funcions de base no es redueixen tan sols al tipus  $s$ , sinó que també poder ser  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , etc.

Gerrat,<sup>10,11</sup> va fer més tard un estudi, dels considerats clàssics a la química quàntica, de les equacions Hartree-Fock acoblades pertorbades (corresponents a la determinació de la variació de la funció d'ona deguda a una pertorbació, per exemple un moviment nuclear o un camp elèctric), a on apareix el terme corresponent a la força Hellmann-Feynman. Aquest va veure que aquesta força tan sols s'anul·lava en el cas de tenir funcions flotants. És a dir, que les seves posicions estiguin optimitzades independentment de les dels nuclis a les quals pertanyen. En el cas de treballar en funcions de base fixes, la majoria dels càlculs, aquestes forces no s'anul·len a causa de que no es té en compte que aquestes funcions no segueixen el nucli.

Més tard, Nakatsuji<sup>12</sup> va utilitzar en uns estudis molt clarificadors el teorema electrostàtic de Hellmann-Feynman per tal de desenvolupar un nou concepte de forces. Aquest mateix autor<sup>13</sup> va publicar al cap de cinc anys un altre treball sobre la teoria electrostàtica de forces basant-se en funcions de base flotants. A partir de les funcions flotants, les quals compleixen el teorema de Hellmann-Feynman, fa una anàlisi de les forces i del comportament de la densitat. D'aquesta forma troba un acord entre aquest estudi i el fet anteriorment<sup>12</sup> per ell mateix.

Un tipus de funcions semblants a les funcions de base flotants, són les funcions dependents del camp elèctric (*Electric Field Variant Gaussian Orbitals, EFGTO*), les quals varen ser proposades per Sadlej.<sup>14,15</sup> La idea principal és la construcció d'una base de funcions que estiguin explícitament lligades a la força del camp elèctric aplicat. Això porta a una millora de les propietats elèctriques de les molècules. Aquestes gaussianes es poden escriure a camp zero com:

$$\chi_i(0) = \chi_i(r(0)) \quad (7)$$

Si ara apliquem un camp tindrem la següent expressió:

$$\chi_i(0) = \chi_i(r'(F); \alpha_i) \quad (8)$$

a on  $F$  és la intensitat del camp elèctric aplicat i  $\alpha_i$  l'exponent de la gaussiana.

Al final de la dècada dels setanta, Huber<sup>16,17</sup> va portar a terme uns estudis preliminars sobre els problemes que podia comporta l'optimització de la geometria que s'estava treballant amb funcions d'ona flotants.

Després d'uns anys d'abandó, degut al gran esforç esmerçat en el desenvolupament de metodologia i algorismes químic-computacional *ab initio* per a funcions centrades en els nuclis, al final de la passada dècada, Hurley<sup>18</sup> va continuar el tema de l'optimització de geometria de molècules quan s'utilitzen funcions de base flotants. Aquest autor va estudiar com es separaven les gaussianes dels nuclis quan aquestes es deixaven lliures dels seus nuclis. Al mateix temps va fer un estudi de com eren les forces electrostàtiques sobre la molècula d'aigua, així com dels seus gradients.

Un excel·lent estudi molt sistemàtic, va ser el portat a terme per Helgaker i Almlöf,<sup>19</sup> on utilitzaven les funcions d'ona flotants per veure com canvien algunes propietats per a diferents molècules. Degut a que les funcions flotants tenen propietats de funcions de polarització, es van comparar diferents propietats moleculars, com ara l'energia, les distàncies i angles d'enllaç, per a diferents bases, flotant i sense flotar. També es comparen propietats elèctriques com el moment dipolar i la polaritzabilitat. En aquest estudi, es pot veure la importància de la utilització d'aquestes funcions en el càlcul de propietats moleculars elèctriques.

Les funcions esfèriques flotants proposades anteriorment per Frost,<sup>9</sup> varen ser utilitzades de nou per Gründler *et al.*<sup>20</sup> per fer un estudi de la molècula H/He sotmesa a camp elèctric forts. Aquestes funcions varen donar una bona descripció de l'estructura electrònica al voltant de la regió de l'enllaç, així com en el nucli. Tal i Herzfeld<sup>21</sup> varen expandir sistemàticament bases utilitzant les FSGO per a una sèrie de molècules petites, metà, amoni, età i acetilè. Les mateixes funcions, FSGO, les varen utilitzar Kholesifard i Pakiari<sup>22,23</sup> per tal de trobar una bona descripció del parell lliure de diferents molècules. Més recentment, aquest últim autor, Pakiari,<sup>24</sup> ha demostrat com és possible obtenir



resultats bastant acurats utilitzant el mètode de les FSGO quan s'utilitzen bases més simples que no pas les utilitzades en el mètode SCF.

Pel que fa al teorema de Hellmann-Feynman, Hirao i Mogi<sup>25</sup> varen fer un estudi de com aquestes funcions de base flotant complien el teorema de Hellmann-Feynman. El fet de que aquest teorema es complís comporta grans simplificacions conceptuals, així com avantatges pràctics. Paral·lelament aquest treball, Hirao<sup>26</sup> va utilitzar el teorema de Hellmann-Feynman per tal d'accelerar el càlcul de derivades de l'energia, ja que les funcions de base flotants el compleixen. Fent referència al teorema de Hellmann-Feynman, Custodio i Goddard<sup>27</sup> varen analitzar l'error degut al no compliment de Hellmann-Feynman i el varen corregir incloent les derivades de les funcions de base en la mateixa base. Alhora, Vianna *et al.*<sup>28</sup> va investigar sobre el mateix tema, és a dir, la construcció de conjunts de base d'alta qualitat per tal de que el teorema de Hellmann-Feynman pugui ser el màxim d'aplicable en bases fixes. Encara que obtenen resultats prometedors, no són capaços de fer oblidar els avantatges de les funcions de base flotants. Una de les dificultats amb que es troben aquests autors, és amb la convergència de la funció d'ona.

Referent al càlcul de propietats elèctriques, Darling i Schlegel<sup>29</sup> varen portar a terme un càlcul molt sistemàtic de les propietats elèctriques de diferents molècules. Per fer-ho, varen utilitzar les funcions dependents del camp, proposades anteriorment per Sadlej.<sup>14,15</sup>

En resum, els estudis realitzats fins avui dia sobre les funcions de base flotant, no són especialment nombrosos, encara que s'ha de destacar l'anàlisi sistemàtica que varen portar a terme Helgaker i Almlöf. Aquest reduït nombre de treballs, juntament amb les suggerències recollides d'altres articles, és el que va despertar en el nostre grup l'interès per les funcions de base flotant, i per tant convertir-lo en un dels eixos conductors d'aquesta Tesi.

## 1.2 INTERACCIONS MOLECULARS

En la física es poden trobar bàsicament quatre tipus d'interaccions: fortes, electromagnètiques, febles i gravitacionals. Les interaccions fortes entre protons i neutrons porten a la formació de nuclis atòmics. Una altre força més feble és la que actua entre el nucli i els electrons per formar els àtoms.

Les interaccions febles han estat associades tradicionalment a fenòmens subatòmics, però també són les que actuen entre protons, electrons, i neutrons, és a dir, entre àtoms i molècules.

Dintre el camp de la química, tan sols les forces electromagnètiques són de importància fonamental. Aquestes forces són les que es troben en la formació d'enllaços covalents entre àtoms (formació de molècules) o enllaços no covalents entre molècules (formació d'associacions intermoleculares). Aquestes últimes interaccions soles ser anomenades de moltes formes diferents, p.e., físiques, febles o de van der Waals.

Les forces de van der Waals són molt més febles que les forces covalents. Hi ha una gran varietat de sistemes de van der Waals, ja que aquests es poden formar a partir de molècules (molècules de van der Waals), ions (ions de van der Waals) o radicals (radicals de van der Waals).

La classificació de les molècules de van der Waals es pot fer a partir de l'energia d'estabilització. Aquestes es poden dividir en: complexes iònics ( $\text{Li}^+ \cdots \text{HF}$ , interacció iònica), complexes electrostàtics ( $\text{LiF} \cdots \text{LiF}$ , interacció electrostàtica), complexes per pont d'hidrogen ( $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$ , formació d'un enllaç d'hidrogen), complexes de transferència de càrrega (tetracianoetilè  $\cdots$  benzè, interacció de transferència de càrrega), i les anomenades vertaderes molècules de van der Waals ( $\text{Ar} \cdots \text{Ar}$ , forces de dispersió).

L'estabilització que acompanya a la formació d'un enllaç covalent provés del solapament entre orbitals parcialment ocupats o entre el HOMO i el LUMO. Quan un enllaç de van der Waals es forma, els orbitals enllaçants dels subsistemes que interaccionen estan completament ocupats i els antienllaçants estan desocupats. (A més, els 'gap' entre els orbitals ocupats i els desocupats és gran i per tant el solapament entre ambdós és insignificant). *D'on prové l'energia d'estabilització per les molècules de van der Waals?* Aquesta s'origina de les interaccions entre multipols permanents, entre un multipol permanent i un multipol induït, o entre multipol instantani i multipol induït.; les respectives energies són anomenades coulòmbiques, d'inducció i de dispersió. El segon i tercer termes són atractius, mentre que els primer, el coulòmbic, tan pot ser repulsiu com atractiu, depèn de l'orientació dels multipols. *Quina és la importància de cadascun dels termes?* Primer, això depèn de la distància entre components del sistema de van der Waals que es vol estudiar. Segon, en la zona de les distàncies d'equilibri, hi ha molts complexos a on hi dominen les forces coulòmbiques, mentre que n'hi ha un altre grup a on són les forces de dispersió les que són dominants.

Un grup molt important dintre els complexos de van der Waals, són aquells que contenen un enllaç per pont d'hidrogen. Aquests complexos juguen un paper molt important en la química i biologia. Es creu que la component més important de l'energia en els complexos per pont d'hidrogen, és el terme coulòmbic, mentre que el terme inductiu i el de dispersió són molt menys importants. Aquesta idea és vàlida quan es parla de sistemes petits ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOH}$ ,  $\text{HF}\cdots\text{HF}$ ), però s'ha trobat que quan es tracta de sistemes més grans (dímer de guanina) l'energia de dispersió esdevé més gran, fins i tot pot ésser de l'ordre de l'energia coulòmbica. Quan més grans són els sistemes, més important és el terme de dispersió.

### 1.2.1 ENERGIA D'INTERACCIÓ.

L'energia d'interacció que acompanya a la formació de complexes de van der Waals és bastant petita, això fa que el seu càlcul sigui una tasca bastant feixuga dintre el camp de la química quàntica.

Una bona forma de comprovar si les aproximacions teòriques que s'han utilitzat pel càlcul d'interaccions de van de Waals són prou acurades, és comparant-ne els resultats amb els resultats experimentals. El problema també es troba alhora de predir el resultat experimental, ja que aquests són bastant ambigus. Un dels exemples que més ha estat estudiat és el dímer d'aigua. L'energia d'estabilització d'aquest sistema, determinada per diferents tècniques experimentals, es troba dintre el rang de  $-2.91 \text{ Kcal/mol}^{31}$  i  $-6.73 \text{ Kcal/mol}^{32}$ . Els valors experimentals es troben dintre un rang tan ampli que qualsevol valor teòric estar dintre de l'interval.

### 1.2.2 ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE

En un càlcul estàndard d'un dímer, l'energia del supersistema (AB) es calcula utilitzant la unió de les dues bases dels subsistemes:

$$\chi_{AB} = \alpha \cup \beta \quad (9)$$

a on  $\alpha$  és la base del monòmer A i  $\beta$  la del monòmer B.

En la pràctica, la base de cada un dels monòmers no és mai completa (a excepció de la molècula de van der Waals  $^3\Sigma_u \text{ H}_2$ ). L'extensió de la base en la descripció del dímer respecte els monòmers comporta una millora en l'energia. Si l'energia d'interacció s'obté com a diferència del l'energia del dímer i del monòmer calculats de forma separada, és a dir, cadascun amb la seva base,

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\beta}(A) \quad (10)$$

Aquesta energia conté, a part dels efectes de les interaccions físiques, el resultat de l'extensió de la base en cadascun dels monòmers. Aquesta contribució no-física a l'energia és coneguda com *l'error de superposició de base*. Aquest error va ser primer considerat per Kestner<sup>33</sup> com a explicació pel mínim en la superfície de potencial per la molècula de He<sub>2</sub> a nivell Hartree-Fock per Ransil.<sup>34</sup> Aquest problema ja havia estat trobat per Clementi.<sup>35</sup> Jansen i Ros<sup>36</sup> varen evitar-lo utilitzant el que seria conegut com correcció de counterpoise (CP) de Boys i Bernardi.<sup>37</sup>

### 1.2.3 EL MÈTODE DE COUNTERPOISE

Boys i Bernardi varen afirmar que l'efecte d'una pertorbació es podia calcular de forma acurada quan tots els paràmetres en el càlcul eren iguals, ja que després es té la màxima cancel·lació d'errors. En l'estudi de molècules de van der Waals, la pertorbació no és res més que l'efecte dels electrons i del nucli d'un monòmer sobre l'altre i viceversa. El concepte que Boys i Bernardi seguien era el de que *si per fer el càlcul del dímer s'utilitzava la base completa aquesta també ha de ser utilitzada per fer el càlcul dels monòmers*. Per tal de portar a terme l'energia d'interacció en un sistema bimolecular, es calcularà els dos monòmers pertorbats (és a dir el dímer) i els no pertorbats (els monòmers tot sols) utilitzant la base del dímer:

$$\Delta E(\text{fCP}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{AB}) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{A}) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{B}) \quad (11)$$

El càlcul de l'energia  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}$  pel monòmer A ara és idèntic que el càlcul del dímer, exceptuant el nombre d'electrons, el qual només és el de A, i la càrrega del nucli del monòmer B, la qual és zero. L'energia dels monòmers en la base  $\alpha\cup\beta$  depèn de la geometria del complex, el que fa que s'hagi de calcular a cada punt de la superfície de potencial. Això requerirà un increment del temps de càlcul que serà inferior a tres vegades el del dímer, ja que les integrals bielectròniques són idèntiques i per tant només s'hauran d'avaluar un cop.

Tot el procediment descrit tan sols és vàlid per sistemes que siguin '*size consistent*'. S'ha desenvolupat una formulació diferent per quan s'han de tractar càlculs CI(SD) ja que aquest no són '*size consistent*'

Tot i que es pot utilitzar directament l'equació (11) per el càlcul de l'energia d'interacció, sense cap consideració explícita de la quantitat anomenada BSSE, és més habitual començar per l'equació (10) i considerar la correcció  $\delta$  la qual elimina el BSSE en aquesta equació,

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{AB}) - E_{AB}^{\alpha}(\text{A}) - E_{AB}^{\beta}(\text{B}) + \delta \quad (12)$$

Igualant la  $\Delta E(\text{BSSE})$  amb la que s'obté en l'equació (11) es pot escriure el BSSE de la següent forma:

$$\delta^{\text{CP}} = \delta^{\text{A}} + \delta^{\text{B}} = E_{AB}^{\alpha}(\text{A}) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{A}) + E_{AB}^{\beta}(\text{B}) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\text{B}) \quad (13)$$

Aquesta correcció pot ser interpretada de dues formes diferents. Primer,  $\delta$  es pot interpretar com una correcció en els monòmers, agafant  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}$  com l'energia de referència per estimar els efectes de la pertorbació. La segona interpretació porta a interpretar  $\delta$  com una correcció la qual eliminarà l'estabilització no física que comporta l'energia del monòmer present en l'energia del dímer  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}$ . Aquesta segona interpretació ha comportat bastants de dubtes alhora de acceptar l'equació (11), ja que segons el principi d'exclusió de Pauli cap component pot utilitzar completament la base de l'altre component en el càlcul d'un dímer. L'anterior afirmació va portar a una sèrie d'idees en les quals s'excloïen els orbitals ocupats de B en el càlcul de  $E_{\text{A}}$  i  $E_{\text{B}}$ .

#### 1.2.4 RELAXACIÓ NUCLEAR DELS FRAGMENTES

En una comunicació recent, Xantheas<sup>38</sup> ha estudiat la importància de la relaxació nuclear dels diferents fragments quan s'estima l'error de superposició de base en el càlcul d'energies d'interaccions. En l'apartat anterior s'ha estudiat

el mètode de counterpoise, i en cap moment s'ha tingut en compte una possible relaxació nuclear dels diferents monòmer quan passen a formar part del dímer.

L'energia d'interacció, incloent la relaxació nuclear, es defineix com:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) \quad (14)$$

Tal com s'ha dit, ha estat demostrat que aquesta equació sobreestima l'atracció intermolecular per sistemes enllaçats feblement.

Si s'utilitza l'equació (11) per calcular l'energia d'interacció d'un sistema, les dues energies, la calculada per l'equació (11) i (14) no convergiran al mateix resultat, ja que les energies del dos monòmers estan calculades a diferents geometries. Aquest problema es corregeix estimant el BSSE de la següent forma:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) + E_{\text{rel}}^\alpha(A) - E_{\text{rel}}^\beta(B) \quad (15)$$

a on

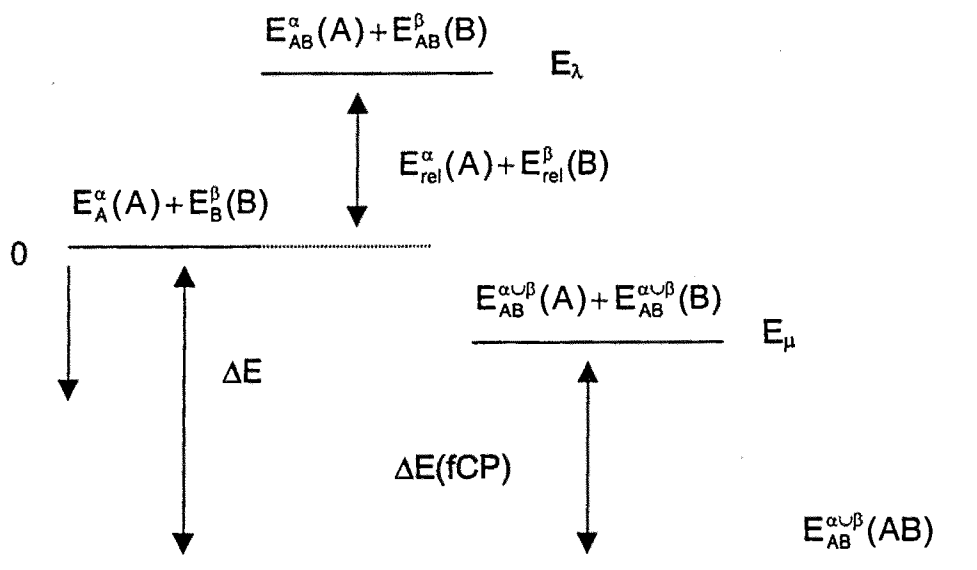
$$E_{\text{rel}}^\alpha(A) = E_{AB}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A), \quad E_{\text{rel}}^\beta(B) = E_{AB}^\beta(B) - E_B^\beta(B), \quad (16)$$

són les energies de relaxació de cada fragments, degudes a la distorsió que aquestes fragments pateixen quan entren a formar part del dímer. Per tant l'equació (15) es pot escriure com:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = \Delta E - \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^\alpha(A)\} - \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) - E_{AB}^\beta(B)\} \quad (17)$$

la qual convergeix cap a l'equació (14) quan les bases  $\alpha$  i  $\beta$  tendeixen cap a una base completa, ja que el termes entre claus es faran zero. Algunes vegades, els dos termes d'energies relatives de cadascun dels monòmers es poden depreciar, ja que són molt petits, encara que la no inclusió d'aquests en algun cas pot portar una energia d'interacció dolenta.

Xantheas<sup>38</sup> proposa una forma gràfica de veure millor aquests efecte, a partir d'un diagrama energètic de cadascuna de les energies:



**Figura 1** - Càlcul dels diferents termes energètics de l'equació (15). Nomenclatura:  $E_{\text{geometria}}^{\text{base}}$  (fragment).  $\Delta E(\text{BSSE}) = \Delta E(\text{fCP}) + E_{\text{rel}}^{\alpha}(\text{A}) + E_{\text{rel}}^{\beta}(\text{B})$

A mesura que s'augmenta la base, la magnitud de les energies relatives de relaxació dels fragments,  $E_{\lambda}$ , es manté constant, ja que la correcció deguda al fet de que la base és incompleta afecta a la  $E_{\mu}$ , la qual puja cap a la suma de les energies dels dos monòmers calculats sols. Podem diferenciar tres casos:

- Relaxacions grans dels fragments* ( $E_{\text{rel}} \gg 1$  kcal/mol): En aquest cas la baixada d'energia deguda a que la base no és completa és més petita que no pas la variació d'energia deguda a la relaxació nuclear.  $\Delta E(\text{fCP})$  pot ser més gran que  $\Delta E$ , és a dir,  $E_{\mu}$  es troba per sobre de l'energia dels fragments aïllats. Això fa que els termes de relaxació nuclear s'hagin d'incloure, sinó la correcció del BSSE pot ser errònia.
- Relaxacions mitges dels fragments* ( $E_{\text{rel}} \approx 1$  kcal/mol): En aquest cas ens dependrà de la base utilitzada. Per bases no excessivament grosses,  $\Delta E(\text{fCP})$  pot ser més petit que  $\Delta E$ , ( $E_{\mu}$  es troba per sota de l'energia dels fragments aïllats), però si augmentem la base, ens podem trobar en un cas similar a l'anterior, a on  $\Delta E(\text{fCP})$  és més gran que  $\Delta E$ .



c) Relaxacions petites dels fragments. ( $E_{rel} \ll 1$  kcal/mol): En aquest cas  $\Delta E(fCP)$  és més petit que  $\Delta E$  (fins i tot per bases grans), és a dir,  $E_{\mu}$  es troba per sota de l'energia dels fragments aïllats. En aquests casos, encara que no de forma tant important, el fet de no incloure l'energia de relaxació dels fragments pot subestimar el BSSE.

La conclusió que Xantheas arriba, és que no tenir en compte el terme de relaxació nuclear quan s'estimen correccions de BSSE pot introduir error significatius. Aquests errors es cometien quan l'energia de relaxació és més gran o comparable a la correcció deguda a que la base no és completa.

### 1.2.5 FORMES D'EVITAR EL BSSE

La forma més òbvia d'evitar el BSSE seria utilitzar una base tant el més gran possible en la qual l'energia dels monòmers quedés suficientment ben definida. La utilització d'aquesta base pot esdevenir en un procés impracticable, fins i tot a nivell SCF per sistemes una mica grans, que de fet són el més importants a nivell biològic. El problema empitjora si es té en compte els efectes de correlació.

El mètode més utilitzat, tal com s'ha dit en apartats anteriors, és la correcció posterior del BSSE, anomenada esquema de Boys i Bernardi.<sup>37</sup> Una de les discussions que hi ha sobre aquest esquema, és el fet de si s'han d'utilitzar tots els orbitals del monòmer veí per fer el càlcul amb fantasmes, o tan sols els orbitals virtuals de l'altre molècula.

L'altre mètode que ha tingut bastant de ressó, és el proposat per Mayer el 1987.<sup>40-47</sup> Aquest mètode és una altre forma d'evitar l'error de superposició de base. Es basa en eliminar el BSSE des del principi, basant-se en l'aproximació del hamiltonià químic (*Chemical Hamiltonian Approach, CHA*). En l'aproximació CHA, el hamiltonià es descomposa en dues parts: la *part física* del hamiltonià

( $H_{phys}$ ) i els termes responsables de l'error de superposició de base ( $H_{BSSE}$ ). Aquesta partició es base en una anàlisi específica del les integrals mono i bielectròniques, i tan sols es pot portar a terme si s'utilitza el formalisme de segona quantització no ortogonal.

$$H = H_{phys} + H_{BSSE} \quad (18)$$

a on

$$H_{phys} = H_{(I)} + H_{(II)} + H_{inter} \quad (19)$$

$H_{(I)}$  i  $H_{(II)}$  són els hamiltonians intramoleculars efectius de les molècules I i II respectivament, els quals descriuen els monòmers individuals en tota la base de la supermolècula, i  $H_{inter}$  és la part d'interacció.

Una diferència molt important que hi ha entre aquest mètode i el proposat per Boys i Bernardi, és que el segon no es porta a terme *a priori*, en el càlcul de la supermolècula, mentre que el mètode de counterpoise és una correcció que es fa *a posteriori*. El que es fa és que el càlcul de la supermolècula es mantingui consistent amb el dels monòmers sols en la seva pròpia base. Els dos mètodes donen resultats semblants, encara que el de CHA es troba lliure de la sobrecompensació que té el mètode de counterpoise per algunes bases a distàncies curtes.

Un altre mètode, molt menys rigorós, és aquell que espera que el BSSE es cancel·li amb l'efecte de les funcions de polarització en l'energia de dispersió o amb tota l'energia de dispersió. Aquesta cancel·lació d'error es dona lloc en alguna base molt concreta, però mai serà completa, ja que la dependència geomètrica del BSSE no ha de perquè ser la mateixa que la de l'energia d'interacció.

Resumint, com que l'error de superposició de base pot ser molt important (a vegades comparable a l'energia d'interacció) i depèn de l'error en la base i geometria, afecte als càlculs CI i SCF, és molt important poder trobar una forma d'evitar-lo o de corregir-lo.

## 1.2.6 SUPERFÍCIES DE POTENCIAL CORREGIDES LLIURES DE BSSE

En els càlculs d'energies d'interaccions, la correcció de counterpoise s'afegeix a la geometria prèviament optimitzada, sense cap tipus de correcció. En principi, si el BSSE el que fa és crear una energia d'interacció massa atractiva, la correcció de CP torna al complex menys estable. Aleshores, la distància intermolecular serà més gran quan el complex estigui optimitzat amb la correcció inclosa. Igualment, les constant de força canviaran.

Diferents autors<sup>38,48,49</sup> han calculat superfícies de potencial corregides amb BSSE. Aquests autors troben una superfície corregides a partir de fer una recerca exhaustiva de la geometria òptima,<sup>48</sup> fitant polinomis<sup>49</sup> o per derivació numèrica.<sup>38</sup> Tots aquests autors concorden al dir que les geometries queden millorades un cop es té en compte l'error de superposició de base.

Recentment, alguns autors han recalcat la importància de relocalitzar punts estacionaris en les superfícies d'energia potencial corregides amb CP. També s'ha suggerit la conveniència de tenir un procés automatitzat per a l'optimització d'aquestes superfícies.<sup>45,53,54</sup> En el capítol 3.2 es descriurà una forma de millorar aquestes superfícies de potencial a partir del càlcul de les derivades analítiques, tant les primeres com les segones. Això ens permet poder dibuixar les superfícies corregides amb CP, caracteritzar el mínims i trobar les noves freqüències de vibració.

### 1.3 OBJECTIUS DE TREBALL

Un primer interès d'aquest treball, és poder obtenir una eina potent de determinació de propietats estructurals, elèctriques i de reactivitat de les molècules.

La utilització de les funcions de base flotant comporta a priori dos important avantatges: en primer lloc, com que compleixen el teorema de Hellmann-Feynman, l'obtenció de derivades de l'energia de segon ordre i d'ordre superior sembla que hauria de ser relativament senzill. Així ho mostra el treball de Gerratt,<sup>10,11</sup> Hurley<sup>18</sup> i Hirao,<sup>26</sup> encara que altres autors han manifestat la seva opinió contrària,<sup>55</sup> ja que les equacions CPHF poden resultar realment complicades de resoldre. L'acompliment del teorema de Hellmann-Feynman també permet el càlcul d'interaccions moleculars a partir de consideracions electrostàtiques. Aquest interès va sorgir a partir d'una col·laboració amb el Professor J.J Dannenberg de la *City University of New York*. Una de les principals línies de recerca que té el Professor Dannenberg es troba dintre el camp de les interaccions moleculars. Degut a que les funcions d'ona flotant compleixen el teorema de Hellmann-Feynman, ens plantegen un nou objectiu dintre la Tesi, el càlcul de les interaccions moleculars a partir de tan sols contribucions electrostàtiques.

Un segon avantatge que presenten les funcions d'ona flotants és que poden actuar com a funcions de polarització. Aquest fet és el que s'aprofitarà per tal de poder calcular diferents propietats estructurals i elèctriques, utilitzant funcions flotants sense polarització en comptes de funcions amb polarització. També s'aplicaran aquestes funcions en un senzilla reacció química, una  $S_N2$ .

Un segon interès fonamental en aquesta tesi és l'estudi de l'error de superposició de base en complexos de pont d'hidrogen. Una forma de corregir aquest error, és mitjançant la correcció de Counterpoise proposada per Boys i Bernardi.<sup>37</sup> Normalment la correcció de counterpoise s'aplica puntualment

sobre les geometries prèviament optimitzades. El nostre objectiu era trobar superfícies de potencial les quals tinguessin tots els punt corregits amb CP. Aquestes superfícies tenen un mínim diferent del corresponent a una superfície corregida, és a dir, els paràmetres geomètric seran diferents. La curvatura d'aquest mínim també serà diferent, per tant les freqüències de vibració també canviarà quan aquestes es corregeixen amb BSSE. Un cop construïdes aquestes superfícies, s'han estudiat diferents complexos. També s'ha investigat com el mètode de càlcul influïa sobre l'error de superposició de base.

Un cop s'han pogut construir superfícies lliures de BSSE, s'ha comparat aquest mètode amb el proposat per Máyer, *Chemical Hamiltonia Approach*, (CHA). Aquest treball s'ha dut a terme amb una col·laboració amb el Centre de Recerca Alemany per al Càncer (DKFZ) de Heidelberg (Prof. S. Suhai i Dr. Paizs).

## REFERÈNCIES

1. (a) Hellmann, *Einfuehrung in die Quantenchemie*; Franz Deuticke; Liepzig, 1937, (b) Feynman, *R. P. Phys. Rev.* **56**,340 (1939).
2. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Löwdin and Pullman, Academic Press, New York (1964).
3. H. Nakatsuji, K. Kanda, M. Hada and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3109 (1982). H. Nakatsuji, K. Kanda, M. Hada and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3109 (1982).
4. B.D. Deb, *The Force Concept in Chemistry*, Van Nostrand, New York, (1981).
5. H. Nakatsuji, K. Kanda i T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 340 (1980).
6. C. Zhao, Y. Zhang i X. You, *J. Chem. Phys.*, **101**, 5174 (1997).
7. Ira. N. Levine, *Química Quántica*, Editorial AC, (1977)
8. S.J. Zheng, M. Hada i H. Nakatsuji, *Theor. Chim. Acta* **93**, 67 (1996).
9. A.A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707 (1967).
10. J. Gerratt and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1718 (1968).
11. J. Gerratt and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1730 (1968).
12. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 345 (1973).
13. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7528 (1978).
14. A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* **34**, 731 (1977).
15. A.J. Sadlej, *Theoret. Chim. Acta* **47**, 205 (1978).
16. H. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 353 (1980).
17. H. Huber, *Theor. Chim. Acta* **55**, 117(1980).
18. A.C. Hurley, *J. Comput. Chem.* **9**, 75 (1988).
19. T. Helgaker and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
20. W. Gründler, T. Steinke and P. Walther, *J. Comput. Chem.* **11**, 548 (1990).
21. Y. Tal i J. Herzfeld, *Int. J. Quant. Chem. : Quant. Chem. Symp.* **24**, 701 (1990).
22. F. Mohammadi Kholesifard and A.H. Pakiari, *J. Mol. Struct. Theochem*, **236**, 85, (1991).

23. A.H. Pakiari, F. Mohammadi Khalesifard, *J. Mol. Struct. Theochem*, **288**, 29, (1993).
24. A.H. Pakiari, *J. Mol. Struct. Theochem*, **331**, 155, (1995).
25. K. Hirao and K. Mogi, *J. Comput. Chem.*, **13**, 457 (1992).
26. K. Hirao, *Can. J. Chem.* **70**, 443 (1992).
27. R. Custodio i J.D. Goddard, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **277**, 263 (1992).
28. O. Vianna, R. Custódio, H. Chacham i J.R. Mohallem, *Int. J. Quantum Chem.*; Quantum Chem. Symp. **26**, 311 (1992).
29. C.L. Darling, and H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5855 (1994).
30. S. Simon and M. Duran, *Theochem*, enviat per a la seva publicació.
31. R.W. Bolander, J.L. Kassner, J.T. Zung, *J. Chem. Phys.* **50**, 4402 (1969).
32. H.A. Gebbie, W.J. Borroughs, J. Chamberlain, J.E. Harris i R.G. Jones, *Nature (London)* **221**, 143 (1969).
33. N.R. Kestner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 252 (1968).
34. B.J. Ransil, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2109 (1961).
35. E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3851 (1967).
36. H.B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 127, (1979).
37. S.F. Boys i Bernardi, F., *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
38. S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **104**, 8821 (1996)
39. E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **46**, 3851 (1967).
40. I. Mayer i Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 115 (1987).
41. I. Mayer i Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 558 (1987).
42. I. Mayer i P.R. Surján, *Int. J. Quantum Chem*, **36**, 225 (1989).
43. I. Mayer i Á. Vibók, *Int. J. Quantum Chem*, **40**, 139 (1991).
44. Á. Vibók i I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem*, **43**, 801 (1992).
45. I. Mayer, Á. Vibók, G. Halász i P. Valiron, *Int. J. Quantum Chem*, **57**, 1049 (1996).
46. G. Halász, Á. Vibók, P. Valiron i I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **100**, 6332 (1996).
47. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem*, enviat per publicar.

48. M.C. Rovira, J.J. Novoa, M-H Whangbo i J.M. Williams, *Chem. Phys.* **200**, 319 (1995).
49. R. Gonzalez-Luque, M. Merchán i Björn O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **88**, 425 (1994).
50. Y. Bouteiller i H. Behrouz, *J. Chem Phys.* **96**, 6033 (1992);
51. J. E. Del Bene and H. D. Mettee, *J. Phys. Chem.* **95**, 5387 (1991);
52. J.M. Leclercq, M. Allavena, i Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.* **78**, 4606 (1983).
53. F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, i J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
54. P. Hobza i R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **88**, 871 (1988); (b) E.R. Davidson i S.J. Chakravorty, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 146 (1995);
55. J. Almlöf i T. Helgaker, Comunicació personal (1993).



## **2.METODOLOGIA**



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Superfícies d'energia potencial

Una superfície d'energia potencial (SEP) és una funció multidimensional de l'energia potencial en termes de les coordenades nuclears d'un sistema molecular. L'energia és una propietat física fonamental d'un sistema donat. L'estabilitat relativa de dos sistemes físics, i fins i tot la seva existència, es discuteixen a partir de les energies relatives; hi ha moltes propietats químiques que es poden expressar com a diferència d'energia. Per altre banda, l'equació de valors propis per l'energia d'un sistema correspon a l'equació de Schrödinger independent del temps. La resolució d'aquesta equació per tal d'obtenir la funció d'ona d'un sistema molecular és el propòsit principal de la Química Quàntica.

La base teòrica de molts principis químics està construïda a partir del concepte i propietats de les SEP. Gràcies a aquest objecte teòric que prové de l'aproximació de Born-Oppenheimer, podem interpretar i predir l'estabilitat de les estructures químiques, realitzar anàlisis conformacionals, relacionar estructures i espectres químics, plantejar mecanismes de reacció, estudiar la dinàmica molecular dels processos químics, etc. Curiosament, els químics interpretem normalment el comportament dels sistemes moleculars descrits per la SEP mitjançant conceptes quàntics i clàssics.<sup>1</sup>

### 2.1.1 L'Aproximació de Born-Oppenheimer

Des del punt de vista de la química quàntica, una molècula és un sistema coulombià compost de dos tipus de càrregues: un determinat nombre de nuclis  $N$  i un determinat nombre  $n$  d'electrons. Els nuclis i els electrons tenen un comportament dinàmic diferent, degut a la seva diferència de massa. Per tant, el fet que els nuclis tinguin una massa més gran, fa que els seus moviments es puguin aproximar a una descripció individual i clàssica. Mentre que, els electrons al tenir una massa molt més petita tan sols és permès descriure'ls de forma mecanoquàntica i col·lectiva. Aquesta diferència qualitativa d'ambdós tipus de partícules, ens permet una separació en el tractament dinàmic dels moviments nuclears i electrònics. Aquesta separació correspon a un ajustament quasi instantani dels moviments electrònics en front dels desplaçaments o vibracions nuclears.

La presentació habitual de l'aproximació de Born-Oppenheimer<sup>1,2</sup> prové de l'expressió pel hamiltonià molecular no relativista  $H(\mathbf{r},\mathbf{R})$ , en el que s'hi ha simplificat el moviment del centre de masses, i per tant es poden distingir els termes electrònics i nuclears:

$$H(\mathbf{r},\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (1)$$

a on  $T_N(\mathbf{R})$  i  $V_N(\mathbf{R})$  són els operadors d'energia cinètica i potencial associats al moviment intern dels nuclis i dependents de les coordenades nuclears  $\mathbf{R}$ .  $H_e(\mathbf{r},\mathbf{R})$  recull el resta dels termes del hamiltonià en que participen les coordenades electròniques  $\mathbf{r}$  (energia cinètica, repulsió interelectrònica, atracció electró-nucli). Per tant podem plantejar la següent equació de valors propis dependent de  $\mathbf{R}$ :

$$H_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi_{e,k}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_{e,k}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (2)$$

Les funcions d'ona total  $\Psi_{e,k}$  es poden expressar de forma completa com una combinació lineal de funcions pròpies del hamiltonià electrònic (2):

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \varphi_k(\mathbf{R}) \Psi_{e,k}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3)$$

a on les funcions  $\varphi_k(\mathbf{R})$  descriuen el moviment nuclear en l'estat electrònic  $k$ . La introducció de l'equació (3) en la de valors propis del hamiltonià complet, (1), porta al següent sistema d'equacions acoblades per trobar les funcions  $\varphi_k(\mathbf{R})$ , el qual s'ha de resoldre per cada  $\mathbf{R}$ :

$$\{T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) + E_{e,k}(\mathbf{R}) + A_{k,k}(\mathbf{R})\} \varphi_k(\mathbf{R}) + \sum_{k' \neq k} A_{k,k'}(\mathbf{R}) \varphi_{k'}(\mathbf{R}) = E \varphi_k(\mathbf{R}) \quad (4)$$

a on  $A_{k,k'}(\mathbf{R})$  són els denominats operadors acoblament entre les funcions d'ona electrònica i nuclear, i tenen la següent forma:

$$A_{k,k'}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \left\{ \langle \Psi_{e,k'} | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_{e,k} \rangle + 2 \langle \Psi_{e,k'} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{e,k} \rangle \nabla_{\alpha} \right\} \quad (5)$$

El paper dels operadors  $\nabla_{\alpha}^2$  i  $\nabla_{\alpha}$  en l'equació (5) es desenvolupa en base a les coordenades del nucli  $\alpha$ . L'element més important de l'anterior equació és l'anomenat vector acoblament  $\langle \Psi_{e,k'} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{e,k} \rangle$  que pot tenir un valor important quan es tracta d'estats electrònics  $k$  i  $k'$  quasi degenerats, i per tant no permet l'aplicació de l'aproximació de Born-Oppenheimer. De fet, aquest vector d'acoblament entre SEP per estats electrònics propers en energia, juga un paper molt important en el tractament aproximat dels sistemes moleculars que no compleixen l'aproximació de Born-Oppenheimer.<sup>3</sup>

Les equacions (4) manifesten la relació existent entre moviments nuclears i electrònics encara que la seva resolució es talment impracticable per sistemes químics. El sentit físic de l'aproximació de Born-Oppenheimer ens porta menysprear els termes d'acoblament  $A_{k,k'}(\mathbf{R})$ , basant-nos en diferents factors: la seva dependència amb la inversa de la massa nuclear, les petites variacions que s'esperen de les funcions electròniques en petits desplaçaments nuclears i la suposició d'estats electrònics distants entre sí, energèticament parlant. El resultat és la següent equació pels moviments nuclears:

$$\{T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) + E_{e,k}(\mathbf{R})\} \varphi_k(\mathbf{R}) = E \varphi_k(\mathbf{R}) \quad (6)$$

L'equació (6) presenta una separació total entre els moviments electrònics i nuclears. A més, la suma de l'energia coulombiana de repulsió nuclear i l'energia electrònica defineixen la SEP per poder descriure el comportament quàntic i clàssic del moviment dels nuclis:

$$E(\mathbf{R}) = V_N(\mathbf{R}) + E_{e,k}(\mathbf{R}) \quad (7)$$

La validesa de l'aproximació de Born-Oppenheimer es justifica en última instància per l'aplicació que tenen les equacions (2) i (6) per explicar i predir de forma encertada l'estructura electrònica i el comportament molecular dels sistemes químics. Es aquesta Tesi tan sols es tractaran sistemes a on l'aproximació de Born-Oppenheimer sigui vàlida.

### 2.1.2 SEP i sistema de coordenades

Es disposa de nombrosos sistemes de coordenades nuclears  $\mathbf{R}$  útils per estudiar les superfícies d'energia potencial. Es poden distingir entre sistemes de coordenades globals, capaços de representar qualsevol configuració nuclear per a un nombre de nuclis donats, i sistemes locals, vàlids per representar una o varies estructures químiques localitzades en una regió de la SEP. Un tipus de coordenades de gran importància són les coordenades internes, les quals es mantenen inalterables sota els efectes d'una translació o rotació rígida del sistema molecular.

El sistema de coordenades cartesianes  $\mathbf{X} = \{X_1^\alpha, X_2^\alpha, X_3^\alpha\} \alpha = 1, N$  és el més simple conceptualment, i té caràcter global. Aquest sistema de coordenades resulta especialment útil per l'avaluació directa de l'energia, gradients i constants de força per part d'un programa *ab initio*.<sup>4,5</sup> Un altre sistema molt útil en equacions de dinàmica<sup>6,7</sup> és el que s'obté a partir de cartesianes

ponderades amb la massa  $X = \{M_{\alpha}^{1/2} X_1^{\alpha}, M_{\alpha}^{1/2} X_2^{\alpha}, M_{\alpha}^{1/2} X_3^{\alpha}\}_{\alpha = 1, N}$ . Aquests sistemes de coordenades, encara que són globals no són interns, i poden contenir configuracions nuclears sense cap significat químic. Per teoria de grups es poden obtenir sistemes de coordenades globals i interns els quals són necessaris per fer un tractament topològic de la SEP.<sup>1</sup>

Els sistemes de coordenades cartesianes no faciliten la visualització del sistema ni l'especificació de les geometries moleculars en termes de distàncies i angles d'enllaç. A més, l'optimització sobre la SEP expressada en coordenades cartesianes presenta normalment un convergència molt lenta. Per tant, s'ha estès molt la utilització de coordenades internes i locals. El mètode de la matriu  $Z^{4,8}$  consisteix en especificar les  $3N-6$  coordenades internes d'un sistema molecular en termes de  $N-1$  distàncies interatòmiques,  $N-2$  angles d'enllaç i  $N-3$  angles diedres convenientment definits. Per tal d'evitar la definició de diedres entre tres àtoms colineals, i per poder facilitar la imposició de simetria, es poden utilitzar els anomenats àtoms ficticis<sup>8</sup> ( $X$ ). L'enumeració de les coordenades internes en el format de matriu  $Z$  és relativament senzill, i es poden obtenir les coordenades cartesianes a partir de les fórmules trigonomètriques simples.

En els últims anys s'han introduït les cartesianes internes naturals com a sistema de coordenades especialment útil per l'optimització de grans estructures en presència de cicles i policicles, encara que s'hi hagi afegit el cost d'un cert grau de redundància en els graus de llibertat. Originalment està basat<sup>9</sup> en la utilització de coordenades localment simètriques, habituals en espectroscòpia per poder descriure els moviment nuclears dels enllaços químics, grups funcionals i estructures cícliques. Aquest sistema de coordenades es pot generar de forma quasi automàtica a partir d'un anàlisi topològic previ de l'estructura o graf molecular. Utilitzant les coordenades internes naturals és també possible dissenyar procediments sofisticats per escalar adequadament les freqüències de vibració harmòniques que provenen d'un càlcul teòric.<sup>10</sup> Actualment s'ha estès molt la utilització d'algorismes que

generen de forma redundant les coordenades internes naturals en base de distàncies d'enllaç, angles de valència entre àtoms enllaçats i angles diedres entre parells d'àtoms enllaçats.<sup>11</sup>

Les coordenades naturals poden presentar inconvenients.<sup>12,13</sup> Per exemple, donat el caràcter no lineal de la relació entre coordenades naturals o cartesianes, la transformació entre ambdós sistemes de coordenades és iterativa i necessita d'una matriu inversa generalitzada. Aquesta transformació pot implicar elevats temps de càlcul i una pèssima convergència en sistemes particulars de gran mida. A més, degut a la pèrdua del caràcter natural de les coordenades naturals per estructures intermèdies o de transició, la localització d'aquestes estructures en termes de coordenades naturals generades falla automàticament, i per tant no presenta avantatges computacionals respecte el mètode de la matriu Z.<sup>13</sup>

### 2.1.3 Propietats geomètriques de les SEP.

Les principals característiques de la SEP i gran part del seu significat físic s'obté a partir de l'estudi de les primeres i segones derivades de l'energia i dels seus punt crítics. L'habitual interpretació semiclàssica dels processos moleculars sobre una SEP és, en bona part, conseqüència d'una interpretació o visualització geomètrica de la SEP.

#### TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

Les derivades de l'energia potencial respecte a les coordenades nuclears poden interpretar-se com forces sobre àtoms i molècules mitjançant el Teorema de Hellmann-Feynman:<sup>14</sup>

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (8)$$



Es pot veure que si aquest teorema es compleix tenim una forma bastant ràpida de poder calcular el gradient de l'energia, ja que aquest tan sols dependrà de la derivada de la part potencial del hamiltonià en el cas on  $\lambda$  siguin les coordenades dels nuclis.

El teorema de Hellmann-Feynman interpreta els gradients de les SEP, encara que no es pot utilitzar sempre per als càlculs d'aquests gradients, ja que tan sols el compleixen les funcions d'ona exacte, o les funcions de base flotant tal com tot seguit es mostrarà.

Si partim d'una variable  $\mu_i$  la qual depengui de  $\lambda$ ,  $\mu_i = \mu_i(\lambda)$ , i derivem l'energia respecte els paràmetres  $\lambda$ , ens trobem amb la següent expressió:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \mu_i} \frac{d\mu_i}{d\lambda} \quad (9)$$

Per tal de que es compleixi el Teorema de Hellmann-Feynman s'han de complir una de les següents condicions.

- a)  $\frac{\partial E}{\partial \mu_i} = 0$  Paràmetres variacionalment optimitzats.
- b)  $\frac{d\mu_i}{d\lambda} = 0$  Independència entre diferents paràmetres.

Per la primera de les condicions hauríem de tenir que tots els paràmetres estiguin variacionalment optimitzats per tal de minimitzar l'energia, això és així en el cas de funcions d'ona exactes. La segona de les condicions es complirà sempre que  $\mu_i$  no depengui de  $\lambda$ . Normalment ens trobem que les coordenades de les funcions es mouen juntament amb el nucli, per tant la segona condició no es compleix. A més, generalment els paràmetres no són òptims, això fa que la primera de les condicions tampoc es compleixi.

Si fem una expansió de les funcions de base, de forma que aquestes no estiguin lligades al nucli i deixem que s'optimitzin independentment de les coordenades nuclears, ens trobem que les dues condicions anteriors es compliran, per tant podem obtenir el compliment del teorema de Hellmann-Feynman.<sup>15</sup> Una altre forma que es compleixi el teorema de Hellmann-Feynman és afegint les derivades de les funcions de base respecte els seus centres dintre la mateixa base.<sup>16</sup>

A partir del teorema de Hellmann-Feynman es defineix l'anomenada força de Hellmann-Feynman com un força nuclear a la qual se li pot donar un tractament clàssic, i calcular-la a partir de densitats electròniques:

$$f_a = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right| \Psi \right\rangle \quad (10)$$

a on  $X_\alpha$  representen les coordenades nuclears.

Una de les utilitats del Teorema de Hellmann-Feynman és avaluar la qualitat d'una funció d'ona. També s'ha utilitzat per obtenir gràfics de diferents propietats electròniques.<sup>17,18</sup>

El càlcul mecano quàntic *ab initio* dels dominis més o menys amplis d'una SEP significa molt sovint un gran esforç computacional. Es pot extreure una quantitat d'informació química molt gran a partir de l'estudi d'una àrea local d'una SEP o de la localització i caracterització de certs punt especials de la mateixa. En l'anàlisi geomètrica de qualsevol funció multidimensional destaquen els punt crítics, que són aquells que en el cas d'una SEP tenen significat físic. En qualsevol punt crític  $\mathbf{c}$  d'una SEP de dimensió  $3n$  es compleix que el gradient és nul:

$$g(\mathbf{c}) = \left( \frac{\partial E}{\partial R_1}, \frac{\partial E}{\partial R_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial R_{3n}} \right) = 0 \quad (11)$$

de forma que la força exercida sobre la configuració nuclear  $\mathbf{c}$  és nul·la i l'estructura corresponent es troba situada en un punt d'equilibri.

Per poder classificar els diferents punts crítics hem d'utilitzar les segones derivades de la SEP que es troben en l'anomenat hessià de l'energia, matriu hessiana o matriu de constant de força  $\mathbf{H}$ , la qual té per elements  $H_{ij}$  en un punt donat  $\mathbf{R}$  de l'espai de configuracions nuclears:

$$H_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j} \quad i, j = 1, n \quad (12)$$

$\mathbf{H}(\mathbf{R})$  és una matriu real i simètrica i, per tant, diagonalitzable mitjançant una transformació ortogonal. Els seus valors propis  $h_i$  ens permeten classificar els diferents punts crítics mitjançant l'índex  $\lambda(\mathbf{c})$  definit com el nombre de valors propis negatius de la matriu  $\mathbf{H}(\mathbf{c})$ .<sup>19</sup>

Un mínim local de l'energia en una SEP es correspon a un punt crític d'índex  $\lambda=0$ . La configuració nuclear associada a un mínim d'una SEP representa una estructura en equilibri estable. Per tant, es pot dir que l'existència d'una estructura química implica l'existència d'un determinat mínim local en la corresponent superfície de potencial. La matriu de constants de força per una estructura de mínima energia permet plantejar i resoldre el problema de les oscil·lacions harmòniques del sistema al voltant de la seva posició d'equilibri, per tant, ens permet tenir més coneixement de la naturalesa vibratòria de l'estructura química real.<sup>2</sup>

Un estat de transició en una SEP es correspon a un punt crític d'índex  $\lambda=1$ , matemàticament conegut com un punt de sella de primer ordre. En un estat de transició, la matriu  $\mathbf{H}(\mathbf{c})$  té un valor propi negatiu, i el vector propi associat a aquest valor propi té el nom de vector de transició. Des de el punt de vista clàssic, la transformació entre dues estructures estables es pot representar mitjançant un camí de reacció que connecta dos mínims de la SEP, de forma que el punt més alt en energia al llarg d'aquest camí es mereix una certa atenció. Si s'admet que el camí de mínima energia és el més representatiu, no

ens queda cap més alternativa que el punt de màxima energia al llarg d'aquest camí de mínima energia sigui un punt crític de sella de primer ordre. Aleshores, els estat de transició d'una SEP tenen una gran importància degut a la seva capacitat de caracteritzar processos de reacció química o de canvis conformacionals de les estructures químiques.<sup>20,21</sup>

Més enllà del significat geomètric d'un estat de transició sobre una SEP i de la seva interpretació clàssica i microscòpica com una estructura de màxima energia entre dos mínims locals, els estats de transició han jugat un paper central en l'estudi de la reactivitat per mitjà de la Cinètica Química en la seva formulació de la Teoria de l'Estat de Transició. Així, les estructures d'equilibri sobre una SEP dels reactius, productes i de l'estat de transició degudament caracteritzats mitjançant el càlcul dels seus hessians, són el punt de partida per realitzar el tractament estadístic que ens permet calcular constants cinètiques macroscòpiques seguint les expressions convencionals més avançades de la Teoria de l'Estat de Transició. Actualment es disposa de versions més avançades de la TET la qual aprofita informació microscòpica proporcionada per la SEP, no tan sols dels punts crítics, si no també dels trams dels camí de reacció.

#### 2.1.4 Localització de Punts Crítics en una SEP

Donat el significat físic dels punt crítics de mínima energia i dels estat de transició, la seva determinació mitjançant mètodes *ab initio* constitueix una primera i raonable aproximació a l'estudi d'una SEP. L'àmplia informació teòrica continguda en aquests punts crítics pot ser suficient per desenvolupar satisfactòriament una investigació fonamental o aplicada en nombrosos problemes de reactivitat i estructura química.

La introducció dels ordenadors en el càlcul científic va impulsar el disseny de nombrosos mètodes de localització de punt crítics sobre funcions no lineals. La

varietat d'aquests mètodes<sup>22-26</sup> és tan àmplia, que la selecció de l'algorisme més adequat per un problema particular s'ha de realitzar considerant diversos factors específics tal com el nombre i tipus de variables a optimitzar, el cost del càlcul de la funció energia, la velocitat de convergència del mètode, la disponibilitat de gradient analítics, etc. Tots aquests factors incideixen en el cost global de l'optimització.

A grans trets, els mètode d'optimització es poden classificar en tres tipus segons s'utilitzi tan sols la funció, el seu gradient, o el seu gradient i la matriu hessiana, respectivament. L'elevat cost computacional del càlcul de l'energia mecanoquàntica en una configuració nuclear exigeix de la utilització de mètodes d'optimització el més ràpids possible a l'hora de convergir. D'aquest forma, l'estudi d'una SEP *ab initio* imposa la necessitat d'utilitzar mètodes d'optimització que facin ús de la informació de les primeres i segones derivades de l'energia per tal de fer mínim el nombre de cicles d'optimització.<sup>24</sup> Alhora, el càlcul eficient dels gradients i hessians de l'energia electrònica requereix mètodes analítics.<sup>27</sup> D'aquesta forma, la disponibilitat de gradients analítics s'ha convertit en una condició necessària per què un determinat nivell de càlcul s'utilitzi de forma estàndard en l'estudi de SEP.

La majoria dels mètodes de localització de punt crítics sobre SEP *ab initio* per sistemes de mida petita o mitjana, estan inspirats en el mètode Newton-Raphson, el qual parteix d'una aproximació de segon ordre per l'energia al voltant d'una configuració nuclear inicial,  $\mathbf{R}_0$ :

$$E(\mathbf{R}_0 + \Delta\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R}\mathbf{H}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T \quad (13)$$

a on  $\mathbf{g}(\mathbf{R}_0)$  i  $\mathbf{H}(\mathbf{R}_0)$  són el gradient i hessià, respectivament. Derivant l'expressió anterior respecte  $\mathbf{R}$  i imposant la condició de que el punt crític  $dE/d\mathbf{R} = 0$  es pot estimar la direcció del vector desplaçament  $\Delta\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0$  cap a un punt crític:

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \mathbf{g}(\mathbf{R}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{R}_0)\Delta\mathbf{R}^T = 0 \Rightarrow \Delta\mathbf{R}^T = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}_0)\mathbf{g}(\mathbf{R}_0). \quad (14)$$

En el cas de la localització d'un punt de mínima energia, una posterior optimització de la funció  $E(\mathbf{R}_0 + \alpha \Delta \mathbf{R})$  respecta al paràmetre  $\alpha$ , ens porta a una millor estimació  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_0 + \alpha \Delta \mathbf{R}$  per a un mínim local. Es pot demostrar que si es tracta de funcions quadràtiques de  $n$  variables, es necessiten  $n+1$  iteracions per arribar a la convergència. Un cop s'ha arribat a la convergència, els valors propis del Hessià ens caracteritzaran el nostre punt com un mínim, estat de transició o altres.

Per funcions no lineals, en general, les relacions (13) i (14) són la base dels nombrosos mètodes de minimització que fan ús de gradients i estimen la matriu inversa del hessià en (14) que passa a anomenar-se  $\mathbf{B}(\mathbf{R})$ , per diferenciar-la del hessià exacte (Mètodes pseudo-Newton-Raphson com Fletcher-Powell, Murtagh-Sargent, Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, etc).<sup>22-24</sup> L'adequada aproximació i posterior actualització de la matriu  $\mathbf{B}(\mathbf{R})$  a través de successius cicles d'optimització introdueix algunes avantatges implícites en l'aproximació de segon ordre, estalviant el costós càlcul analític o numèric de la matriu hessiana.

Un dels objectius d'aquesta Tesi és la utilització de funcions d'ona flotant. Aquestes funcions com a mínim tenen el doble de coordenades per optimitzar que els càlculs a on s'utilitzen funcions d'ona normals. Experiències prèvies amb funcions flotants ens mostren com petits canvis en la posició de les gaussianes comporten grans forces sobre els nuclis. Així, els mètodes tradicionals d'optimització, basats en l'algorisme de Newton-Raphson abans descrits, solen fallar i no es poden trobar els punts crítics. Un altre dels objectius d'aquest treball és l'estudi de complexos dimèrics els quals tenen un superfície molt plana al voltant del mínim, això fa que amb els mètodes de Newton-Raphson tampoc s'arribi a un bona convergència de la geometria.

El mètode implementat per trobar la posicions òptimes de les funcions gaussianes, així com per localitzar mínims energètics en superfícies bastant

planes, és el desenvolupar per Császár i Pulay<sup>28</sup>, l'anomenat DIIS (*Direct Inversion in the Iterative Space*), que tal com diu el seu nom es basa en construir un subespai en el qual hi tenim els vectors errors trobats en prèvies iteracions d'optimització. Aquest mètode, que inicialment va ser ideat per Pople *et al.*<sup>29</sup> per resoldre les equacions pertorbades-acoblades de Hartree-Fock, va ser aplicat i sistematitzat per Pulay<sup>30</sup> a la convergència de la funció d'ona SCF. Més tard, el mateix Pulay juntament amb Császár<sup>28</sup> el van aplicar a l'optimització de geometries, amb èxit notable. Per això en aquest treball s'ha assajat i aconseguit bons resultats, amb el mètode DIIS, utilitzant les coordenades cartesianes de nuclis i funcions gaussianes com a variables independents en la minimització de l'energia molecular. També s'ha aconseguit convergir sense gaires problemes els sistemes dimèrics estudiats.

Cal a dir que es varen codificar dos algorismes diferents del DIIS, els quals han estat aplicats a optimitzacions de geometries: (a) C1DIIS (GDIIS), estudiat per Császár i Pulay<sup>28</sup> i (b) C2DIIS, proposat per Sellers.<sup>31</sup> Els dos mètodes segueixen la mateixa filosofia, si bé difereixen en la restricció lagrangiana que se li dona als coeficients.

Tal com s'ha explicat, el mètode DIIS es basa en la construcció d'un subespai, de dimensió prèviament definida, a partir dels vectors errors trobats en iteracions anteriors. A partir dels vectors d'aquest subespai i fent una combinació lineal, es tracta de trobar un nou vector error que sigui mínim. Per tant el que hem d'aconseguir són els coeficients que fan mínim el vector ja esmentat.

Podem expressar cada paràmetre mitjançant la desviació que té respecte un paràmetre de referència com:

$$x_i = x_{\text{ref}} + g_i \quad (15)$$

on  $g_i$  és el vector error, el qual hem de trobar. Aquest vector error el podem expressar com a una combinació lineal dels vectors error trobats en iteracions anteriors,  $e_{ij}$ :

$$g_i = \sum_j^N c_j e_{ij} \quad (16)$$

on  $N$  és la dimensió del subespai, i  $c_i$  són els coeficients els quals han de fer mínima la següent expressió:

$$\langle g_k | g_k \rangle = \sum_{ij}^N c_i c_j \langle e_{ik} | e_{jk} \rangle \quad (17)$$

per tot  $k$ . Com ja s'ha dit abans, aquests coeficients tenen diferents restriccions depenent de quin sigui el mètode utilitzat, C1DIIS o C2DIIS,

Un cop hem optimitzat la funció lagrangiana respecte cadascun dels paràmetres  $c_k$ , ens trobarem amb una o més solucions, depenent del mètode utilitzat, és a dir, amb un conjunt de coeficients que seran els que utilitzarem per fer la combinació lineal dels vectors error previs i trobar-ne un de nou. Trobem la solució del sistema d'equacions que es plantegi (també dependrà de quin dels dos mètodes utilitzem), i procedim a buscar el nou vector error i per tant les noves variables independents, fent una combinació lineal dels altres vectors que formen el subespai:

$$g_k = \sum_i^N c_i e_{ik}, \quad X_k = \sum_i^N c_i X_{ik} \quad (18)$$

on  $g$  i  $X$  són el nou vector error i les noves coordenades, respectivament.

### C1DIIS

En aquesta variant, el procés de determinació dels coeficients  $C_n$  és el següent:

- a) Trobar un vector error que s'anul·li a partir de la combinació lineal dels vectors error que formen el subespai-DIIS:



$$\langle g_k | g_k \rangle = 0 \quad (19)$$

b) La suma de coeficients ha de ser 1:

$$\sum_i^N c_i = 1 \quad (20)$$

A partir de les dues condicions exposades, es pot escriure la següent funció lagrangiana:

$$L = \sum_{ij}^N c_i c_j \langle e_i | e_j \rangle - 2\lambda \left[ \sum_i c_i - 1 \right] \quad (21)$$

on  $\lambda$  és el multiplicador de Lagrange, i el 2 davant seu se l'hi posa per conveniències alhora de simplificar la utilització de les derivades. Si ara derivem respecte  $c_k$  i  $\lambda$ , i fem que aquestes derivades siguin zero, podem obtenir un sistema d'equacions lineals que de forma matricial vindran escrites com,  $\mathbf{BC}=\mathbf{A}$ . El vector  $\mathbf{C}$  és el que té com a components els coeficients de la combinació lineal i el multiplicador de Lagrange,  $\lambda$ , el vector  $\mathbf{A}$  és el corresponent als termes independents, i la matriu  $\mathbf{B}$  ens vindrà donada per una sèrie d'elements que representen el producte escalar entre els diferents vectors del subespai NDIIIS-dimensional.

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \dots & B_{1N} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & \dots & \dots & B_{2N} & -1 \\ B_{31} & \dots & \dots & \dots & B_{3N} & -1 \\ \vdots & & & & \vdots & \vdots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & \dots & B_{NN} & -1 \\ -1 & -1 & -1 & \dots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}; \quad B_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle \quad (22)$$

Resolent el sistema d'equacions plantejat, trobem com a solució un nou vector error  $\mathbf{C}$  que conté els coeficients a partir dels quals trobarem el nou vector error i les noves coordenades, fent una combinació lineal amb els vectors que formen el subespai assenyalat anteriorment. Per acabar el procés iteratiu mirem si el nou vector error és prou petit a partir de la seva norma, basant-nos

en un criteri de convergència prèviament definit (normalment de l'ordre de  $10^{-5}$  ua). En el cas de que no estigui convergit, portarem a terme un desplaçament de les coordenades mitjançant el vector error:

$$X_k = X_k - g_k \quad (23)$$

### C2DIIS

La diferència entre el C1DIIS i el C2DIIS és la restricció que constreixen als coeficients. Ara les condicions a complir són:

- a) Trobar un vector error que s'anul·li a partir de la combinació lineal dels vectors error que formen el subespai-DIIS:

$$\langle g_k | g_k \rangle = 0 \quad (24)$$

- b) La suma de coeficients al quadrat ha de ser 1:

$$\sum_i^N c_i^2 = 1 \quad (25)$$

A partir de les dues condicions exposades, es pot escriure la següent funció lagrangiana:

$$L = \sum_{ij}^N c_i c_j \langle e_i | e_j \rangle - \lambda \left[ \sum_i c_i^2 - 1 \right] \quad (26)$$

on igual que abans  $\lambda$  és el multiplicador de Lagrange, i N la dimensió del subespai.

Si derivem l'expressió anterior respecte  $c_k$  i  $\lambda$ , i fem que aquestes derivades siguin nul·les, ens trobem amb un sistema d'equacions de valors propis, la forma matricial de la qual és:  $\mathbf{BQ}_i = \lambda \mathbf{Q}_i$ . La matriu  $\mathbf{B}$  serà aquella que tindrà per elements el producte escalar dels diferents vectors error que formen el subespai:

$$B = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \dots & B_{1N} \\ B_{21} & B_{22} & \dots & & \\ B_{31} & \dots & & & \\ \vdots & & & & \\ B_{N1} & B_{N2} & B_{N3} & & B_{NN} \end{pmatrix}; \quad B_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle \quad (27)$$

$Q_i$  són els diferents valors propis que corresponen a cada valor propi  $\lambda_i$ , els quals tenen els coeficients  $c$  per elements. Si dividim cadascun dels diferents vectors propis per la suma de tots els elements d'aquests, ens trobem que aquests vectors compliran la condició del C1DIIS, a on tots el coeficients sumaven 1. Aquests nous vectors propis normalitzats vindran donat per l'expressió:

$$C_i = \frac{Q_i}{\sum_j Q_{ij}} \quad (28)$$

Podem veure que es tenen  $N$  possibles solucions (essent  $N$  la dimensió del subespai). Ara el problema esdevé alhora d'escollir quin d'aquests vectors propis és el millor com a solució, segons les següents característiques:

- a) Han de correspondre al valor propi més petit, però que aquest no sigui més petit que la precisió numèrica de la màquina.
- b) Els seus elements no han de ser gaire grans.
- c) Han de tenir la norma més petita possible.

## 2.2 Elements de la Teoria de l'Estructura electrònica

En les pàgines anteriors hem tractat diferents aspectes relacionats amb el concepte de SEP derivat de l'aproximació de Born-Oppenheimer i que expressa l'energia  $E(\mathbf{R})$  d'un sistema molecular en funció de les coordenades nuclears. En la majoria dels resultats obtinguts en aquesta Tesi, el càlcul de la funció d'ona s'ha fet mitjançant mètodes mecanoquàntics *ab initio* de l'estructura electrònica que tot seguit passem a presentar.

### 2.2.1 Nivell de Càlcul

La Teoria *ab initio* de l'estructura electrònica té per objectiu la solució exacte de l'equació de Schrödinger independent del temps corresponent a la funció d'ona electrònica  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ :

$$H(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (29)$$

Les funcions pròpies  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  de l'equació (29) depenen explícitament de totes les coordenades electròniques  $\mathbf{r}$ , i implícitament de les coordenades nuclears  $\mathbf{R}$ . Per a una configuració nuclear concreta, s'obté un conjunt de valors propis  $E(\mathbf{R})$  que defineixen la SEP per cada estat electrònic. En general, l'estudi de nombroses propietats i de la reactivitat de les espècies químiques té lloc en l'estat electrònic fonamental.

El Hamiltonià  $H(\mathbf{r},\mathbf{R})$  de l'equació (29) conté, conjuntament amb el terme coulombià d'interacció nuclear, els següents termes electrònics per a un sistema de  $n$  electrons i  $N$  nuclis:

$$\begin{aligned}
 H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}
 \end{aligned} \tag{30}$$

L'equació de valors propis (29) és una equació en derivades parcials la qual requereix la utilització de mètodes aproximats de la dinàmica de molts de cossos. Els mètodes aproximats que utilitza la Química Quàntica pretenen trobar únicament l'energia i la funció d'ona de l'estat electrònic fonamental, o com a molt, d'algun dels primers estats excitats.

L'obtenció de determinats valors propis i funcions pròpies del Hamiltonià moleculars (30), requereix la selecció d'un mètode teòric particular, és a dir, és necessari fer una aproximació teòrica. Entre els mètodes de la Teoria de la Estructura Electrònica, el mètode de Hartree-Fock (HF) ocupa una posició central. Per exemple, el plantejament del mètode HF introdueix naturalment el concepte d'aproximació orbital per a la construcció de  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  a partir de funcions monoelectròniques deslocalitzades. L'energia HF és un punt de referència per a la definició de l'energia de correlació, a més dues de les principals branques de mètodes per al càlcul d'aquesta energia de correlació, Interacció de Configuracions (CI) i Teoria de Pertorbacions Møller-Plesset (MP2), poden considerar-se com a extensions naturals del mateix mètode HF, que portades al límit resolen exactament el problema de l'energia electrònica. Tot i això, l'aplicació pràctica en una forma truncada fa que haguem de fer referència a aquests altres mètodes com a mètode aproximats.

Per un altre costat, les equacions diferencials que resulten de l'aplicació dels mètodes teòrics, s'han de resoldre aproximadament per a sistemes moleculars concrets. Pràcticament la totalitat dels càlculs químics quàntics realitzats mitjançant tècniques estàndards utilitzen les funcions de base monoelectròniques centrades en les posicions atòmiques o al voltant d'elles,

com és el cas de les funcions de base flotant, i que tenen una forma analítica gaussiana prèviament coneguda. Aquestes funcions de base permeten desenvolupar les funcions orbitals involucrades en els mètodes aproximats en termes d'una combinació lineal finita de coeficients desconeguts, transformant així el problema de les equacions diferencials en un problema d'àlgebra lineal. La utilització de conjunts de funcions de base de mida i propietats convenientment seleccionades, pretén minimitzar l'error comès a causa de la introducció d'aquestes funcions de base, el qual desapareixeria en el límit de tenir un conjunt complet de funcions monoelectròniques.

En aquest context, es defineix el concepte de nivell de càlcul que reuneix els dos tipus d'aproximacions necessàries per la consecució d'observacions teòriques de l'estructura electrònica: el mètode teòric i el conjunt de funcions de base.<sup>4,32,33</sup>

Encara que una combinació entre el mètode i les funcions de base ens defineixen el nivell de càlcul, es distingeixen dos condicions principals per que un nivell de càlcul sigui utilitzat en la investigació d'una SEP. En primer lloc, l'energia d'un sistema compost per varis fragments sense interaccionar entre si, ha de coincidir amb la suma de les energies obtingudes pels fragments de forma separada. Aquesta condició rep el nom de consistència de mida, que juntament amb la condició de continuïtat de l'energia respecte desplaçaments nuclears, és necessària per assegurar un estudi compensat de les diverses configuracions0 nuclears en una SEP.<sup>33</sup> També es pot afegir la disponibilitat de gradients analítics de l'energia com a condició per què un nivell de càlcul arribi a convertir-se en un nivell estàndard.

### 2.2.2 Funcions de Base

La selecció d'un conjunt de funcions de base és un dels passos fonamentals per adoptar un nivell teòric adequat per al càlcul de l'energia i altres propietats

d'interès d'un sistema molecular. La qualitat d'uns resultats teòrics vénen determinats per la qualitat de la base utilitzada, la qual està relacionada amb la naturalesa del problema a estudiar, el tipus d'espècies químiques participants i el mètode teòric utilitzat.

Tal com s'ha dit anteriorment, la introducció d'un conjunt conegut de  $m$  funcions de base  $\phi$  facilita el desenvolupament lineal d'un conjunt de  $n$  orbitals monoelèctronics  $\Psi$  en termes de les funcions anteriors:

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^m c_{r,i} \phi_r \quad i=1,n \Rightarrow \Psi = \phi \mathbf{C} \quad (31)$$

La mida del desenvolupament (31) condiona de forma important l'aplicació d'un cert nivell de càlcul. En la pràctica, la dependència amb la potència corresponent del nombre de funcions de base caracteritza el cost computacional que s'ha d'afrontar quan es selecciona un o una altre nivell teòric per el càlcul de l'energia electrònica.

Es ben coneguda la dependència exponencial dels orbital atòmics, encara que per múltiples raons el tipus de funcions de base utilitzades majoritàriament en els càlculs *ab initio* es corresponen amb funcions gaussianes, (GTO), centrades o no en les posicions atòmiques, les quals tenen la següent expressió:

$$\phi_a^{\text{GTO}}(x,y,z) = \phi_{\alpha,x} \phi_{\alpha,y} \phi_{\alpha,z} = N(x-X_\alpha)^{n_x}(y-Y_\alpha)^{n_y}(z-Z_\alpha)^{n_z} \exp(-\zeta r^2) \quad (32)$$

$$r = [(x-X_\alpha)^2 + (y-Y_\alpha)^2 + (z-Z_\alpha)^2]^{1/2}$$

a on  $(x,y,z)$  són les coordenades d'un punt donat de l'espai real,  $(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$  són les coordenades del nucli  $\alpha$  sobre el que està centrada la funció  $\phi$ ,  $N$  és un constant de normalització i  $\zeta$  és un paràmetre anomenat exponent orbital. És útil definir la constant de moment angular per un GTO donat,  $L=n_x+n_y+n_z$  de forma que les funcions orbitals s'etiqueten com  $s, p, d, f, g$  segons  $L=0, 1, 2, 3, 4$ .

Un dels tipus de funcions de base més utilitzades són les desenvolupades per Pople<sup>4</sup>, les quals tenen la següent naturalesa. Podem començar per les anomenades bases mínimes que estan representades per STO-nG, les quals surten d'ajustar els coeficients i exponents orbitals d'una combinació lineal de  $n$  GTOs a les corresponents STO obtingudes en càlculs atòmics Hartree-Fock. La subdivisió formal de l'estructura electrònica en regions de cor i valència assenyala el camí cap a les bases *split-valence*. Per un costat, les regions internes o de cor són de gran transcendència energètica però pràcticament inalterables en entorns moleculars. Per altre banda, les regions externes o de valència són de gran importància en la descripció de l'enllaç químic i necessiten d'una representació més flexible. Aquestes bases el que fan és doblar el nombre de funcions de base de valència, així aconseguixen una millor descripció d'aquesta regió.

La realització de càlculs moleculars en diversos mètodes, va fer veure la conveniència d'augmentar el conjunt de funcions de base, incloent-hi funcions GTO de nombre angular elevat, necessàries per simular adequadament tant l'entorn molecular com els efectes de l'energia de correlació.<sup>34</sup> Aquestes funcions s'anomenen funcions de polarització, i no tan sols són necessàries per afrontar la química dels elements hipervalents, sinó també per tenir una millora destacada en la predicció de propietats moleculars i energies relatives. La introducció d'aquestes funcions de polarització comporta un augment important del cost computacional, degut a una avaluació més complexa de les integrals moleculars. Un altre tipus de funcions que s'introdueixen són les anomenades funcions difuses, les quals varen ser incorporades per poder descriure millor àtoms que estiguessin carregats negatius, amb parells d'electrons de bastant importància o en un estat excitat. En aquests casos es vol representar adequadament la densitat electrònica en les regions moleculars més externes, pel que les funcions difuses s'agafen com a capes d'igual nombre angular amb exponents d'orbitals petits i de llarg abast.



Per últim cal destacar tota la família de bases que va ser desenvolupada per Dunning a finals dels anys 80<sup>35</sup> seguint la línia de les bases ANO de Almlöf,<sup>36</sup> i en la que els exponents orbitals i coeficients de les funcions primitives GTO, i les funcions de polarització, són determinats a partir de càlculs atòmics que incorporen energia de correlació. Aquesta qualitat, fa que les bases de Dunning siguin especialment apropiades per la realització de càlculs moleculars que incorporen la correlació electrònica.

### 2.2.3 Mètode Hartree-Fock

Un orbital molecular (OM) és una funció monoelectrònica, generalment deslocalitzada, que descriu el comportament d'un electró lliure distribuït per tota la molècula i que està sota l'efecte d'un camp efectiu que representa les seves interaccions mitjanes amb el resta d'electrons i nuclis de la molècula. El producte de la part real dels OM  $\psi(\mathbf{r}_1)$  amb una funció pròpia de spin electrònic  $(\alpha, \beta)$  defineix els orbitals de spin  $\psi(\mathbf{x}_1)$  necessaris per construir la funció d'ona multielectrònica correctament antisimetrizada.

En l'aproximació orbital, la funció d'ona d'un sistema de  $n$  electrons és una combinació lineal dels determinats de Slater que agrupen antisimètricament conjunts de  $n$  orbitals de spin.<sup>37</sup> El mètode Hartree-Fock tracta de trobar variacionalment els  $n$  millors orbitals de spin ortonormals que componen una funció d'ona mono-determinantal:

$$\Psi_{\text{HF}} = |\Psi_1(\mathbf{x}_1), \Psi_2(\mathbf{x}_2), \Psi_3(\mathbf{x}_3), \dots, \Psi_n(\mathbf{x}_n)| \quad \text{a on} \quad \int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1) \Psi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \delta_{ij} \quad (33)$$

Tal com ja se n'ha fet esment, l'aproximació feta a l'equació (33) i el desenvolupament del mètode HF, són fonamentals en els mètodes de la teoria de l'estructura electrònica, tant des de un punt de vista formal com pràctic. Fent ús de l'avantatge de l'ortonormalitat dels orbital de spin reflexada en les conegudes regles de Slater,<sup>37,38</sup> s'obté el corresponent valor esperat d'un

hamiltonià molecular no relativista (30) dintre de l'aproximació de HF. La energia HF, expressada en forma de integrals moleculars, ve donada per:

$$E_{\text{HF}} = V_{\text{nuc}} + \sum_i^n \int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1) h \Psi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left[ \int \int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1) \Psi_j^*(\mathbf{x}_2) g \Psi_i(\mathbf{x}_1) \Psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1) \Psi_j^*(\mathbf{x}_2) g \Psi_j(\mathbf{x}_1) \Psi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] \quad (34)$$

a on  $V_{\text{nuc}}$  és l'energia de repulsió nuclear, l'operador  $h$  reuneix els termes monoelèctrics del Hamiltonià, i el valor esperat de l'operador repulsió interelèctrica  $g = 1/r_{ij}$ , genera l'energia Coulombiana (clàssica) i l'energia d'intercanvi (no clàssica), que es corresponen, respectivament, amb el primer i segon terme del doble sumatori.

La minimització mitjançant tècniques dels multiplicador de Lagrange de l'energia HF (34) que depèn de la condició d'ortonormalitat dels orbitals de spin, ens porta a les equacions SCF (*Self-Consistent Field*) o equacions de Hartree-Fock:

$$F\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad i = 1, n \quad (35)$$

a on  $\varepsilon_i$  representa les anomenades energies d'orbitals i  $F$  és l'operador de Fock:

$$F = h + G = h + \sum_{i=1}^n (J_i - K_i) \quad (36)$$

essent  $h$  l'operador monoelèctric,  $G$  és l'operador bielectrònic compost dels corresponents operadors bielectrònics de Coulomb,  $J_i$ , i d'intercanvi,  $K_i$ , que ens donen la repulsió elèctrica mitjana sobre un electró descrit per un orbital de spin  $\varphi$  qualsevol:

$$J_i \varphi(1) = \int \Psi_i^*(2) g \Psi_i(2) d\tau_2 \varphi(1) \quad K_i \varphi(2) = \int \Psi_i^*(2) g \varphi(2) d\tau_2 \Psi_i(1) \quad (37)$$

A partir d'ara és necessari reformular matricialment les principals equacions del mètode HF de cara a aconseguir resoldre de forma pràctica les equacions SCF

en sistemes poliatòmics gràcies a la introducció dels conjunts de funcions de base. Si introduïm l'expansió (31) dels  $n$  orbitals de spin moleculars,  $\Psi(\mathbf{x}_1)$ , en termes de  $2m$  orbitals de spin de base,  $\phi(\mathbf{x}_1)$ , ens porta a la següent expressió matricial per l'energia HF:

$$E_{\text{HF}} = \text{Tr } \mathbf{hP} + \frac{1}{2} \text{Tr } \mathbf{G(P)P} + V_{\text{nuc}} \quad (38)$$

a on el valor esperat de l'energia s'obté a partir de les matrius  $2m \times 2m$  dels operadors monoelectrònics  $\mathbf{h}$  i bielectrònics  $\mathbf{G(P)}$  en la base d'orbitals de spin seleccionada:

$$\begin{aligned} (\mathbf{h})_{r,s} &= \int \phi_r^*(\mathbf{x}_1) h \phi_s(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x} \\ \mathbf{G(P)}_{r,s} &= \mathbf{J(P)}_{r,s} - \mathbf{k(P)}_{r,s} = \\ &= \sum_{t,u} (\mathbf{P})_{t,u} \left( \int \phi_r^*(\mathbf{x}_1) \phi_t^*(\mathbf{x}_2) g \phi_s(\mathbf{x}_1) \phi_u(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \\ &\quad - \sum_{t,u} (\mathbf{P})_{t,u} \left( \int \phi_r^*(\mathbf{x}_1) \phi_t^*(\mathbf{x}_2) g \phi_u(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \end{aligned} \quad (39)$$

La matriu  $\mathbf{G(P)}$  és funció de la important matriu de densitat  $\mathbf{P}$  de dimensions  $2m \times 2m$ . La matriu densitat recull la contribució dels orbitals de spin de base en la descripció dels  $n$  orbitals de spin moleculars:

$$P_{r,s} = \sum_{i=1}^n c_{r,i}^* c_{s,i} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P} = \mathbf{C}_0^T \mathbf{C}_0 \quad (40)$$

En la construcció de la matriu densitat (40),  $\mathbf{C}_0$  representa la matriu  $2m \times n$  que recull els corresponents coeficients dels orbitals moleculars de spin en termes de les funcions de base. En la base de funcions monoelectròniques,  $\phi(\mathbf{x}_1)$ , la condició de ortonormalitat dels orbitals de spin té la següent forma matricial:

$$\mathbf{CSC}^T = \mathbf{1} \quad (41)$$

a on  $\mathbf{S}$  representa la matriu solapament dels orbitals de spin de base.

La introducció del conjunt d'orbitals de spin de base ens porta a la següent forma matricial per les equacions SCF:

$$FC = \epsilon SC \quad (42)$$

a on  $F=h+G(P)$  i  $\epsilon$  són, respectivament, la matriu en la base monoelectrònica de l'operador de Fock i la matriu diagonal d'energies HF. Un cop es coneix la matriu de coeficients  $C$  es pot avaluar l'energia HF.

La resolució de l'equació (42) representa un problema de doble diagonalització, equivalent a trobar els vectors i valors propis de l'operador de Fock que es corresponen amb els orbitals moleculars canònics i les energies d'orbitals, respectivament. Aquesta solució ha de ser iterativa i autoconsistent, degut a la dependència de l'operador de Fock amb la matriu densitat. Els  $n$  orbitals moleculars corresponents de les  $n$  energies orbitals més baixes que provenen de l'energia HF mínima, s'anomenen orbitals ocupats, mentre que el conjunt complementari de solucions de l'equació de Fock està construït pels orbitals buits o virtuals.

Per arribar a una forma final pràctica de les equacions SCF (42) és convenient tenir en compte la naturalesa com a funció pròpia o no de l'Spin electrònic de la funció d'ona total. Els orbitals moleculars es construeixen com a funcions pròpies de spin monoelectrònic, que significa que el desenvolupament dels orbitals moleculars de spin en termes d'orbitals de spin de base està convenientment bloquejat en dues parts de spin monoelectrònic  $\alpha$  i  $\beta$ , respectivament. En el cas més simple i comú en l'estructura electrònica de molècules orgàniques, ens trobem en una situació de capa tancada amb  $n$  electrons, ( $n$  parell, funció singlet), construïda amb  $n/2$  orbitals moleculars ocupats amb spin  $\alpha$  i  $n/2$  orbitals moleculars amb spin  $\beta$ . Aquests dos conjunts de spin orbitals comparteixen la mateixa part espacial dels  $n/2$  orbitals moleculars que són solució de les equacions RHF (Restricted Hartree-Fock) derivades després d'una integració del spin en les equacions (42).<sup>37</sup>

Altres situacions de multiplicitat són tractables en un esquema HF a través de dues alternatives: les equacions ROHF (Restricted Open-Shell Hartree Fock) i les equacions UHF (Unrestricted Hartree Fock).<sup>39,40</sup> Les primeres proporcionen OM que es combinen en una funció d'ona monodeterminantal amb valor propi de spin ben definit, mentre que les UHF presenten certa contaminació de spin, a conseqüència de no ser funció pròpia de  $S^2$ . En tots dos tipus d'equacions, l'espai dels orbitals de spin es subdivideix en OM de cor (capa tancada) i valència (capa oberta) en el mètode ROHF, i en OM  $\alpha$  i  $\beta$ , en el mètode UHF. Aquesta subdivisió addicional del conjunt de OM comporta la definició de varis operadors d'intercanvi més o menys complicats i la formació de dos o més sistemes d'equacions de Fock acoblades que s'han de resoldre simultàniament.

## 2.2.4 Energia de Correlació

Des del punt de vista semiclàssic, es pot dir que els mètode de HF descriu el moviment de cada electró en el si d'un camp mitjà creat pel resta d'electrons del sistema. Aquesta aproximació es podria considerar excel·lent si es té en compte que l'energia de Hartree-Fock representa el 99% de l'energia total. El problema en què es troba el mètode HF, és que des d'un punt de vista físic hi manca la correlació instantània en els moviments electrònics descrits per una funció d'ona HF, és a dir, si s'analitza la matriu de densitats de segon ordre, es pot observar com HF tan sols introdueix correlació entre electrons del mateix spin, mentre que les electrons de spin oposat no tenen cap mena de correlació.

Els efectes de correlació encara és una qüestió oberta, ja que no es té una clara descripció física, per això, el problema de la correlació electrònica es pot replantejar en termes de l'energia de correlació definida per Löwdin com la diferència entre l'energia exacta no relativista d'un sistema i la seva energia HF:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (43)$$

Degut al principi variacional  $E_{\text{HF}} > E_{\text{exacta}} \rightarrow E_{\text{corr}} < 0$ , per tant la introducció de la correlació electrònica suposa una disminució de la repulsió interelectrònica en

una funció d'ona exactament correlacionada. Aquesta interpretació també es pot fer mitjançant el Teorema de Virial, vàlid per ambdós costats de l'expressió

$$(43), \text{ de forma que si } E_{\text{corr}} < 0, T_{\text{corr}} = -\frac{V_{\text{corr}}}{2} \rightarrow T_{\text{corr}} > 0, V_{\text{corr}} < 0. \text{ }^{38}$$

Encara que l'energia de correlació sigui una fracció petita de l'energia total els canvis energètics que acompanyen als processos químics també representen una petita fracció de l'energia total de les espècies participants i a més, comporten importants canvis en la correlació electrònica (creació i/o trencament d'enllaços químics, parells solitaris, etc.). Per tant, s'imposa la necessitat d'estimar l'energia de correlació a través de mètodes de la teoria de l'estructura electrònica per poder realitzar prediccions i interpretacions energètiques fiables.<sup>32,52</sup>

La definició d'energia de correlació presenta certs punts dèbils. En primer lloc, l'energia de correlació no és un observable físic, per tant no són possibles les comparacions directes entre energies de correlació teòriques i experimentals. Per altre banda, en sistemes de capa tancada l'energia HF és el resultat de càlculs RHF, mentre que per sistemes de capa oberta és possible escollir com a punt de referència la energia UHF i la ROHF. També resulta especialment problemàtica la situació en la que l'aproximació monodeterminantal per la funció d'ona sigui qualitativament errònia, ja que existeixen estat electrònics degenerats o quasi degenerats. En aquest cas l'energia HF pot ser substituïda com a punt de referència en l'equació (43) per una energia MCSCF. Aquests mètodes determinen variacionalment tan els coeficients dels orbitals moleculars com els coeficients d'un desenvolupament limitat de determinants de Slater,<sup>40</sup> alhora que introdueixen la denominada correlació no dinàmica deguda als efectes de la quasi degeneració electrònica, mentre que la resta de l'energia de correlació és l'anomenada dinàmica.

Hi ha una gran quantitat de mètodes per tal d'estimar l'energia de correlació.<sup>37,40</sup> En general, es poden veure una sèrie de condicions que aquests mètodes idealment han de complir.<sup>33</sup> Aquestes condicions són algunes com l'exigència de continuïtat de les SEP obtingudes a partir dels nivells teòrics correlacionats (no ho compleixen el MCSCF), la capacitat de resoldre exactament el problema de dos electrons, proporcionar energies de correlació variacionals, la possibilitat d'una implementació eficient, etc. A més, potser la condició que té més importància és el fet de que aquests mètode siguin consistents en mida. També s'ha vist que és necessari treballar amb funcions de base de nombre angular alt. El problema de la lenta convergència dels nivells teòrics correlacionat amb la mida de la base, té lloc degut al caràcter monoelèctric de les funcions de base, en contrast del caràcter bielectrònic del problema.

En aquesta Tesi s'han portat a terme la majoria dels càlculs a nivell HF, sobretot la part que fa referència a les funcions de base flotant. Per altre banda, per tal d'introduir la correlació i estudiar l'efecte dels BSSE quan tenim energia de correlació, s'ha portat a terme càlculs en el Mètode de Møller-Plesset, per tant tan sols farem esment d'aquests mètodes, ja que la resta tan sols s'ha utilitzat a nivell de prova, i no estan recollits en la present Tesi.

### 2.2.5 Mètode de Møller-Plesset

Donada una funció d'ona HF,  $\psi_0$ , de  $n$  orbitals de spin ocupats,  $\psi_i$ , i disposant de  $m-n$  orbitals de spin virtuals,  $\psi_a$ , els mètodes convencionals per incloure la correlació electrònica aproximen la funció d'ona mitjançant una combinació lineal de nombroses configuracions electròniques, d'aquesta forma utilitzen, doncs, un desenvolupament d'Interacció de Configuracions:

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i,a} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{i,j,a,b} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (44)$$

a on els coeficients de cada configuració electrònica vénen donats per  $a_i^a, a_{ij}^{ab}$  (excitacions simples, dobles,...).

Una de les formes de determinació dels coeficients de la expansió de configuració de interaccions (44) és mitjançant les tècniques de la Teoria de Pertorbacions en la seva formulació estàndard de Rayleigh-Schrödinger (RS).<sup>37</sup> En la dècada dels 30, C. Møller i M.S. Plesset varen aplicar la Teoria de Pertorbacions de RS en els seus primers ordres sobre un sistema de  $n$  electrons, a on el seu hamiltonià d'ordre zero era la suma de hamiltonians monoelectrònics HF. Per sistemes de capa oberta, l'elecció de la funció HF com a referència no és bona, per tant això dóna lloc a diferents tractaments pertorbacionals.<sup>53</sup>

La Teoria de Pertorbacions MP proporciona energies de correlació consistentes en mida i extensives a qualsevol pertorbació. Aquest mètode realitza la següent partició del Hamiltonià molecular:

$$H = H_0 + \lambda V$$

$$H_0 = \sum_i (h + G_i) = \sum_i F_i \quad V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i G_i \quad (45)$$

a on el hamiltonià d'ordre zero,  $H_0$ , representa un model de partícules independents pel qual la funció d'ona HF en l'estat fonamental  $\psi_0^{(0)}$  és funció pròpia amb energia  $E_0^{(0)}$ , la qual és igual a la suma d'energies dels orbitals ocupats. La constant  $\lambda$  és el paràmetre de pertorbacions i  $V$  és l'operador de pertorbació, definit com la simple diferència entre el terme exacte de repulsió interelectrònica i el terme mitjà d'aquesta repulsió interelectrònica que surt del mètode HF.

En el mètode MP es realitza un desenvolupament en sèrie de termes del paràmetre  $\lambda$  de l'energia total  $E$  i la funció d'ona exacta que apareix en l'equació de Schrödinger. La posterior identificació dels ordres de pertorbació ens proporciona successives aproximacions per la funció d'ona i l'energia de



correlació. En el desenvolupament MP, l'energia total corregida a primer ordre coincideix amb l'energia HF de forma que la primera estimació de l'energia de correlació electrònica està inclosa en la correcció de segon ordre (MP2). Segons la teoria de pertorbacions RS, la contribució clàssica de segon ordre és:

$$E^{(2)} = \sum_{l \neq 0} \frac{\left| \int \Psi_l^{(0)} V \Psi_0^{(0)} d\tau \right|^2}{E_l^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (46)$$

a on  $\Psi_l^{(0)}$  és una configuració electrònica excitada l-èsima amb energia d'ordre zero  $E_l^{(0)}$ . Per calcular de forma efectiva l'expressió (46) és necessari transformar les integrals entre configuracions electròniques en forma de integrals moleculars entre orbitals de spin.<sup>37</sup> Degut a la naturalesa ortogonal dels orbitals de spin HF i a la forma de l'operador de pertorbacions, es troba que únicament les excitacions dobles contribueixen a l'energia de correlació.<sup>37</sup> La fórmula final de l'energia MP2 expressada en termes d'integrals moleculars ve donada per:

$$E_{\text{MP2}} = E_D^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} a_{ij}^{ab} \langle ij|ab \rangle = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{|\langle ij|ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (47)$$

L'energia MP2, que és sempre una contribució negativa, representa aproximadament el 80% de la correlació electrònica quan s'utilitzen bases de doble zeta i polarització<sup>33</sup> amb l'avantatge de que és relativament senzilla de calcular amb un cost de  $m^5$ .

El mètode MP3, amb correccions de 3er ordre, només introdueix de nou l'efecte de les excitacions dobles, de forma que el càlcul de l'energia a nivell MP3 no justifica el cost computacional. El desenvolupament de la Teoria de Pertorbacions a ordres superiors incorpora l'efecte de les excitacions simples, triples, etc.

## 2.3 Teoria del Funcional de la Densitat

En el context d'aquesta Tesi no s'han portat a terme molts càlculs a nivell de la Teoria del Funcional de la Densitat, tot i això no podem passar per alt aquesta metodologia degut al gran increment que hi ha hagut de publicacions a on es fa ús d'aquest mètode.

### 2.3.1 El Teorema de Hohenberg-Kohn i el Teorema de Kohn-Sham.

El propòsit de la Teoria del Funcional de la Densitat<sup>41-43</sup> (Density Functional Theory, DFT) és obtenir directament l'energia i densitat electrònica real d'un sistema molecular en el seu estat fonamental sense fer ús de cap tipus de funció d'ona. Si bé aquest punt de vista va ser agafat des d'un principi per realitzar càlculs aproximats sobre l'estructura electrònica, no va ser fins a la dècada dels setanta quan Hohenberg i Kohn varen demostrar que la densitat electrònica real  $\rho$  pot considerar-se com la variable independent en el desenvolupament d'una nova aproximació al problema de molts cossos que suposes el tractament de l'estructura electrònica.

Suposant un sistema no relativista de  $n$  electrons sota la influència d'un potencial extern  $V_{ext}$ , tal com el potencial coulombià produït per un conjunt de nuclis puntuals, es pot demostrar que les aplicacions consecutives  $V_{ext} \Rightarrow \psi \Rightarrow \rho$  són injectives, i per tant, invertibles; d'aquesta forma, la densitat electrònica determina unívocament l'energia dels sistema en l'estat fonamental, és a dir:  $\rho \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow E$ . Aleshores, podem assegurar que l'energia total del sistema polieletrònic és un funcional de la densitat electrònica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (48)$$

a on els funcionals de l'energia cinètic  $T[\rho]$  i de interacció electrònica  $V_{ee}[\rho]$ , s'agrupen en l'anomenat funcional universal de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho]$ .<sup>41</sup> El Teorema de Hohenberg-Kohn, encara que va ser inicialment deduït per un

sistema en estat electrònic fonamental i no degenerat, ha esta estès pel cas de sistemes degenerats. Cal destacar la falta de tractament de sistemes electrònics excitats en el context de la Teoria del Funcional de la Densitat. L'aplicació del principi variacional en l'equació (48) ens permet assegurar que la densitat electrònica real serà aquella que faci mínim el valor del funcionals  $E[\rho]$ , d'acord amb la següent condició estacionària:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right) \right\} = 0 \quad (49)$$

en el qual, el multiplicador de Lagrange,  $\mu$ , associat a la restricció de normalització i que és funció del nombre d'electrons  $n$  i del potencial extern  $V_{\text{ext}}$ , rep el nom de potencial químic.<sup>42</sup>

Des d'un punt de vista pràctic el Teorema de Hohenberg-Kohn no comporta cap via en el disseny de mètodes DFT. Afortunadament, les equacions de Kohn-Sham han demostrat ser de gran valor en el desenvolupament i aplicació dels mètodes DFT, i, tot gràcies a la introducció rigorosa d'una aproximació monoelectrònica o orbital en el si de la Teoria del Funcional de la Densitat.

Si tenim un sistema de  $n$  electrons sota la influència d'un potencial extern  $V_{\text{ext}}$ , amb una densitat electrònica exacta  $\rho$ , el Teorema de Kohn-Sham demostra que és possible plantejar un sistema de referència compost de  $n$  electrons, perfectament independents entre si, sotmesos a l'acció d'un mateix potencial monoelectrònic  $V_0$  ajustat de forma tal que la densitat electrònica dels sistema no interaccionant coincideixi amb la densitat electrònica real. Aquest sistema de referència obeeix un conjunt d'equacions de Schrödinger monoelectròniques, que té per funcions pròpies els orbitals de Kohn-Sham  $\psi_i$ :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_0 \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (50)$$

Per definició la densitat electrònica real vindrà donada per:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (51)$$

Les equacions de Kohn-Sham (KS) guarden certa semblança amb la coneguda aproximació HF. Tot i això, hi ha profundes diferències, principalment originades per la naturalesa local i idèntica de tots els electrons del sistema, dels potencial de referència KS, en contraposició amb el potencial efectiu HF. A diferència de HF, les equacions (50) permeten trobar la densitat electrònica real, completament correlacionada, cosa que és per principi impossible amb les equacions HF. Partint de l'esquema KS, el funcional de l'energia total del sistema pot expressar-se com:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (52)$$

a on  $T_0[\rho]$  i  $J[\rho]$  són el funcional de l'energia cinètica del sistema no interaccionant i el funcional de l'energia coulombiana clàssica de la densitat electrònica real, respectivament. L'expressió (52) defineix al funcional de correlació-intercanvi  $E_{\text{xc}}[\rho]$  en el formalisme de KS, el qual recull totes les contribucions energètiques cinètiques i potencials degudes a la correlació electrònica. L'aplicació del principi variacional a l'energia (52) utilitzant una densitat electrònica (51), ens porta a les següents equacions de KS:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + (V_{\text{ext}} + V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (53)$$

a on el potencial coulombià  $V_{\text{coul}}$  i el potencial de correlació-intercanvi  $V_{\text{xc}}$  vénen donats per:

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (54)$$

La deducció de les equacions (53), que ens permet identificar al potencial de referència  $V_0$  com la suma dels potencials coulòmbics, correlació-intercanvi i extern, no és trivial ja que s'han de considerar una sèrie de detalls físico-matemàtics que aquí no s'han tingut en compte, tal com el problema de la densitat  $v$ - o  $n$ -representable.<sup>41</sup> També es pot veure que es defineix el potencial  $V_{\text{xc}}$  com la derivada funcional del funcional de correlació-intercanvi. Per tant,

els orbitals de KS són funcions monoelectròniques clarament diferenciades dels orbitals canònics HF i dels orbitals naturals. Tot i això, els orbitals de KS com a funcions monoelectròniques associades a l'estructura electrònica, poden complir un paper anàleg als OM HF de cara a construir models teòrics sobre l'estructura i la reactivitat de les espècies químiques. A més, és possible relacionar els models teòrics basats en l'aproximació clàssica, amb els models DFT a través d'expressions aproximades que utilitzen els orbitals de KS.<sup>42</sup>

La formulació de les equacions de KS constitueix un important avanç pel que respecte al Teorema de Hohenberg-Kohn. Així, encara que la naturalesa del funcional de correlació-intercanvi sigui desconeguda, aquest queda millor definit físicament. Tot l'esforç de la Teoria del Funcional de la Densitat està en el disseny i aplicació de funcionals  $E_{xc}[\rho]$  concrets, aptes per obtenir solucions SCF de les equacions de KS amb un cost computacional relativament petit.

### 2.3.2 Funcionals de Correlació-Intercanvi

L'estudi de l'estructura electrònica agafant com a variables independents la densitat electrònica real, presenta un clar i rotund desavantatge respecte el mètodes *ab initio* de la Teoria de l'Estructura Electrònica: el DFT no conté cap criteri per el disseny sistemàtic i progressiu dels funcionals de correlació-intercanvi, comparable per exemple, a una aproximació CI o CC de la funció d'ona multielectrònica. De totes formes, gràcies a la combinació de criteris físics, aquest problema del DFT no ha impedit l'avanç dels mètodes de DFT fins a convertir-se en una part de la metodologia química-quàntica amb una important relació qualitat-cost.

El funcionals  $E_{xc}[\rho]$  es poden expressar en termes de les funcions de forat de correlació  $h_{xc}$ .<sup>45</sup>

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}{r_{12}} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (55)$$

a on  $\sigma$  i  $\sigma'$  són índexs de spin ( $\alpha, \beta$ ) i les funcions forat de correlació depenen a la vegada de les components de la matriu densitat de segon ordre  $\Pi$  mitjana<sup>40</sup> al llarg de la connexió adiabàtica.

El disseny i anàlisi dels funcionals de correlació-intercanvi es pot facilitar de forma notable amb la separació dels components:  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ , essent  $E_x[\rho]$  el funcional de l'energia d'intercanvi corresponent a un determinant de Slater construït amb els orbitals de KS, mentre que  $E_c[\rho]$  recull el resta de l'energia de correlació. Aquesta separació es bastant important des d'un punt de vista pràctic.

Per tal de construir un primer potencial de correlació-intercanvi, anomenat funcional LSDA (local Spin Density Approximation) es varen basar en el cas particular d'un gas homogeni d'electrons,<sup>41</sup> el qual és ben conegut i està resolt exactament:

$$E_x^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{2} \left( \frac{2}{4\pi} \right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (56)$$

$$E_c^{\text{LSDA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) d\mathbf{r}$$

a on  $\varepsilon_c$  representa l'energia de correlació per electró en un gas electrònic amb densitat  $\rho_{\alpha}$  i  $\rho_{\beta}$ . Aquesta energia  $\varepsilon_c$  és calculable numèricament mitjançant mètodes de MonteCarlo, encara que pot ser posteriorment ajustada a formes analítiques adequades. En particular, la parametrització de Vosko-Wilk-Nusair<sup>42,47</sup> és utilitzada àmpliament en Química quàntica pel càlcul de  $E_c^{\text{LSDA}}$ . Per altre part, l'energia d'intercanvi  $E_x^{\text{LSDA}}$  pot relacionar-se amb el conegut mètode  $X\alpha$  de Slater<sup>48</sup> per la simplificació del càlcul de l'energia d'intercanvi HF. Evidentment, l'anterior funcional de correlació-intercanvi conté moltes simplificacions, encara que dóna una bona descripció de l'estructura electrònica de compostos orgànics i organometàl·lics,<sup>46</sup> però no dóna una bona descripció energètica de processos químics.

La derivada funcional del funcional LSDA (56) depèn únicament de la densitat electrònica  $\rho$ , i no de les derivades de  $\rho$  respecte a les coordenades espacials. La incorporació dels termes dependents del gradient permetria una descripció del caràcter espacial no-homogeni de la densitat electrònica en els sistemes reals. Per tant, s'ha proposat tota una família de funcionals GGA (Gradient-Generalized Approximation) a on la seva derivada funcional depèn de  $(\rho, \nabla\rho)$  i que han portat una millora en la predicció d'estructures i d'energies en sistemes reals.<sup>45,46</sup>

Un dels funcionals més utilitzats és el proposat per Axel Becke<sup>49</sup> el qual representa un punt clau en l'expansió i desenvolupament pràctic de la Teoria del Funcional de la Densitat. Becke proposa un funcional d'intercanvi que compleixi les propietats de scaling i reproduïxi correctament el límit de l'energia d'intercanvi quan  $r \rightarrow \infty$ , és a dir, pretén descriure adequadament les zones de caiguda de la densitat electrònica.

$$E_x^{\text{B88}} = E_x^{\text{LSDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \frac{\chi_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta\chi_{\sigma} \sinh^{-1} \chi_{\sigma})} d\mathbf{r} \quad (57)$$

$$\chi_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad \beta = 0.0042 \text{ ua}$$

L'expressió del funcional Becke88 també introdueix un element pragmàtic amb el paràmetre  $\beta$ , que el seu valor òptim és fruit de l'ajust de dades d'energies d'intercanvi exactes per àtoms des del Re al Rn.

Dintre dels funcional GGA per l'energia de correlació, el funcional LYP (Lee-Yang-Parr)<sup>50</sup> va ser construït a partir de la denominada aproximació Coll-Salvetti, transformen l'expressió original en una complicada fórmula per un funcional del tipus GGA, que igualment, incorpora paràmetres d'ajust a dades produïdes per càlculs atòmics.

Un altre tipus de funcionals són els funcionals híbrids,<sup>44,45,51</sup> que combinen les contribucions de correlació-intercanvi derivades dels funcionals de LSDA i

GGA, més un terme que involucra a l'energia d'intercanvi exacta ( $E_X^{\text{HF}}$ ). Així, el funcional B3LYP combina linealment les següents contribucions:

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (a-b)E_X^{\text{LSDA}} + (1-a)E_X^{\text{HF}} + bE_X^{\text{B88}} + cE_C^{\text{LYP}} + (1-c)E_C^{\text{VWN}} \quad (58)$$

a on els coeficients  $a$ ,  $b$  i  $c$  prenen uns valors de 0.80, 0.72 i 0.81 respectivament, d'acord amb un ajust al conjunt de propietats termoquímiques prèviament considerades en la obtenció de factors de correcció de l'esquema de càlcul *ab initio* G1.<sup>52</sup>



## 2.4 Programes de càlcul i màquines

En la primera part d'aquest treball, quan es va començar a treballar amb funcions de base flotant, es va utilitzar el programa MICROMOL,<sup>54</sup> el qual estava escrit en FORTRAN 77 estàndard, i està basat en PC. Això va fer que es portessin a terme molts de càlculs amb un PC 486/33. També es va implementar a altres estacions de treball.

Algunes màquines a on es va implementar varen ser:

Digital Alpha VMS

Hewlett-Packard 755 S

Indigo de Silicon Graphics

PC 486/33

Els compiladors que es varen utilitzar en les estacions de treball són els propis de cada màquina. Per PC s'ha utilitzat el compilador LAHEY F77.

Cal a dir que per tal de poder calcular semblances moleculars quàntiques es va codificar un programa que permetia lligar els resultats del MICROMOL amb el programa d'ajust de densitats MESSEM.<sup>55</sup> També es va codificar una sèrie de subrutines que permetien treure fitxers d'entrada per fer l'anàlisi de Bader mitjançant un programa codificat en el nostre laboratori, ELECTRA.<sup>56</sup>

Degut a les limitacions que ens trobàvem amb el MICROMOL, es va passar a utilitzar el paquet de programes GAUSSIAN 92<sup>57</sup> i més tard GAUSSIAN 94.<sup>58</sup> Tal com s'explica al llarg de cada capítol, la possibilitat de treballar amb funcions flotants en els programes GAUSSIAN prové del fet que es poden definir àtom amb càrrega zero. Per tant el que es va fer va ser col·locar les funcions de base sobre aquests àtoms de tal forma que les seves posicions es podien optimitzar. Aquests àtoms són els anomenats àtoms fantasmes 'Bq'. També es pot portar a terme el canvi de la càrrega d'un àtom per zero utilitzant l'opció *massage*.

Un altre objectiu era poder construir superfícies de potencial corregides de l'error de superposició de base. El mètode d'optimització que es va implementar de d'un principi va ser el DIIS.<sup>28</sup> Els gradients i les energies que es necessitaven per tal de construir la superfície, eren obtinguts dels programes de càlcul GAUSSIAN 92 i GAUSSIAN 94. Això va fer que s'haguessin de codificar uns petits codis per tal de poder lligar els dos programes anteriors. Aquests es varen codificar en FOTRAN 77 i en UNIX.

## Referències

1. P.M. Mezey. *Potential Energy Hypersurfaces*. Elsevier. (1987), Amsterdam.
2. W.S. Struve. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons. (1988), New York.
3. D.R. Yarkony. *Electronic Structure of Nondiabatic Processes in Polyatomic Systems in Modern Electronic Structure Theory Part I*, D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995), Singapore.
4. W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople and P.V.R. Scheleyer. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons. (1986), New York.
5. D.B. Cook. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*. John Wiley. (1974), New York.
6. W.H. Miller, N.C. Handy i J.E. Adams. *J. Chem Phys.* **72**, 99 (1980).
7. K. Fukui. *The Path of Chemical Reactions – The IRC Approach*. *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
8. H.B. Schlegel. *Some Practical Suggestions for Optimizing Geometries and Locating Transition States in New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*. J. Bertrán i I.G. Cszismadia Eds. Kluwer Academic Publishers. (1989), Dordrecht.
9. G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor i P.Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8191 (1992).
10. G. Rauhut i P. Pulay. *J. Phys. Chem.* **99**, 3093 (1995).
11. C. Peng, P.Y. Ayala, H.B, Schlegel i M.J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
12. J. Baker i P. Pulay. *J. Chem. Phys.* **105**, 11100 (1996).
13. J. Baker i F. Chan. *J. Comput. Chem.* **17**, 888 (1996).
14. (a) Hellmann, *Einfuehrung in die Quantenchemie*; Franz Deuticke; Liepzig, 1937, (b) Feynman, *R. P. Phys. Rev.* **56**,340 (1939).
15. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Löwdin and Pullman, Academic Press, New York (1964).

16. H. Nakatsuji, K. Kanda, M. Hada and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3109 (1982).
17. B.D. Deb, *The Force Concept in Chemistry*, Van Nostrand, New York, (1981).
18. H. Nakatsuji, K. Kanda i T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 340 (1980).
19. T.M. Apostol. *Calculus II*. Ed. Reverté (1984).
20. J.W. McIver i A. Komornicki. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2625 (1972).
21. J.C. Polanyi. *The Transition State in Chemical Bond – Structure and Dynamics – Ahmed Zewail*, Ed. Academic Press Inc (1992), New York.
22. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky i W.T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press. (1989) Cambridge.
23. H.B. Schlegel. *Optimiztion of Equilibrium Geometries and Transition Structures in Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*. K.P. Lawley, Ed. John Wiley. (1987), New York.
24. H.B. Schlegel. *Geometry Optimiztion on Potential Energy Surfaces in Modern Electronic Structure Theory Part I*. D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995), Singapore.
25. T. Schlick. *Optimiztion Methods in Computational Chemistry in Rewiews in Computational Chemistry vol III*. K.B. Lipkowitz i D.B. Boyd, Eds. VCH Publishers. (1992) New York.
26. J. Mestres i G.E. Scuseria. *J. Comput. Chem.* **16**, 729 (1995).
27. P. Pulay. *Analytical Derivative Techniques and the Calculation of Vibrational Spectra in Modern Electronic Structure Theory Part II*. D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995) Singapore.
28. P. Császár, and P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, **114**, 31 (1984).
29. J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, and J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225 (1979).
30. P. Pulay, in *Applications of Electronic Structure Theory*, H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, (1977).
31. H. Sellers, *J. Comput. Chem.*, **31** (1993).
32. H.F. Schaefer, J.R. Thomas, Y. Yamaguchi, B.D. DeLeeuw i G. Vacek. *The Chemical Applicability of Standard Methods in Ab Initio Molecular*

- Quantum Mechanics i Modern Electronic Structure Theory Part I.* D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. 1995, Singapore.
33. M. Head-Gordon. *J. Phys. Chem.* **100**, 13213 (1996).
  34. T. Helgaker i P.R. Taylor. Gaussian Basis Sets of Molecular Integrals in *Modern Electronic Structure Theory Part II.* D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. 1995, Singapore.
  35. T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
  36. J. Almlöf i P.R. Taylor. *J. Chem. Phys.* **86**, 4070 (1987).
  37. Szabo i N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* MacMillan Publishing. 1982, New York.
  38. F.L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry.* McGraw-Hill. 1990, New York.
  39. R. Carbó i LL. Domingo. Método de Hartree-Fock en Química Teórica. S. Fraga, Ed. CSIC (1987) Madrid.
  40. R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics.* 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press (1992), New York.
  41. R.M. Dreizler i E.K.U. Gross. *Density Functional Theory. An Approach to the Quantum Many-Body Problem.* Springer-Verlag (1990) Berlin.
  42. R.G. Parr i W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms an Molecules.* Oxford University Press (1989), Oxford.
  43. W. Kohn, A.D. Becke i R.G. Parr. *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
  44. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
  45. A.D. Becke. Exchange-Correlation Approximation in Density Functional Theory in *Modern Electronic Structure Theory Part II.* D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995), Singapore.
  46. T. Ziegler. *Chem. Rev.* **118**, 8755 (1996).
  47. R.H. Hertwig i W. Koch. *Chem. Phys. Lett.* **268**, 345 (1997).
  48. N.H. March. *Electron Density Theory of Atoms and Molecules.* Academic Press. (1992) London.
  49. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **96**, 2155 (1992).
  50. Lee, W. Yang i R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
  51. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

52. K. Rachavachari i L.A. Curtiss. Evaluations of Bond Energies to Chemical Accuracy by Quantum Chemical Techniques in *Modern Electronic Structure Theory Part II*. D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995) Singapore.
53. K. Anderson i B.O. Ross. Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory in *Modern Electronic Structure Theory Part II*. D.R. Yarkony, Ed. World Scientific. (1995) Singapore.
54. R.D. Amos, S.M. Colwell i A.R. marshall, *Micromol Mark 3* (1986).
55. J. Mestres, M. Solà, E. Besalú, M. Duran i R. Carbó, *MESSEM*, Girona, cat (1993).
56. J. Mestres, *ELECTRA*, Girona, cat (1994).
57. *Gaussian 92*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, R. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
58. *Gaussian 94*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B.G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

### **3. ARTICLES**





## **3.1 FUNCIONS FLOTANTS**



### 3.1.1 LES FUNCIONS DE BASE FLOTANTS EN CÀLCULS *AB INITIO*: PROPIETATS ESTRUCTURALS, GRAU DE FLOTACIÓ I EL TEOREMA DEL VIRIAL.

*Sci. Ger. 20 95 (1994)*

---

#### RESUM

Dins de les equacions de Hartree-Fock-Roothaan, les funcions de base flotants són aquelles les posicions de les quals es deixen optimitzar independentment de la posició dels nuclis sobre les que estan centrades inicialment. En aquest article es mostra que aquestes funcions es separen més o menys dels àtoms depenent de l'exponent de les gaussianes que formen la base. Si aquest és petit, és a dir, la gaussiana és bastant difusa, la separació serà més gran que no pas en el cas en que l'exponent és gran i per tant la gaussiana és més contracta. Aquesta separació gairebé no depèn de si s'optimitzen nuclis i funcions simultàniament o tan sols funcions, i per tant la geometria de la molècula no varia gaire quan utilitzem funcions de base flotants. Quan s'aplica un camp elèctric uniforme aquesta separació continua seguint la mateixa tendència: les gaussianes més difuses seguiran més el camp que no pas aquelles més contractes. Finalment, si es fa que les funcions de base flotants compleixin el teorema del virial, mitjançant un rescalat dels exponents, les geometries i energies canvien menys en el cas de tenir una funció d'ona flotant que no pas quan tenim una funció de base fixa.

---

## INTRODUCCIÓ

Dins del context de les equacions de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) de la mecànica quàntica molecular, les funcions de base flotants són aquelles que no estan necessàriament centrades sobre els nuclis atòmics, i que per tant les seves posicions poden ser optimitzades per tal de d'obtenir una energia més baixa que l'obtinguda amb HFR. La utilització d'aquestes funcions comporta dos grans avantatges: en primer lloc, disminueixen el temps de càlcul quan es porten a terme les derivades de l'energia, i en segon lloc milloren els càlculs de propietats moleculars elèctriques.

Les causes d'aquestes avantatjoses qualitats són degudes a que les funcions d'ona flotants tenen les següents característiques, la primera de les quals és que compleixen el Teorema de Hellmann-Feynman,

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (1)$$

i que per tant es té una forma ràpida de calcular el gradient de l'energia, ja que aquest tan sols dependrà de la part potencial del hamiltonià, en el cas on  $\lambda$  siguin les coordenades dels nuclis i no comportaria derivacions de les integrals bielectròniques, de les quals n'hi ha de l'ordre de la 4a potència del número de funcions de base. Una segona característica és que tenen propietats de funcions de polarització, donat que el núvol electrònic es polaritza molt més per efecte d'un camp elèctric aplicat si les funcions es poden separar dels nuclis. Per tant, es pot tenir una millor descripció electrònica amb un mateix número de funcions de base, o, alternativament, una funció d'ona d'una determinada qualitat obtinguda amb funcions de base fixes es pot aconseguir amb un mínim de funcions de base flotants, amb el consegüent estalvi computacional.

Un dels primers treballs pioners en el desenvolupament d'estudis de funcions flotants va ser el publicat per Hurley<sup>1</sup>, qui va introduir el concepte de funcions flotants i, per tant, va obrir el camí per a altres investigacions. Més endavant,

Frost<sup>2</sup> va treballar amb funcions gaussianes esfèriques flotants (FSGO), les quals canvien de posició i mida, és a dir, el paràmetres d'optimització són els exponents i el centre de la funció. Gerratt<sup>3,4</sup> va fer més tard un estudi, considerat clàssic a la química quàntica, de les equacions Hartree-Fock pertorbades-acoblades, on apareix el terme corresponent a la força de Hellmann-Feynman. Després, Nakatsuji<sup>5</sup> va utilitzar en uns estudis molt clarificadors el Teorema electrostàtic de Hellmann-Feynman per desenvolupar un nou concepte de forces. Sadlej<sup>6,7</sup> va treure més endavant uns treballs altament interessants sobre *Electric Field Variant Gaussian Orbitals* (EFGTO), és a dir gaussianes variants amb el camp elèctric. La idea principal és la de construir una base de funcions que sigui explícitament dependent de la força del camp elèctric aplicat. En el mateix any, Nakatsuji,<sup>8</sup> va tornar a publicar un estudi sobre la Teoria Electroestàtica de Forces, aquesta vegada basant-se en càlculs sobre funcions de base flotants. Acabada la dècada dels setanta, Huber<sup>9,10</sup> va efectuar uns estudis preliminars sobre els problemes de la optimització de la geometria en el cas de tenir funcions de base flotant. Després d'uns anys d'aparent oblit, al final de la passada dècada, Hurley<sup>11</sup> va continuar el tema de l'optimització de geometria de molècules amb funcions de base flotants. Un excel·lent estudi molt sistemàtic va ser el portat a terme una mica més tard per Helgaker i Almlöf,<sup>12</sup> on s'utilitzaven les funcions d'ona flotants per estudiar sistemàticament propietats moleculars com l'energia, les distàncies d'enllaç i les polaritzabilitats, per a diferents bases, flotants i fixes. Poc després, Gründler et al.<sup>13</sup> van fer un estudi de les molècules de H/He en camps forts. Per fer-lo varen utilitzar les FSGO, donada la bona descripció que donen de l'estructura electrònica tant en la regió d'enllaç, com en el nucli. Ja més recentment, Hirao<sup>14</sup> va tornar a utilitzar funcions flotants per fer un estudi de funcions d'ona que complexin el Teorema de Hellmann-Feynman. Finalment, Vianna et al.<sup>15</sup> han investigat la construcció de conjunts de base d'alta qualitat, per tal que el teorema de Hellmann-Feynman pugui ser el màxim d'aplicable en bases gaussianes fixades als nuclis.

En resum, els estudis realitzats fins avui sobre funcions de base flotants no són gaire nombrosos i molt menys encara es poden considerar complets, encara que és especialment notable l'anàlisi sistemàtica de propietats de Helgaker i Almlöf.<sup>12</sup>

Un dels objectius del nostre grup de treball és l'aprofundiment en les possibilitats que els diversos mètodes mecanoquàntics ofereixen per a l'estudi de l'estructura i reactivitat molecular. Precisament les funcions de base flotants, poc explotades fins ara, prometen oferir una alternativa ràpida, barata i precisa als mètodes convencionals (SCF) basats en el mètode CLOA, aproximació d'orbitals moleculars, equacions de Hartree-Fock-Roothaan.

En un recent article<sup>16</sup> s'ha mostrat que és fàcil convergir una funció d'ona construïda amb funcions de base flotant, si es fa servir l'algorisme DIIS proposat per Pulay.<sup>17</sup> En el mateix treball es fa veure la utilitat de les funcions flotants per determinar propietats elèctriques i espectroscòpiques.

L'objectiu d'aquest article és analitzar el comportament de les funcions de base respecte de les posicions nuclears, amb camp elèctric aplicat i sense, i fer cinc cèntims del compliment del Teorema del Virial ( $V=-2T$ ) en l'energia de sistemes optimitzats.

En el proper apartat es dóna una petita idea de l'aparellam metodològic, mentre que en el tercer apartat es dóna els resultats d'aplicar el codi desenvolupat, analitzant-los escaientment.

## DESENVOLUPAMENT METODOLÒGIC

Tot seguit es fa esment de la implementació computacional dels diferents algorismes necessaris per aconseguir un programa que permeti flotar les funcions gaussianes, determinar propietats elèctriques, introduir l'efecte d'un camp elèctric i satisfer el Teorema del Virial.

Partint del codi Micromol,<sup>18</sup> que permet trobar funcions d'ona amb bases fixades als nuclis, s'ha modificat lleugerament el programa perquè els vectors de posició de nuclis i gaussianes siguin diferents. Així, el procés d'aconseguir una funció d'ona flotant donada una geometria fixa, consisteix en minimitzar  $E(\mathbf{X}, \mathbf{R})$ , on  $\mathbf{R}$  és el conjunt de posicions de les gaussianes, i  $\mathbf{X}$  dels nuclis.

Llavors cal definir el vector de derivades de l'energia, que no és res més que la diferència entre la derivada de l'energia respecte els desplaçaments nuclears amb les funcions enganxades (la donada pels programes típics 'ab initio') i la força Hellmann-Feynman:

$$\frac{dE}{dX_i} = \frac{dE}{dR_i} - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial X_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (2)$$

Convergir la funció d'ona fent servir gaussianes flotants demana doncs minimitzar l'energia respecte a la posició de les gaussianes. Encara que es va provar de fer servir el mateix algorisme d'optimització que l'existent al programa Micromol, que es basa en una modificació del mètode Newton-Raphson, el fet que els gradients resultants són molt grans i extremadament sensibles a petits canvis de posició, comporta problemes greus. Llavors ha calgut recórrer al mètode DIIS<sup>17</sup> que se'ns ha mostrat convergent gairebé sempre.

Donat que convergir la funció d'ona flotant vol dir optimitzar unes coordenades geomètriques, les de les gaussianes, un cost semblant ha de tenir optimitzar simultàniament coordenades de nuclis i funcions, és a dir, portar a una força Hellmann-Feynman nul·la. En aquest cas, hi ha un conjunt de  $6N$  coordenades i  $6N$  derivades que s'utilitzen per cercar un mínim energètic a la hipersuperfície de potencial  $6N$ -dimensional.

Flotar la base a geometria fixa, i flotar la base amb optimització simultània de la geometria, són dues noves opcions implementades al programa Micromol, que

seran utilitzades àmpliament en aquest article. Com es mostra en un altre treball nostre<sup>16</sup> el cost d'optimitzar una geometria amb funcions de base flotants és més o menys el doble que el cost de fer-ho amb funcions fixes.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat presentem els resultats obtinguts amb l'aplicació del programa desenvolupat. L'estructura d'aquest apartat és aquesta: en primer lloc, es discuteix com es separen les funcions del nucli en aplicar un camp i sense fer-ho. Posteriorment, es veu com i quant la flotació de la base afecta les propietats geomètriques. Finalment, s'analitzen els resultats obtinguts en fer complir el Teorema del Virial.

Per satisfer el Teorema de Hellmann-Feynman, és a dir, per optimitzar la posició de les funcions de base, es pot flotar les gaussianes corresponents a un determinat àtom com a un tot. Ara bé, una força Hellmann-Feynman que sigui nul·la, correspon de fet a un sumatori de forces respecte a cada una de les capes de gaussianes. Si a més a més es permet que cada subcapa (*s,p,d,f,etc...*) de gaussianes estigui posicionada independentment i de la millor forma possible, es segueix complint el Teorema de Hellmann-Feynman, i l'energia és encara més baixa. Llavors, en aquest article s'analitzarà el resultat de flotar de diverses formes els diferents conjunts de funcions gaussianes.

En aquest estudi, s'ha utilitzat majoritàriament una base que quan és fixa s'anomena doble-zeta (DZ) d'Huzinaga<sup>19</sup> amb la contracció de Dunning.<sup>20</sup> Per a l'hidrogen, això equival a tenir dues funcions de base *1s* (*1s<sub>i</sub>*, *1s<sub>o</sub>*), i per als àtoms de la segona fila equival a tenir *1s<sub>i</sub>*, *1s<sub>o</sub>*, *2s<sub>i</sub>*, *2s<sub>o</sub>*, *2p<sub>i</sub>*, i *2p<sub>o</sub>*. Per això, per al carboni, per exemple, es pot pensar en múltiples esquemes de flotació, alguns dels quals seran exposats i descrits més endavant.

Altres bases que s'han utilitzat en aquest treball són la STO-3G de Pople,<sup>21</sup> i la DZP, que és l'esmentada doble-zeta complementada amb funcions de



polarització. Aquestes últimes funcions utilitzades es caracteritzen per tenir un número quàntic angular elevat. La STO-3G, anomenada mínima, per al cas de l'hidrogen equival a tenir un orbital de base  $1s$ , mentre que per als àtoms de la segona fila equival a  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ . En una base DZP, en canvi, per al cas de l'hidrogen s'afegeix una funció de base  $2p$  amb exponent 1.0, i per tant equival a tenir tres funcions de base  $1s_i$ ,  $1s_o$ ,  $2p$ . Per als àtoms de la segona fila s'hi incorpora una funció  $3d$ , la qual té exponents diferents depenent de quin sigui l'àtom: per al carboni tenim un exponent de 0.75, per al nitrogen de 0.80 i per l'oxigen de 0.85. Per tant en aquests àtoms introduir funcions de polarització equival a tenir els següents orbitals de base:  $1s_i$ ,  $1s_o$ ,  $2s_i$ ,  $2s_o$ ,  $2p_i$ ,  $2p_o$ ,  $3d$ .

Tal com s'ha dit, s'han fet tots els càlculs al nivell Hartree-Fock restringit, donat que tots els sistemes estudiats tenen un número parell d'electrons, i que no hi ha estats excitats propers en energia. En aquest article es centra l'atenció en avaluar la influència de la flotació de les funcions de base, més que no pas determinar l'efecte de la grandària de la base o de la manca d'energia de correlació.

## A - VARIACIÓ DE LA POSICIÓ DE LES FUNCIONS DE BASE

Anem a mirar primer com es desplacen les funcions de base del nucli, en diferents molècules i amb diferents desdoblaments de les funcions de base. Sempre es partirà de geometries optimitzades a base fixa. També comentarem la variació que tenen en funció del mètode utilitzat: l'anomenat mètode 0, optimització només de les funcions de base i mètode 2, optimització simultània de la posició de les funcions de base i dels nuclis. També s'observarà la influència del camp elèctric.

En les taules d'aquest article s'indica de cada funció de base, o conjunt de funcions, el que ha variat respecte de la posició del nucli on estaven inicialment centrades (per començar una sèrie de càlculs determinats es parteix d'un punt on les gaussianes estan centrades als nuclis). En el CO, tan sols tindrem variacions

en l'eix de les z, que és on tenim definida la molècula. Quan parlem de l'H<sub>2</sub>O, tindrem variació en l'eix de les z en el cas de l'àtom de oxigen i en l'eix de les z i les x en el cas de l'àtom d'hidrogen, tal com ve indicat en la taula corresponent.

**Taula I** - Variació de les funcions de base en l'eix z per al CO amb base DZ, mètode 0 i en cursiva mètode 2. (ua)

		CO <sub>(a)</sub>	CO <sub>(b)</sub>	CO <sub>(c)</sub>
C	<i>1s<sub>i</sub>, 1s<sub>o</sub></i>	-0.0001	-0.0001	-0.0001
		<i>-0.0001</i>	<i>-0.0001</i>	<i>-0.0015</i>
	<i>2s<sub>i</sub>, 2s<sub>o</sub></i>	-0.0001	-0.0762	0.1293
		<i>-0.0001</i>	<i>-0.0768</i>	<i>0.1448</i>
	<i>2p<sub>i</sub>, 2p<sub>o</sub></i>	-0.0808	-0.0762	-0.0827
		<i>-0.0817</i>	<i>-0.0768</i>	<i>-0.0840</i>
O	<i>1s<sub>i</sub>, 1s<sub>o</sub></i>	0.0001	0.0000	0.0000
		<i>0.0001</i>	<i>0.0000</i>	<i>0.0000</i>
	<i>2s<sub>i</sub>, 2s<sub>o</sub></i>	0.0001	0.0221	0.0125
		<i>0.0001</i>	<i>0.0223</i>	<i>0.0085</i>
	<i>2p<sub>i</sub>, 2p<sub>o</sub></i>	0.0222	0.0221	0.0223
		<i>0.0225</i>	<i>0.0223</i>	<i>0.0226</i>

CO<sub>(a)</sub> {4s, 2p; 4s, 2p}

CO<sub>(b)</sub> {2s, 2s2p; 2s, 2s2p}

CO<sub>(c)</sub> {2s, 2s, 2p; 2s, 2s, 2p}

En primer lloc fem un estudi de com es desplacen aquestes funcions respecte el nucli sense aplicar-hi cap camp. En la **Taula I**, tenim la molècula de CO, en la qual hi hem aplicat tres esquemes diferents de flotació, tal com vénen indicats sota la taula. Per veure l'efecte de la flotació pura, aquesta molècula ha estat calculada amb el mètode 0, és a dir, tan sols optimitzant la posició de les funcions de base però mantenint la dels nuclis fixes, i en cursiva tenim els valors en el cas d'optimitzar les posicions de les gaussianes i les dels nuclis simultàniament, mètode 2. Si comparem com es separen les funcions en l'àtom de carboni i en l'àtom d'oxigen, trobem que en el carboni la separació de les funcions en cada un dels diferents esquemes de flotació és de l'ordre de tres a quatre vegades més gran. Això és degut a que les gaussianes que formen la base del carboni són més difuses, i per tant tenen més llibertat de moviment. Si ara comparem els diferents esquemes de flotació, trobem en el CO<sub>(a)</sub> que si optimitzem la capa 2p independentment de les capes 1s i 2s la primera es separa molt més que les altres dues. Això és degut a que a l'optimitzar la capa 1s i 2s conjuntament, com que la primera és molt interna i per tant molt poc

difusa, està molt més concentrada, i actua gairebé com a càrrega puntual amb el nucli, té menys llibertat i per tant hi tendirà a estar proper. El segon cas,  $CO_{(b)}$  tenim les funcions de cor i les de valència per separat. Com és d'esperar pels seus exponents més grans les funcions de valència es separen bastant més que les de cor. Finalment, en el  $CO_{(c)}$ , deixem optimitzar cada capa per separat. Podem observar que la que més es separa és la capa  $2s$ , molt més que no pas la  $2p$ , això és perquè la  $2s$  és més difusa que la  $2p$ . Si comparem els resultats obtinguts amb el mètode 0 i el mètode 2, trobem que la variació de les gaussianes és molt semblant, per tant que la part més important de flotar la funció d'ona és la corresponent a l'optimització de les posicions de les funcions de base, i que els canvis de distàncies internuclears afecten poc a la flotació.

**Taula II** - Variació de les funcions de base en l'eix z i x, pel  $H_2O$  en base DZ, amb mètode 0 i en cursiva amb mètode 2. (ua)

			$H_2O_{(a)}$	$H_2O_{(b)}$
O	$1s_i, 1s_0$		-0.0001	-0.0001
			<i>-0.0001</i>	<i>-0.0001</i>
	$2s_i, 2s_0$		-0.0160	-0.0275
			<i>-0.0162</i>	<i>-0.0270</i>
	$2p_i, 2p_0$		-0.0160	-0.1587
			<i>-0.0162</i>	<i>-0.1648</i>
H	$1s_i$	z	0.0402	0.0400
			<i>0.0403</i>	<i>0.0415</i>
		x	0.0666	0.0663
		<i>0.0666</i>	<i>0.0662</i>	
	$1s_0$	z	-0.5243	-0.5222
			<i>-0.5313</i>	<i>-0.5253</i>
x		0.1363	0.1357	
	<i>0.1467</i>	<i>0.1433</i>		
H	$1s_i$	z	0.0402	0.0400
			<i>0.0403</i>	<i>0.0415</i>
		x	-0.0666	-0.0663
		<i>-0.0666</i>	<i>-0.0662</i>	
	$1s_0$	z	-0.5243	-0.5222
			<i>-0.5313</i>	<i>-0.2184</i>
x		-0.1364	-0.1356	
	<i>-0.1467</i>	<i>-0.1433</i>		

$H_2O_{(a)}$  {2s,2s2p; s,s; s,s}

$H_2O_{(b)}$  {2s,2s,2p; s,s; s,s}

En la **Taula II** s'exposen resultats semblants però ara amb la molècula d' $\text{H}_2\text{O}$ . Igual que abans, sota la taula hi ha l'especificació de com es desdobra la base. Si comparem la separació de les funcions de base en cada un dels àtoms de l' $\text{H}_2\text{O}$ , veiem que en l'oxigen aquesta és molt més petita que no pas en els hidrògens. Igual que abans, això és degut a les gaussianes que formen la base, les de l'hidrogen són més difuses que no pas les de l'oxigen, per tant tornem a tenir més llibertat de moviment. De fet, és als hidrògens on la separació entre nucli i gaussianes associades és més gran. Respecte dels diferents desdoblaments de la base, en l' $\text{H}_2\text{O}_{(a)}$ , es separa la capa de cor de la de valència per a l'oxigen, i per a l'hidrogen en tots els casos separem les dues funcions de base. Igual que en el cas del CO, tenim que la capa de valència, al ser més difusa, es separarà molt més, en el cas del oxigen, que no la de cor, així també, la capa  $1s_0$  de l'hidrogen, per la mateixa raó, es separa de l'ordre de deu vegades més que la  $1s_i$ . Aquesta variació també la tenim en l'eix de les x per al cas de l'hidrogen, en què la gaussiana més difusa s'allunyarà del nucli quasi un ordre de 20 vegades més. En el segon cas,  $\text{H}_2\text{O}_{(b)}$ , optimitzem cada una de les capes per separat. El comportament és bastant semblant a la majoria dels casos abans esmentats, on la gaussiana més difusa és la que més es separa. Finalment, en l' $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ , hem deixat optimitzar cada una de les funcions per separat, l'únic comentari interessant a fer és que segueixen la mateixa regla que en tots els altres exemples on les funcions amb gaussianes d'exponent més petit són més difuses, per tant tenen més llibertat de moviment. Veiem que els resultats d'utilitzar el mètode 0 o el mètode 2 són molt iguals, per tant que la part més important és la corresponent a la optimització de les posicions de les funcions de base.

**Taula III** - Variació gaussianes per al  $\text{ZnOH}^+$ , amb base mínima. Mètode 2. (ua)

		$\Delta z / \Delta x$
Zn	1s	0.0000
	2s,2p	0.0004
	3s,3p	0.0003
	4s	-0.0651
	3d	0.0004
O	1s	0.0001
	2s,2p	-0.0008
H	1s	0.0800/ 0.1047

Un exemple amb metalls, el  $\text{ZnOH}^+$ , seria l'exposat en la **Taula III**, en el qual hem optimitzat els nuclis i les funcions per separat. Es pot veure que la capa més interna del metall no varia, i la majoria de les altres la seva variació és mínima, a excepció de la

funció 4s la qual degut a que és la més difusa està més lliure, i per tant varia molt més que les altres, tot i això no és que ho faci gaire. Com sempre les funcions que es troben sobre l'àtom d'hidrogen són les que més varien, ja que com hem vingut repetint en tot aquest apartat són les que es troben més lliures, pel seu petit exponent.

Tot seguit fem un estudi de com varien les funcions de base al aplicar-hi un camp elèctric fort, de 0.1 ua, un cop s'optimitza la posició gaussianes. En tots dos casos exposats, per la molècula de CO i de H<sub>2</sub>O, el camp elèctric s'ha aplicat en la direcció de l'eix de les z, on hi tenim definida la molècula. Aquests càlculs han estat portats a terme amb una base DZ i amb diferents esquemes de flotació. L'efecte del camp s'inclou com a pertorbació en el hamiltonià monoelèctronic, i la funció d'ona electrònica es recalcula, permetent relaxar el núvol electrònic.

**Taula IV** - Variació de les gaussianes a camp 0 i a camp fort, per a la molècula de CO i la de H<sub>2</sub>O. (ua)

		F=0.0	F=-0.1 (u.a.)
O	1s <sub>i</sub> , 1s <sub>0</sub>	-0.0001	0.0002
	2s <sub>i</sub> , 2s <sub>0</sub>	-0.0768	0.0821
	2p <sub>i</sub> , 2p <sub>0</sub>		
C	1s <sub>i</sub> , 1s <sub>0</sub>	0.0000	0.0000
	2s <sub>i</sub> , 2s <sub>0</sub>	0.0223	0.0186
	2p <sub>i</sub> , 2p <sub>0</sub>		
O	1s <sub>i</sub> , 1s <sub>0</sub>	-0.0001	-0.0001
	2s <sub>i</sub> , 2s <sub>0</sub>	-0.0162	-0.0205
	2p <sub>i</sub> , 2p <sub>0</sub>		
H	1s <sub>i</sub>	0.0403	0.0297
		0.0666	0.0673
	1s <sub>0</sub>	-0.5313	-1.0161
		0.1467	0.3725
H	1s <sub>i</sub>	0.0403	0.0297
		-0.0666	-0.0673
	1s <sub>0</sub>	-0.5313	-1.0161
		-0.1467	-0.3725

CO {2s, 2s2p; 2s, 2s2p}

H<sub>2</sub>O {2s, 2s, 2p; s, s; s, s}

En la Taula IV, tenim una comparació de com es desplacen les funcions de base respecte el nucli en aplicar un camp de 0.1 ua i quan no n'hi apliquem cap, en el

cas de la molècula de CO i la de H<sub>2</sub>O. En la molècula de CO, quan apliquem un camp elèctric veiem que la posició de les gaussianes en l'àtom de carboni es desplacen cap a l'altra banda. La part de la base que més es desplaça és la corresponent a les funcions de valència, ja que al ser més difuses tenen més llibertat de moviment. L'àtom d'oxigen té les gaussianes amb exponents més grans, més contractes, per tant la densitat està més concentrada en el nucli, això fa que tinguin més dificultat per desplaçar-se, tal com es veu en la taula, per tant aquestes no pateixin l'efecte del camp. Si mirem la molècula d'H<sub>2</sub>O, podem veure que la variació de la posició les funcions en l'àtom d'oxigen amb camp i sense no varia gaire. Això és degut a la gran densitat que hi ha en aquest àtom, la qual cosa no permet que es desplaci gaire. En el cas de l'àtom d'hidrogen, al tenir les gaussianes més difuses, el desplaçament que tenen aquestes respecte el nucli és considerable, a més al aplicar-hi un camp aquest desplaçament es duplica, tant sobre l'eix de les z com sobre l'eix de les x. En les funcions de base més internes, el desplaçament no és tan acusat.

Per tant en general, observem que el camp té un efecte més gran en la flotació de les funcions més difuses, degut a que no tenen la densitat tan concentrada i per tant estan més lliures del nucli per poder-se desplaçar.

## B - ENERGIES

Tot seguit es fa una anàlisi de com varien les energies quan flotem les funcions de base. En tots els casos exposats les funcions de base de cada àtom s'optimitzen en un esquema de flotació on les ajuntem totes en un sol centre. L'optimització és simultània a la dels nuclis (mètode 2).

En la **Taula V** tenim el valor de l'energia en cas de bases fixes, i a sota en cursiva el valor per a funcions flotants. A més tenim el valor de l'increment d'energia que hi ha hagut, que són sempre negatius. En totes les molècules, quan flotem les funcions de base (mètode 2) l'energia és més baixa que quan tenim les funcions de base fixes. Si mirem com varia l'increment d'energia en

cada molècula veiem que en la molècula de CO és on varia menys. Això és degut a que al ser l'única molècula que no té àtoms d'hidrogen les gaussianes que formen la base són més contractes, per tant no tenen tanta llibertat com les molècules amb àtoms d'hidrogen a on degut a que la base és difusa les gaussianes es relaxaran més. Veiem que el cas en què varia més és en la molècula d'hidrogen, ja que té les gaussianes més difuses. Si ara comparem entre bases, en general quan més grossa és la base menys varia l'energia, ja que amb bases més grans més a prop s'està del límit Hartree-Fock.

**Taula V** - Energies electròniques en ua, en cursiva els valors per a funcions flotants.

	STO-3G	DZ	DZP
H <sub>2</sub>	-1.1175	-1.1267	-1.1312
	<i>-1.1218</i>	<i>-1.1304</i>	<i>-1.1314</i>
ΔE	-0.0041	-0.0037	-0.0002
CO	-111.2254	-112.6853	-112.7594
	<i>-111.2267</i>	<i>-112.6857</i>	<i>-112.7594</i>
ΔE	-0.0013	-0.0004	-0.0000
H <sub>2</sub> O	-74.9547	-76.0110	-76.0469
	<i>-74.9587</i>	<i>-76.0199</i>	<i>-76.0474</i>
ΔE	-0.0040	-0.0089	-0.0005
NH <sub>3</sub>	-55.4554	-56.1805	-56.2097
	<i>-55.4590</i>	<i>-56.1891</i>	<i>-56.2102</i>
ΔE	-0.0036	-0.0086	-0.0005
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-77.0739	-78.0120	-78.0506
	<i>-77.0778</i>	<i>-78.0206</i>	<i>-78.0508</i>
ΔE	-0.0039	-0.0086	-0.0002
H <sub>2</sub> CO	-112.3543	-113.8307	-113.8953
	<i>-112.3576</i>	<i>-113.8363</i>	<i>-113.8955</i>
ΔE	-0.0033	-0.0056	-0.0002

### C - DISTÀNCIES I ANGLES.

En la **Taula VI** tenim les distàncies d'enllaç i angles de valència per a diferents molècules. Els valors en cursiva són per a funcions de base flotants. La variació de les distàncies d'enllaç és molt petita quan treballem amb funcions de base

flotants, ja que com hem dit anteriorment, la flotació és força independent de les posicions dels nuclis. Si ens fixem en els angles de valència, igual que en el cas de la distància d'enllaç aquests angles tenen molt poca variació en general, per tant la geometria canvia molt poc. Si comparem cada molècula amb diferents bases, en general quan més completa és la base menys variació tenim. Aquest comportament és molt semblant al de les energies.

**Taula VI** - Distàncies d'enllaç en Å i angles de valència en graus, en cursiva els valors en orbitals flotants.

		STO-3G	DZ	DZP	EXP.
H <sub>2</sub>	r <sub>HH</sub>	0.7122	0.7310	0.7329	0.746
		<i>0.7092</i>	<i>0.7309</i>	<i>0.7322</i>	
CO	r <sub>CO</sub>	1.1455	1.1379	1.1175	1.1281
		<i>1.1525</i>	<i>1.1378</i>	<i>1.1174</i>	
H <sub>2</sub> O	r <sub>OH</sub>	0.9903	0.9514	0.9441	0.9575
		<i>0.9926</i>	<i>0.9485</i>	<i>0.9434</i>	
	<HOH	99.65	112.52	106.61	104.51
		<i>100.08</i>	<i>111.86</i>	<i>106.68</i>	
NH <sub>3</sub>	r <sub>NH</sub>	1.0325	0.9944	1.0010	1.0116
		<i>1.0345</i>	<i>0.9949</i>	<i>1.0006</i>	
	<HNH	104.16	116.30	108.20	106.68
		<i>103.84</i>	<i>115.01</i>	<i>108.22</i>	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	r <sub>CH</sub>	1.0820	1.0746	1.0773	1.071
		<i>1.0819</i>	<i>1.0741</i>	<i>1.0772</i>	
	r <sub>CC</sub>	1.3060	1.3338	1.3249	1.353
	<HCH	115.77	116.40	116.88	116.5±1.2
		<i>115.77</i>	<i>116.47</i>	<i>116.87</i>	
H <sub>2</sub> CO	r <sub>CO</sub>	1.2171	1.2167	1.1888	1.203±0.003
		<i>1.2167</i>	<i>1.2170</i>	<i>1.1888</i>	
	r <sub>CH</sub>	1.1014	1.0841	1.0945	1.099±0.009
	<HCH	114.53	116.85	116.38	119.9
		<i>114.69</i>	<i>116.86</i>	<i>116.65</i>	

Resumint, trobem que la variació de la geometria quan utilitzem funcions de base flotant és mínima. També veiem que quan més completa tinguem la base, més semblant és la geometria entre bases de funcions flotants i bases de funcions fixes.



D - COMPLIMENT DEL TEOREMA DEL VIRIAL

Quan tenim una geometria optimitzada, és a dir que el gradient sigui nul, el teorema del virial de la química quàntica estableix que l'energia potencial és el doble que la cinètica:  $-V/T=2$ , on  $V$  és l'energia potencial i  $T$  la cinètica. Malauradament, aquest teorema només es compleix per a funcions d'ona completament optimitzades, i les funcions Hartree-Fock no ho són. Ara bé, molt recentment Lehd i Jensen<sup>22</sup> van mostrar que un escalat adient del sistema de coordenades, o el que és el mateix, dels exponents de les funcions de base, permet fer complir el teorema. Aquests autors també van senyalar que el valor del factor d'escala depèn del tipus d'àtoms, i que hi ha varis esquemes per aconseguir fer complir el teorema.

En el cas de tenir funcions flotants, on el teorema de Hellmann-Feynman es compleix, s'ha codificat un senzill algorisme per rescal·lar els exponents, consistent en apropar màximament  $-V/T$  a 2. S'ha aconseguit també optimitzar la geometria i satisfer el teorema del virial simultàniament, de tal forma que s'ha adaptat el codi Micromol adientment.

En la discussió dels resultats obtinguts, primerament avaluem el valor de  $-V/T$  quan optimitzem dues molècules, el CO i l' $H_2O$ , amb una base DZ i a diferents desdoblaments de la base flotant. En aquest cas no escalem cap exponent, tan sols fem un càlcul optimitzant les funcions i les gaussianes conjuntament.

**Taula VII** - Valors de ' $-V/T$ ' per a diferents desdoblaments de la base.

		$-V/T$	Energia (Elect. + rep.nucl.)
CO	O{4s2p} C{4s2p}	2.0002	-112.6853
	O{2s, 2s2p} C{2s, 2s2p}	2.0046	-112.7265
	O{4s, 2p} C{4s, 2p}	2.0050	-112.7264
	O{2s, 2s, 2p} C{2s, 2s, 2p}	2.0004	-112.7277
H <sub>2</sub> O	O{4s2p} H{2s}	1.9999	-76.0199
	O{2s, 2s2p} H{s,s}	1.9998	-76.0285
	O{2s, 2s, 2p} H{s,s}	1.9998	-76.0285
	O{s,s,s,s,p,p} H{s,s}	2.0001	-76.0349

En la **Taula VII** tenim el valor de l'energia i el del  $-V/T$  en el cas de diferents desdoblaments de la base, tal com s'indiquen al costat de cada àtom. En el cas de la molècula de CO, per molt que desdoble la base no aconseguim bons resultats, fins hi tot en el quart cas, a on la base està molt desdoblada, el valor aconseguït ve a ser el mateix que el primer, on no s'hi ha aplicat cap desdoblament. Pel contrari, en la molècula d'H<sub>2</sub>O, quan més desdoblada estigui la base, més proper a 2 és el valor de  $-V/T$ , on ja gairebé podríem dir que es compleix el teorema del virial. En els tres primers casos, no obtenim cap variació important, tan sols en l'energia.

Un cop hem vist el mal compliment d'aquest teorema, s'escalen els exponents amb  $S^2$ , utilitzant l'algorisme proposat per Lehd i Jensen,<sup>22</sup> per tal de fer complir el teorema del virial. La numeració dels algorismes utilitzats és la següent:

- 1 - Optimització de geometria sense flotar ni escalar.
- 7 - Optimització de geometria rescalant els exponents.
- 2 - Flotació i optimització sense escalar.
- 8 - Flotació, optimització i escalat simultanis.

En la **Taula VIII**, tenim diferents paràmetres que han variat en el cas de fer complir el teorema del virial. Primerament fem un estudi de la variació de l'energia depenent del factor d'escala,  $S$ . En general podem veure que el fet d'escalar els exponents fa disminuir l'energia més si tan sols optimitzem que no pas si flotem. Això concorda amb el fet que si flotem (mètode 8) el factor d'escala és més proper a 1 que no si tan sols optimitzem (mètode 7). La causa d'aquest fet vindria a ser que en el cas que tinguéssim una funció d'ona flotant, aquesta és més propera a l'exacte, per tant el factor d'escala serà més proper a la unitat, i per això la variació de l'energia també és més petita. Cal fer esment que els valors de  $S$  són semblants als obtinguts per Lehd i Jensen.<sup>22</sup>

Taula VIII - Energies (ua), factor d'escala, S, distàncies d'enllaç (Å), angles d'enllaç i moments dipolars per a diferents molècules amb funcions de base flotants i fixes.

		1	7	2	8
H <sub>2</sub>	E	-1.1267	-1.1539	-1.1304	-1.1558
	S	-	0.9785	-	0.9794
	r <sub>HH</sub>	0.7310	0.7294	0.7309	0.7294
CO	E	-112.6853	-112.5415	-112.6857	-112.5352
	S	-	1.0011	-	1.0012
	r <sub>CO</sub>	1.1379	1.1385	1.1378	1.1385
	μ	0.1856	0.1551	0.1849	0.1489
H <sub>2</sub> O	E	-76.0110	-76.3025	-76.0199	-76.0737
	S	-	0.9964	-	0.9993
	r <sub>OH</sub>	0.9514	0.9793	0.9485	0.9481
	<HOH	111.5159	111.7231	111.8559	111.8031
	μ	0.9952	0.9493	0.9843	0.9720
H <sub>2</sub> CO	E	-113.8307	-114.0933	-113.8307	-113.9009
	S	-	0.9977	-	0.9993
	r <sub>CO</sub>	1.2167	1.2150	1.2170	1.2166
	r <sub>CH</sub>	1.0841	1.0848	1.0844	1.0513
	<COH	121.5756	121.6620	121.5693	121.6753
	<HOH	116.8488	116.6760	116.8614	116.6494
	μ	1.2547	1.1233	1.2730	1.2385

Si ens fixem en la geometria, distàncies d'enllaç i angles de valència, veiem que varien mínimament, i el mateix passa amb el moment dipolar, el qual degut a que la variació de les gaussianes si escalem (mètode 8) o si no (mètode 7), és molt semblant. Aquests petits canvis ja els van observar Lehd i Jensen<sup>22</sup> per a les molècules de CO, H<sub>2</sub>O i altres petits sistemes de prova. Aquests autors sí que van veure que l'energia varia molt poc, sobre tot si es tracta de bases petites com STO-3G o 3-21G, en rescalant els exponents.

El més interessant, és l'efecte sobre el moment dipolar: flotar fa disminuir el seu valor. Per un altre cantó escalar comporta una disminució del moment dipolar, en bon acord amb els resultats de Lehd i Jensen, pel que ells anomenen 'escalat segons H-F'. Aquests autors van trobar també augments del moment dipolar a algunes molècules diatòmiques, i disminució per a altres. Per una altra part, l'escalat que ells anomenen 'Hellmann-Feynman' els porta a valors de moment dipolar més petits que en el cas d'un escalat de E. Això concorda perfectament amb els nostres resultats, on la força Hellmann-Feynman és nul·la.

## CONCLUSIONS

Hem pogut observar que la separació entre funcions de base i nuclis depèn de la mida de la base, del tipus d'esquema de flotació i de l'àtom. El cas més espectacular és el de l'hidrogen. També s'ha vist que la flotació no varia gaire en reoptimitzar geometries que estaven optimitzades energèticament amb funcions fixades als nuclis. Respecte la geometria veiem que la flotació de les funcions de base introdueix només petits canvis en les distàncies d'enllaç i angles de valència. Aquests canvis són tant més petits quan més extensa és la base de gaussianes utilitzada. Ja per acabar, s'ha observat que les funcions de base flotants apropen la relació  $-V/T$  a 2. També s'ha vist com a conseqüència que, en forçar el compliment del teorema del virial, les geometries canvien menys i les energies són menys diferents, en flotar les gaussianes si es compara amb els valors obtinguts en forçar el seu compliment amb funcions de base fixades sobre els nuclis.

## AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat finançat pel Projecte de la DGICYT PB92-0333. S. S. vol fer constar el seu agraïment a la Direcció General d'Universitats per una beca de Formació d'Investigadors. Cal agrair també al CESCA pel temps de càlcul proporcionat al Projecte.

## REFERÈNCIES

1. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Lowdon and Pullman, Academic Press, New York (1964)
2. A.A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707 (1967).
3. J. Gerratt and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1718 (1968).
4. J. Gerratt and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1730 (1968).
5. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 345 (1973).
6. A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* **34**, 731 (1977).
7. A.J. Sadlej, *Theoret. Chim. Acta* **47**, 205 (1978).
8. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7528 (1978).
9. H. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 353 (1980).
10. H. Huber, *Theor. Chim. Acta* **55**, 117(1980).
11. A.C. Hurley, *J. Comput. Chem.* **9**, 75 (1988).
12. T. Helgaker and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
13. W. Gründler, T. Steinke and P. Walther, *J. Comput. Chem.* **11**, 548 (1990).
14. K. Hirao and K. Mogi, *J. Comput. Chem.*, **13**, 457 (1992).
15. Viana
16. S. Simon and M. Duran, enviat per a la seva publicació.
17. P. Császár and P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984).
18. R.D. Amos, S.M. Colwell and A.R. Marshall, *Micromol Mark* **3** (1986).
19. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys* **12**, 1293 (1965).
20. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
21. W.J. Hehre, R.F. Stewart and J.A. Pople, *J. Chem Phys*, **51**, 2657 (1969).
22. M. Lehd and F. Jensen, *J. Comput. Chem.* **9**, 1089 (1991).



### 3.1.2 FUNCIONS DE BASE FLOTANTS EN CÀLCULS *AB INITIO*: UTILITZACIÓ DEL MÈTODE DIIS I CÀLCULS DE LES CONTRIBUCIONS VIBRACIONALS A LES PROPIETATS ELÈCTRIQUES.

*Theochem (1998), acceptat*

---

#### RESUM

S'ha demostrat que el mètode DIIS aconsegueix una bona convergència en optimitzacions del centres de funcions gaussianes en funcions d'ona basades en bases flotants. Aquests tipus de funcions s'utilitzaran per al càlcul de l'efecte Stark vibracional i d'intensitats, així com les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques i estàtiques de la molècula de CO. Es veurà com una base DZ basada en funcions flotants té un comportament molt semblant a una base DZP fixa, és a dir on les funcions segueixen el nucli.

---

## INTRODUCCIÓ

Les derivades analítiques de l'energia electrònica d'un sistema són de gran importància en l'estudi de les propietats químiques, incloent tan les propietats elèctriques com geomètriques, espectres vibracionals i rotacionals i dinàmiques de reaccions. En els últims anys, s'ha estat treballant molt en l'obtenció de nous mètodes mecanoquàntics i algorismes computacionals, desenvolupant mètodes de càlcul de les derivades energètiques *ab initio* molt eficients i quasi transparents al químic (computacional).

Un pas més seria la reducció del temps necessari per avaluar les segones derivades de l'energia i d'ordre més gran utilitzant funcions flotants, és a dir, funcions les quals no necessàriament estan centrades sobre els àtoms, i que a més els seus centres són optimitzats. Les funcions d'ona que provenen de la utilització de funcions de base flotant tenen la gran avantatge que compleixen el teorema de Hellmann-Feynman,<sup>1-3</sup> el qual comporta una reducció bastant important en el temps necessitat per avaluar les derivades energètiques. Hirao<sup>4</sup> va treure profit d'aquesta propietat i va demostrar la ràpida convergència dels càlculs de derivades energètiques per funcions d'ona que la complien. Aquesta metodologia més ràpida permet l'estudi de sistemes més grans.

La utilització de les funcions flotants comporta un altre avantatge, ja que la separació entre els centres atòmics i els de les funcions fa que tingui lloc un efecte de polarització.<sup>5</sup> Per tant, en sistemes químics a on la utilització de les funcions de polarització és necessària per aconseguir un cert nivell de qualitat a nivell no flotant, en càlculs de funcions flotants es poden estudiar els mateixos sistemes utilitzant una base més petita (almenys a un nivell semiquantitatiu).

La literatura sobre funcions flotants no és especialment gran, encara que últimament ha tornat a sorgir diferents estudis sobre el tema. Hurley<sup>6</sup> va ser el primer en atacar el problema ja fa bastant de temps. Més tard, Frost va utilitzar el mètode de les FSGO (*floating spherical gaussian orbitals*) en el qual



s'optimitzen tant els exponents com els centres de les funcions. Mentrestant, Sadlej va desenvolupar els orbitals dependents del camp elèctric.<sup>8,9</sup> Gerrat i Mills<sup>10,11</sup> més tard, varen demostrar com es podien calcular segones derivades de l'energia utilitzant el teorema de Hellmann-Feynman, portant al desenvolupament de les anomenades equacions pertorbades-acoblades de Hartree-Fock. Nakatsuji<sup>13</sup> va aplicar aquestes funcions a l'estructura química i reactivitat. També Moccia<sup>14</sup> i Huber<sup>15-18</sup> varen estar treballant amb diferents tècniques d'optimització de centres de funcions.

Un estudi sistemàtic de propietats moleculars utilitzant orbitals tipus gaussianes va ser portat a terme per Helgaker i Amlöf.<sup>5</sup> De la mateixa forma, Hurley<sup>19</sup> va analitzar la utilització de les funcions de base flotant en càlculs de gradients. El mètode de les FSGO varen ser utilitzades per Kholesifard i Pakiari<sup>20-21</sup> per tal de trobar una bona descripció del parell lliure de diferents molècules. A més, Hirao<sup>4</sup> va utilitzar el teorema de Hellmann-Feynman per tal d'accelerar el càlcul de derivades de l'energia, mentre que més recentment Hirao i Mogi<sup>22</sup> han discutit sobre diferents tipus d'esquemes de flotació aplicant-los a diferents nivells de càlcul i comprovant com es complia el teorema de Hellmann-Feynman. Darling i Schlegel<sup>23</sup> van tornar a fer un estudi de propietats elèctriques utilitzant les ja nomenades funcions dependents del camp. Ja per acabar, Pakiari<sup>24</sup> ha demostrat més recentment com és possible obtenir resultats bastant acurats utilitzant el mètode de les FSGO quan s'utilitzen bases més simples que no pas les utilitzades en el mètode SCF.

Aquest article tracta dos aspectes que encara no estan molt clars dels estudis previs. El primer és la dificultat (cost) 'obtenir una funció d'ona basada en funcions de base flotant. L'altre objectiu d'aquest article és veure la importància de la utilització de funcions de base flotant quan es calculen propietats moleculars. Es donarà una importància especial al càlcul l'efecte Stark de freqüències, ( $\delta_{VE}$ ) de l'efecte Stark d'intensitats ( $\delta_{SE}$ ) i de la contribució vibracional a les propietats elèctriques.

## OPTIMITZACIÓ DE PARÀMETRES GEOMÈTRICS

La utilització de les funcions flotants comporta tenir un gran nombre de coordenades cartesianes a optimitzar, comparant-ho amb càlculs en funcions fixes. Aquest nombre s'incrementa depenent de la quantitat de llibertat que deixes al procés de flotació de cadascuna de les capes. Una base està formada de diferent capes,  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , les quals estan associades a un cert nucli. El teorema de Hellmann-Feynman es compleix quan es permet que totes les funcions de base que estan associades a un cert nucli es puguin separar d'aquest com a un tot; tot i això, s'obté una funció d'ona millor si aquestes funcions de base es deixen flotar independentment unes de les altres (e.g. funcions de valència i funcions de cor situades en diferents punt de l'espai).

Tot i que es poden portar a terme càlculs d'energia, és de molta més importància en l'estudi de l'estructura química i reactivitat les optimitzacions de paràmetres geomètrics. Per tant haurem de treball en el procés d'optimitzar simultàniament la posició dels nuclis i de les funcions (més o menys agrupades).

Una de les característiques d'utilitzar funcions de base flotant és que petites desviacions de les funcions respecte els nuclis provoquen forces molt grans sobre els centres de funcions i nuclis. Aquest fet, juntament amb el gran nombre de paràmetres a optimitzar, ens priva de la utilització de les tècniques d'optimització basades en algorismes de quasi Newton. Tot i això, aquests algorismes de segon ordre poden ser utilitzats en càlculs realment grans.

El problema que ens donen els mètodes d'optimització en funcions fixes ens suggereix petites aproximacions diferents. D'aquesta forma, el mètode DIIS (*Direct inversion on the iterative space*) ha mostrat tenir una bona convergència en SCF i en processos iteratius de Coupled-Cluster. A més, s'ha vist que porten a una bona convergència en optimitzacions de geometria.

El mètode DIIS, el qual va ser inicialment proposat per Pople *et al.*<sup>29</sup> per solucionar les equacions CPHF, va ser desenvolupat per Pulay<sup>30</sup> i col·laboradors, i més recentment ha estat millorat per Sellers.<sup>31</sup> Resumint, l'algorisme DIIS es base en la construcció d'un subespai de vectors error de la iteració anterior per tal d'accelerar la convergència. Aquests vectors error es combinen linealment per tal de trobar el millor vector error, per tant es calculen els coeficients que el minimitzen. Aquests coeficients tenen diferents restriccions depenent del mètode utilitzat. Una vegada s'han trobat els coeficients, una combinació lineal ens donarà el nou vector error i les noves coordenades,  $g_k$  i  $x_k$ :

$$g_k = \sum_i^N c_i e_{ik}$$

$$x_k = \sum_i^N c_i x_{ik}$$

a on  $g_{ik}$  i  $x_{ik}$  són les components del subespai.

L'explicació dels mètodes es pot trobar en els articles originals. La diferència principal entre el mètode de Pulay,<sup>30</sup> anomenat C1DIIS, i el de Sellers,<sup>31</sup> anomenat C2DIIS, és que el primer té com a restricció dels coeficients dels vectors error que aquests han de sumar 1, mentre que en el segons mètode la suma dels quadrats d'aquests coeficients ha de ser 1.

Els nous paràmetres i gradients que es troben es poden utilitzar amb un *steepest-descent* o con a procediment tipus Newton. S'ha mostrat que el primer procediment convergeix més ràpid, a més ens estalviem el càlcul de la matriu de derivades segones exacte.

## METODOLOGIA

Per tal de que la quantitat de càlcul es trobi dintre uns límits raonables, s'han portat a terme càlculs a nivell Hartree-Fock restringit (SCF). S'han utilitzat diferents bases fixes, 3-21G, DZ (Huzinaga-Dunning)<sup>33,34</sup> i aquesta última augmentada amb funcions de polarització (DZP). Aquestes bases (com una col·lecció de funcions gaussianes primitives) s'han utilitzat per tal de determinar la funció d'ona quan s'utilitzen diferents desdoblaments de la base.

Quasi tots els càlculs han estat fets utilitzant un programa escrit en el nostre laboratori, a on la introducció de l'efecte del camp elèctric, el qual és d'importància bàsica en el càlcul d'algunes de les propietats elèctriques, s'ha fet tenint en compte el terme d'interacció electró-camp en el hamiltonià monoelectrònic i el subseqüent càlcul de la funció d'ona monodeterminantal. Les integrals del moment dipolar, així com les seves derivades, han estat escrites seguint l'algorisme recursiu d'Obara i Saika.<sup>35,36</sup> Aquest codi és molt funcional i ha estat provat en moltes màquines, des de personals fins a supercomputadors.

Per tal de calcular les freqüències vibracionals quan s'utilitzen funcions de base flotant, s'ha utilitzat un programa escrit en el nostre laboratori. En aquest programa es calcula la matriu de derivades segones fent diferències finites del gradient. Quan les coordenades es desplacen (nuclears i de les seves funcions) de la geometria d'equilibri per tal de calcular les segones derivades a partir de diferències finites de les primeres derivades analítiques, les coordenades de les funcions flotants es deixen relaxar per tal de complir el teorema de Hellmann-Feynman de nou.

Altres càlculs s'ha portat a terme amb la sèrie de programes de GAUSSIAN 92, a on les funcions flotants s'han descrit mitjançant àtoms fantasmes.

## RESULTATS

### OPTIMITZACIÓ DE LA GEOMETRIA MITJANÇANT EL MÈTODE DIIS

En aquesta secció es compara el cost d'obtenir una geometria optimitzada quan s'utilitzen funcions de base flotant o quan es fan càlculs amb funcions fixes. També es compararan resultats obtinguts amb diferents bases per a varies molècules. Tal com ja s'ha dit, el procés d'optimització està basat en un subespai de vectors error, la dimensió del qual és variable. El nombre d'iteracions dependrà de la dimensió d'aquest subespai així com del mètode utilitzat, C1DIIS o C2DIIS.

Els mètodes utilitzats vénen numerat per 1 i 3 si es tracta d'optimitzacions de geometria amb funcions fixes, 2 i 4 si s'optimitzen simultàniament la posició de les funcions i dels nuclis, i 0 i 5 quan tan sols s'optimitza la posició dels nuclis a geometria fixa. Els mètodes 0, 1 i 2 utilitzen el mètode C1DIIS, mentre que el 3, 4 i 5 fan ús del C2DIIS. Els subíndexs 0 i 2 es refereixen al tipus de solució escollida quan s'utilitza el mètode C2DIIS. El 0 correspon al valor propi més baix, mentre que el 2 correspon al valor propi més baix que té les components del vector propi associat més petites de 10. S'ha provat el comportament d'aquests mètodes en diferents molècules,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2CO$ ,  $C_2H_4$  i  $NH_3$ . Quan s'optimitza utilitzant funcions fixes es comença a partir de la geometria experimental, mentre que pels càlculs a funcions flotants la geometria de partida és la que correspon al mínim del càlcul en funcions fixes.

A les **Taules I, II i III** es recullen els resultats d'optimitzar les molècules de  $H_2$ ,  $H_2O$  i  $CO$  amb totes les funcions de base movent-se com un tot (i.e. sense cap separació). En la **Taula I** es mostra la rapidesa de l'optimització de la molècula de  $H_2$

**Taula I.** Nombre d'iteracions per la molècula de  $H_2$ , depenent del mètode, la dimensió del subespai (NDIIS) i de la base.

NDIIS	STO-3G			DZ			DZP		
	1	3 <sub>2</sub>	2	1	3 <sub>2</sub>	2	1	3 <sub>2</sub>	2
4	5	7	11	3	5	11	4	4	7
6	5	9	11	3	5	11	4	4	7
8	5	11	11	3	5	11	4	4	7
10	5	13	11	3	5	11	4	4	7
12	5	15	11	3	5	11	4	4	7

depenent de la dimensió del subespai (NDIIS), la base i el mètode utilitzat, C1DIIS o C2DIIS. Quasi en tots el casos, el nombre d'iteracions és independent de la dimensió dels subespai. Si es comparen les diferents bases, per la mateixa dimensió del subespai es pot observar que quan més gran és la base menys iteracions es necessiten (el nombre d'iteracions també ens dependrà de la geometria d'entrada). A més, si es comparen els mètodes C1DIIS i C2DIIS, el primer és una mica millor, poques iteracions ( d'una a tres), per tant es pot dir que els dos mètodes es comporten de forma molt semblant. Comparant el cost d'optimitzar una geometria amb funcions fixes, o utilitzant funcions de base flotant (mètodes 1 o 3<sub>0</sub> i 2), el segons mètode té un cost inferior al doble del primer. El fet de que no es trobi el mètode 4<sub>0</sub> és degut a una dependència lineal en el subespai NDIIS que no deixa que convergeixi.

En les **Taules II i III** es troben els resultats de les optimitzacions per a les molècules de H<sub>2</sub>O i CO, respectivament, en una base DZ. En aquests casos es pot veure com els mètode C1DIIS i C2DIIS necessiten més o menys el mateix nombre d'iteracions. Igual que per la molècula de H<sub>2</sub>, el cost d'obtenir una geometria basada en funcions flotants és més o menys el doble que obtenir-la en funcions fixes. La millor dimensió del subespai augmenta amb el nombre de paràmetres a optimitzar, per tant es necessiten dimensions més grans per optimitzar geometries quan s'utilitzen funcions de base flotant que no pas quan s'utilitzen funcions de base fixa.

**Taula II** – Iteracions per la molècula de H<sub>2</sub>O en una base DZ.

NDIIS	1	3 <sub>2</sub>	3 <sub>0</sub>	2	4 <sub>2</sub>	4 <sub>0</sub>
4	5	4	4		20	26
6	8	4	4	10	10	11
8	7	4	4	18	16	11
10	7	4	4	18	14	13
12	7	4	4	18	20	15

**Taula III** – Iteracions per la molècula de CO en una base DZ.

NDIIS	1	3 <sub>2</sub>	3 <sub>0</sub>	2	4 <sub>2</sub>	4 <sub>0</sub>
4	3	5	5	7	7	7
6	3	7	7	9	9	9
8	3	9	9	11	11	11
10	3	11	11	13	13	13

**Taula IV** - Iteracions per les molècules de H<sub>2</sub>O i CO utilitzant diferents desdoblaments.

NDIIS	H <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>			H <sub>2</sub> O <sub>(b)</sub>			CO <sub>(a)</sub>			CO <sub>(b)</sub>		
	2	4 <sub>2</sub>	4 <sub>0</sub>	2	4 <sub>0</sub>	4 <sub>2</sub>	2	4 <sub>0</sub>	4 <sub>2</sub>	2	4 <sub>0</sub>	4 <sub>2</sub>
6	31			39			9	8	8	14	16	22
8	14		25	20	18	32	11	10	10	10	10	15
10	25	28	32	21	22	22	12	12	12	13	12	16
12	28	36		23	22	28	13	15	15	14	11	16
14	27	32	40	20	28	28	16	15	15	17	11	21

H<sub>2</sub>O<sub>(a)</sub> {O:2s,2s2p;H:1s,1s}

H<sub>2</sub>O<sub>(b)</sub> {O:2s,2s,2p;H:1s,1s}

CO<sub>(a)</sub> {C:2s,2s2p;O:2s,2s2p}

CO<sub>(b)</sub> {C:2s,2s,2p;O:2s,2s,2p}

En el moment que s'apliquen diferents esquemes de flotació (desdoblament de la base) s'obté que quan més independents són les funcions de base, més centres a optimitzar, per tant el cost és més alt que no pas quan les funcions es floten totes en el mateix centre. En el **Taula IV** es reporten els resultats per les molècules de H<sub>2</sub>O i CO. Per la molècula de H<sub>2</sub>O, si s'utilitza el mètode C2DIIS (4<sub>2</sub> i 4<sub>0</sub>) el nombre d'iteracions és més gran de 40, per tant es veu com és millor el primer mètode, el C1DIIS. Mentre que l'optimització de la molècula de H<sub>2</sub>O utilitzant diferents esquemes de flotació comporta algun problemes, per la molècula de CO aquests mètodes funcionen gairebé perfecte. Si es deixen optimitzar les funcions de valència i les de cor per separat, tan sols es necessiten 10 iteracions per tal de arribar al mínim energètic; encara que si se'ls hi dóna més llibertat a les gaussianes, el nombre d'iteracions arriba fins a 17. Aquest nombre no és gran si es té en compte que s'estan optimitzant 18 paràmetres, i que quan hi ha petites separacions de les funcions respecte els nuclis apareixen gradients molt grans.

En la **Taula V** s'ha recollit el millor mètode, la millor dimensió del subespai i el nombre d'iteracions necessàries per la optimització de geometria de diferents molècules quan s'utilitzen funcions de base flotant. La conclusió principal a la que es pot arribar és que el cost de convergir una geometria utilitzant funcions de base flotant és menys del doble que quan s'utilitzen funcions de base fixa. A

més, es pot observar que pel cas de funcions fixes, el millor mètode és el C2DIIS, i el nombre d'iteracions és independent de la dimensió de subespai en la majoria dels casos. Sellers<sup>31</sup> mostra en el seu treball que el C2DIIS necessita una dimensió del subespai inferior que el C1DIIS. En el cas d'optimitzacions utilitzant les funcions de base flotant es necessita una dimensió del subespai superior que en funcions fixes, ja que es necessita optimitzar bastants més paràmetres.

**Taula V** – Iteracions per l'optimització de funcions flotants, juntament amb la millor dimensió del subespai. En parèntesis, resultats obtinguts en càlculs a funcions fixes.

	Method	NDIIS	nº lter.
H <sub>2</sub>	2, (1)	*, (*)	11, (5)
H <sub>2</sub> O	2, (3 <sub>0</sub> , 3 <sub>2</sub> )	6, (*)	10, (4)
CO	2, 4 <sub>2</sub> , 4 <sub>0</sub> , (1)	4, (*)	7, (3)
CH <sub>4</sub>	2, 4 <sub>2</sub> , (1, 3 <sub>0</sub> , 3 <sub>2</sub> )	*, (*)	6, (2)
H <sub>2</sub> CO	2, (3 <sub>0</sub> , 3 <sub>2</sub> )	8, (*)	10, (6)
NH <sub>3</sub>	2, (3 <sub>2</sub> )	10, (4)	17, (17)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2, (3 <sub>0</sub> , 3 <sub>2</sub> )	8, (4)	10, (5)

\* independent de la dimensió del subespai.

Resumint, s'ha mostrat com el cost d'obtenir una geometria mitjançant funcions flotants no és realment car. Només quan la posició de les diferents capes són optimitzades independentment el nombre d'iteracions esdevé el doble del nombre d'iteracions necessitades en l'optimització utilitzant funcions fixes. La millor dimensió del subespai format pels vectors error depèn del nombre de paràmetres que són optimitzats. Els mètodes de Newton o quasi-Newton poden rebaixar el nombre d'iteracions, però ens trobem amb un cost computacional molt gran degut al càlcul de la matriu de derivades segones.

## PROPIETATS ELÈCTRIQUES

Un dels objectius de la química teòrica és reproduir i predir l'efecte de l'entorn en l'estructura molecular i reactivitat. Principalment les causes d'aquests efectes es deuen a canvis elèctrics en l'entorn. Per tant, moltes vegades l'entorn es podrà modelar (i en algun cas exactament representar), per un camp elèctric uniforme i estàtic. Aquest camp també és útil per calcular l'efecte Stark



vibracional i l'efecte Stark de intensitats, les propietats elèctriques i les contribucions vibracionals a aquestes.

En aquesta secció s'estudien diferents propietats elèctriques. Primer, ens centrarem en el canvi del moment dipolar quant s'apliquen diferents desdoblaments de la base DZ per les molècules de H<sub>2</sub>O i CO; segon, analitzarem els càlculs de les contribucions electrònica, vibracional i de relaxació nuclear de diferents propietats elèctriques (i.e. moments dipolars, polaritzabilitat, hiperpolaritzabilitats, ...) per la molècula de CO.

**Taula VI** – Moments dipolars i energies per les molècules de CO i H<sub>2</sub>O. Els valors experimentals són de 0.048 ua<sup>44</sup> i 0.044 ua<sup>45</sup> per a la molècula de CO i 0.724 au<sup>43</sup> per la molècula de H<sub>2</sub>O; el valors de Hartree-Fock numèric són -0.10426<sup>46,47</sup> i 0.756<sup>42</sup> ua; els moments dipolar en funcions fixes són 0.1856 i 0.9952 ua.

	Desdoblament	$\mu$	Energia
CO	O{4s2p} C{4s2p}	-0.1849	-112.685278
	O{2s,2s2p} C{2s,2s2p}	-0.1181	-112.726497
	O{4s,2p} C{4s,2p}	-0.1136	-112.726417
	O{2s,2s,2p} C{2s,2s,2p}	-0.1000	-112.727690
H <sub>2</sub> O	O{4s2p} H{2s}	0.9843	-76.019906
	O{2s,2s2p} H{s,s}	0.8857	-76.028511
	O{2s,2s,2p} H{s,s}	0.8868	-76.028549
	O{s,s,s,s,p,p} H{s,s}	0.7690	-76.034895

En la **Taula VI** es recull com els moments dipolars i les energies canvien quan s'utilitzen diferents desdoblaments de la base DZ per a les molècules de CO i H<sub>2</sub>O. Per a cada molècula al costat es troba el desdoblament de les seves funcions de base; en el primer esquema del CO, totes les funcions que pertanyen al mateix àtom es troben en un mateix centre, mentre que el segon esquema les funcions de cor i les de valència es troben en dues posicions diferents en l'espai.

Tal com era d'esperar en ambdues molècules, l'energia decreix a mesura que se'ls hi dona més llibertat a les funcions de base, per tant el moment dipolar millora. Hartree-Fock dona un signe erroni pel moment dipolar de la molècula

de CO, per tant a l'aplicar funcions de base flotant aquest moment dipolar millora, però no s'aconsegueix el signe correcte. En el primer esquema de flotació de cada molècula (totes les funcions d'un mateix nucli en un sol centre), el moment dipolar no és millor que el calculat utilitzant funcions de base fixes. Quan aquestes bases es desdoblen, el moment dipolar s'acosta més al valor experimental. En l'últim dels esquemes, a on cada dues funcions es troben situada en un centre diferent per la molècula de CO, i cada funció per la molècula de H<sub>2</sub>O, el moment dipolar és molt semblat al valor trobat per Hartree-Fock numèric. Tal com era d'esperar el fet de donar més llibertat a la base comporta que la funció d'ona sigui més propera a la obtinguda pel límit Hartree-Fock. El millor esquema de flotació de cadascuna de les molècules és el que s'utilitzarà per tal de calcular les propietats elèctriques per a la molècula de CO.

Les propietats elèctriques tenen diferents components<sup>38-41</sup> anomenats contribució electrònica ( $P_{el}$ ), de relaxació nuclear ( $P^{nr}$ ), vibracional ( $P^{vib}$ ) i rotacional ( $P^{rot}$ ). Pel moment dipolar estàtic i polaritzabilitats, el component principal a la propietat total és l'electrònica,  $\mu^{el}$  i  $\alpha^{el}$ , els quals corresponen a la deformació del núvol electrònic quan s'aplica un camp elèctric. El component de relaxació nuclear de la polaritzabilitat,  $\alpha^{nr}$ , correspon a la deformació de la geometria nuclear sota els efectes d'un camp elèctric. La contribució de relaxació nuclear pel moment dipolar ha de ser zero. Els components vibracionals,  $\mu^{vib}$  i  $\alpha^{vib}$ , són el canvi en les freqüències vibracionals (i.e. energia del punt zero), i normalment és menys important que les altres contribucions. Encara queda el component rotacional, però aquest ja és molt més petit que els altres, per tant no el tindrem en compte.

El mètode que s'utilitza per calcular les polaritzabilitats d'ordre  $n$  en aquest treball és el proposat per Adamowicz i Bartlett<sup>42</sup>, el qual consisteix en utilitzar diferències finites per tal de calcular les diferents propietats elèctriques. Per diferents intensitats del camp elèctric, es porta a terme una reoptimització de la geometria i es fa un nou anàlisi vibracional.

**Taula VII** – Contribucions electrònica, vibracional i de relaxació nuclear per a diferents propietats elèctriques estàtiques per a la molècula de CO en una base 3-21G. El primer valor correspon a un càlcul en funcions fixes, mentre que en cursiva es troba el valor del càlcul en funcions flotants. Les distàncies d'equilibri són 1.1289(Å) i 1.1221(Å) per funcions fixes i funcions de base flotant respectivament.

	elec	vib	rel nuc	rel+vib	total
$\mu$	-0.156	-0.006	0.000	-0.006	-0.162
	<i>-0.023</i>	<i>-0.006</i>	<i>0.000</i>	<i>-0.006</i>	<i>-0.029</i>
$\alpha$	11.17	0.07	0.53	0.60	11.77
	11.69	<i>0.07</i>	<i>0.51</i>	<i>0.58</i>	12.27
$\beta$	15.72	-0.21	-17.12	-17.33	-1.61
	21.36	<i>-0.18</i>	<i>-15.48</i>	<i>-15.66</i>	5.70
$\gamma$	-31.6	5.6	192.9	198.5	166.9
	<i>177.0</i>	<i>-3.6</i>	<i>163.7</i>	<i>160.1</i>	<i>337.1</i>

$\alpha_{\text{exp}} 17.55 \text{ au}^{45}$

$\alpha_{\text{NHF}} 14.45 \text{ au}^{46,47}$

$\beta_{\text{NHF}} 31.32 \text{ au}^{46,47}$

En les **Taules VII, VIII i IX** es recullen diferents propietats elèctriques per a la molècula de CO, calculades en diferents bases, 3-21G, DZ i DZP, respectivament. Si ens fixem en el desdoblament de la base, per la 3-21G tenim que els orbitals més interiors *s* es troben en un centre, mentre que els dos *sp* de més enfora es troben en dos centres diferents. Un desdoblament triple semblant a l'anterior és el que es fa en la base DZ, les dos funcions *s* més internes estan en un mateix centre, mentre que les funcions *s* i *p* que queden es col·loquen en centres de flotació diferents. Per la base DZP, les dues funcions *s* més internes, les dues funcions *s* de valència, les *p* i la funció de polarització es troben en centres de flotació diferents.

Per totes les bases, el moment dipolar decreix quan es deixen flotar les funcions, per tant aquest es troba més proper a l'experimental; a més, en la base DZ el  $\mu$  tendeix al valor trobar fent un Hartree-Fock numèric. La contribució de relaxació nuclear pel moment dipolar és zero en tots el casos, i la part vibracional és negligible.

**Taula VIII** – Contribucions electrònica, vibracional i de relaxació nuclear per a diferents propietats elèctriques estàtiques per a la molècula de CO en una base DZ. El primer valor correspon a un càlcul en funcions fixes, mentre que en cursiva es troba el valor del càlcul en funcions flotants. Les distàncies d'equilibri són 1.1347(Å) i 1.1180(Å) per funcions fixes i funcions de base flotant respectivament.

	elec	vib	rel nuc	rel+vib	total
$\mu$	-0.186	-0.008	0.000	-0.008	-0.194
	<i>-0.100</i>	<i>-0.008</i>	<i>0.000</i>	<i>-0.008</i>	<i>-0.108</i>
$\alpha$	13.06	0.10	0.93	1.03	14.09
	<i>12.43</i>	<i>0.09</i>	<i>0.89</i>	<i>0.98</i>	<i>13.41</i>
$\beta$	26.05	-0.45	-28.69	-29.14	-3.13
	<i>21.96</i>	<i>-0.41</i>	<i>-26.36</i>	<i>-26.77</i>	<i>-4.81</i>
$\gamma$	29.5	12.6	354.4	367.0	396.5
	<i>39.1</i>	<i>32.3</i>	<i>314.6</i>	<i>346.9</i>	<i>386.0</i>

$\alpha_{\text{exp}} 17.55 \text{ au}^{45}$

$\alpha_{\text{NHF}} 14.45 \text{ au}^{46,47}$

$\beta_{\text{NHF}} 31.32 \text{ au}^{46,47}$

**Taula IX** – Contribucions electrònica, vibracional i de relaxació nuclear per a diferents propietats elèctriques estàtiques per a la molècula de CO en una base DZP. El primer valor correspon a un càlcul en funcions fixes, mentre que en cursiva es troba el valor del càlcul en funcions flotants. Les distàncies d'equilibri són 1.1174(Å) i 1.1112(Å) per funcions fixes i funcions de base flotant respectivament.

	elec	vib	rel nuc	rel+vib	total
$\mu$	-0.070	-0.007	0.000	-0.007	-0.077
	<i>-0.061</i>	<i>-0.008</i>	<i>0.000</i>	<i>-0.008</i>	<i>-0.067</i>
$\alpha$	12.63	0.09	0.75	0.84	13.47
	<i>12.60</i>	<i>0.09</i>	<i>0.73</i>	<i>0.82</i>	<i>13.42</i>
$\beta$	24.39	-0.28	-22.67	-22.95	1.44
	<i>21.33</i>	<i>-0.24</i>	<i>-22.31</i>	<i>-22.55</i>	<i>-1.22</i>
$\gamma$	50.2	8.8	244.9	253.7	303.9
	<i>34.5</i>	<i>5.9</i>	<i>275.0</i>	<i>280.9</i>	<i>315.4</i>

$\alpha_{\text{exp}} 17.55 \text{ au}^{45}$

$\alpha_{\text{NHF}} 14.45 \text{ au}^{46,47}$

$\beta_{\text{NHF}} 31.32 \text{ au}^{46,47}$

Per les polaritzabilitats, el fet d'utilitzar funcions de base flotant no fa que el seu valor s'incrementi, per tant no s'acosta al valor calculat per Hartree-Fock numèric. Tot i això, el punt més important a observar és que els valor obtinguts en bases 3-21G i DZ s'acosten al valors de la base DZP, per tant es pot dir que la flotació introdueix polarització. La tendència de la base DZP és disminuir els valors obtinguts en una base DZ i augmentar els obtinguts amb una 3-21G, i.e. esta sobreestimades i subestimades, respectivament, respecte els valors de DZP. Aquests resultats ens indiquen que les funcions de base flotant actuen com a funcions de polarització. La raó per la qual els valors en la base 3-21G flotant discrepen es pot trobar en l'esquema de flotació, el qual deixa en un mateix centre les funcions *sp*. Aquest esquema introdueix menys llibertat que no pas l'esquema aplicat en la base DZ, a on les funcions de valència *s* i *p* es poden moure independentment. La raó per la qual  $\alpha$  decreix quan s'utilitzen funcions de base flotant respecte al seu valor en base fixa, es deu a que hi ha una resposta més gran al camp elèctric aplicat que les funcions flotants són utilitzades, comportant energies més baixes, i per tant una disminució de la curvatura de la corba que representa l'energia en funció del camp.

Aquests resultats difereixen en part dels publicats per Helgaker<sup>5</sup> *et al.*, a on s'observava un increment de  $\alpha$  quan s'utilitzaven funcions de base flotant. Els esquemes de flotació que ells proposaven són bastant diferents, ja que assignaven una funció per centre, cosa que en el nostre cas es va veure que era impossible de portar a terme, ja que les funcions es desplaçaven de forma totalment errònia.

Molt més interessant pot ser l'anàlisi de les altres contribucions a les propietats elèctriques. La contribució de relaxació nuclear a la polaritzabilitat decreix, ja que la reoptimització de la geometria és menys important quan s'utilitzen funcions de base flotant que no pas quan s'utilitzen funcions de base fixa. Molt semblant als resultats obtinguts pel moment dipolar, la contribució vibracional a la polaritzabilitat és molt semblant a la obtinguda en càlculs on s'utilitzen funcions de base fixes. Pel que fa a les hiperpolaritzabilitats,  $\beta^{\text{el}}$  té un

comportament semblant a la polaritzabilitat: quan es permet flotar, el valor obtingut en les bases 3-21G i DZ tendeixen cap al mateix valor (21.4 ua), el qual no està molt lluny del valor obtingut en DZP i funcions fixes (24.39 ua). Aquest valor difereix del calculat per Hartree-Fock numèric, però com que les funcions de base flotant tenen un comportament com a funcions de polarització, els valors que s'obtinguin han d'estar més propers als DZP que als numèrics per Hartree-Fock. Les contribucions vibracionals i de relaxació nuclear decreixen quan es deixa flotar la base. Pel que fa a les diferents contribucions de  $\alpha$ , els resultats que s'ha obtingut utilitzant funcions de base flotant estan bastant d'acord amb els calculats per Luis *et al.*<sup>48</sup> utilitzant bases molt més grans, com 6-311+G(3df).

En la Taula X, es reporten els valors calculats de l'efecte Stark de freqüències i l'efecte Stark d'intensitats, en funcions de base fixes i en funcions flotants. Mentre que el valor de  $\delta_{vE}$  en base DZ i DZP estan d'acord amb els valors experimentals, el resultat predit en 3-21G són massa petits. Els càlculs en funcions flotants milloren els resultats acostant-los als experimentals, mentre que alhora als acostava al de DZP. Aquesta tendència també es pot observar en els valors teòric obtinguts de  $\delta_{SE}$ . Tots els valors estan totalment d'acord amb els observats experimentalment i els trobats per càlculs anteriors en funcions de base fixes.<sup>48</sup>

**Taula X - (a) Efecte Stark de freqüències ( $\delta_{vE}$ ) pel CO calculat en diferents bases (en  $10^7 \text{ cm}^{-1}/V \text{ cm}^{-1}$ ). El valor experimental<sup>26</sup> és  $(5,09 \pm 1.00) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}/V \text{ cm}^{-1}$ . (b) Efecte Stark d'intensitats ( $\delta_{SE}$ ) pel CO calculat en diferents bases (in  $10^9 \text{ cm}/V$ ). El valor experimental<sup>26</sup> és  $(-5.5 \pm 5.8) \times 10^{-9} \text{ cm}/V$ . Els valors en cursiva corresponen als càlculs en funcions de base flotant.**

	$\delta_{vE}$	$\delta_{SE}$
3-21G	3.75	-5.12
	3.89	-4.63
DZ	5.47	-4.63
	5.43	-4.38
DZP	4.98	-4.60
	5.11	-4.13

## CONCLUSIONS

S'ha demostrat que el fet de treballar en funcions de base flotant no resulta ser un mètode tan car com es pensava a priori. Una optimització de geometria utilitzant funcions de base flotant necessita menys del doble del cost que un càlcul de funcions de base fixa. Els moments dipolars pels dos casos estudiats, molècula de  $H_2O$  i de  $CO$ , es milloren de forma que s'acosten al calculat per Hartree-Fock numèric, encara que aquest tipus de funcions no poden reproduir el valor experimental ni el canvi de signe pel cas de Hartree-Fock. Les funcions de base flotant es comporten com a funcions de polarització, tal com es pot veure amb els moment dipolars, les polaritzabilitats i les hiperpolaritzabilitats de 1er ordre, a on tots els valors tendeixen als obtinguts per DZP. Un fet similar es pot veure en el càlcul de l'efecte Stark de freqüència i de intensitat.

## AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat finançat per la DGICYT espanyola PB92-0333. S. Simon agraeix a la Direcció general de Universitats de la Generalitat de Catalunya per finançament econòmic.

## REFERÈNCIES

1. H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Vienna, 1937 p. 285;
2. R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
3. P. Pulay, in *Applications of Electronic Structure Theory*, H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977.
4. K. Hirao, *Can. J. Chem.* **70**, 443 (1992).
5. T. Helgaker, and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
6. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Lowdon and Pullman, Academic Press, New York, 1964.
7. A.A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707.
8. A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* **34**, 731 (1977).
9. A.J. Sadlej, *Theoret. Chim. Acta*, **47**, 205 (1978).
10. J. Gerratt, and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968).
11. J. Gerratt, and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1730 (1968).
12. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 345 (1973).
13. H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7528 (1978).
14. R. Moccia, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 8 (1967).
15. H. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **62**, 95 (1979).
16. H. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 353 (1980).
17. H. Huber, *Theor. Chim. Acta*, **55**, 117 (1980).
18. H. Huber, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **76**, 277 (1981).
19. A.C. Hurley, *J. Comput. Chem.*, **9**, 75 (1988).
20. F. Mohammadi Khalesifard and A.H. Pakiari, *J. Mol. Struct. Theochem*, **236**, 85, (1991).
21. A.H. Pakiari, F. Mohammadi Khalesifard, *J. Mol. Struct. Theochem*, **288**, 29, (1993).
22. K. Hirao, and K. Mogi, *J. Comput. Chem.*, **13**, 457 (1992).
23. C.L. Darling, and H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5855 (1994).
24. A.H. Pakiari, *J. Mol. Struct. Theochem*, **331**, 155, (1995).



25. D.K. Lambert, and R.G. Tobin, *Surf.Sci.*, **232**, 149 (1990).
26. D.K. Lambert, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6237 (1991).
27. J.S. Luo, R.G. Tobin, D.K. Lambert, G.B. Fisher, and C.L. DiMaggio, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1347 (1993).
28. J.S. Luo, R.G. Tobin, and D.K. Lambert, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 445 (1993).
29. J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, and J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225 (1979).
30. P. Császár, and P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, **114**, 31 (1984).
31. H. Sellers, *J. Comput. Chem.*, **31** (1993).
32. J.S. Binkley, J.A. Pople, and W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 939 (1980).
33. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
34. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **12**, 1293 (1965).
35. S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3963 (1986).
36. S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1540 (1988).
37. Gaussian 92, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, R. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
38. J. Martí, A. Lledós, J. Bertrán and M. Duran, *J. Comput. Chem.*, **13**, 821 (1992).
39. J. Martí, J.L. Andrés, J. Bertrán and M. Duran, *Molec. Phys.*, **80** 625 (1993).
40. J.L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran and J. Martí, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2803 (1994).
41. J.L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran and J. Martí, *Int. J. Quantum Chem.*, **52**, 9 (1994).
42. L. Adamowicz and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4988 (1986).
43. H.J. Werner, W. Meyer, *Molec. Phys.*, **31**, 335 (1976).
44. J.S. Muentzer, *J. Mole. Spectrosc.*, **55**, 490 (1975).

45. E.A. Mason and E.W. McDaniel, *Transport Properties of ions in Gases*, Wiley-Interscience, New York, 1988.
46. D. Sundholm, P. Pyykkö and L. Laaksonen, *Mol. Phys.*, **56**, 1411 (1985).
47. L. Laaksonen, P. Pyykkö and D. Sundholm, *Comput. Phys. Reports*, **4**, 313 (1986).
48. J.M. Luís, J. Martí, M. Duran and J.L. Andrés, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7573 (1995).

### **3.1.3 ANÀLISI DELS CANVIS EN LES DENSITATS ELECTRÒNIQUES DEGUDES A LA FLOTACIÓ DE LA BASE I A L'APLICACIÓ D'UN CAMP ELÈCTRIC MITJANÇANT MESURES DE SEMBLANÇA MOLECULAR QUÀNTICA.**

*J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997).

---

#### **RESUM**

Les mesures de semblança molecular quàntica (MSMQ) s'utilitzaran per estudiar la resposta de la densitat electrònica de diferents molècules quan s'aplica un camp elèctric estàtic i uniforme. De la mateixa forma, MSMQ s'utilitzaran per analitzar els canvis en la densitat electrònica quan es porta a terme un procés de flotació en la base. Els resultats obtinguts ens mostren una interrelació entre el procés de flotació, la geometria òptima i la presència d'una camp elèctric. Es discutiran alguns casos a on es troba el principi de Le Chatelier quàntic, i es portarà a terme un estudi de com canvia les propietats del punt crític d'enllaç, les mesures d'autosemblances i les diferències de densitats.

---

## INTRODUCCIÓ

La teoria de l'estructura molecular proposada per Bader i col·laboradors<sup>1,2</sup> utilitza les propietats topològiques de la densitat electrònica per a definir certes propietats dels àtoms en les molècules. La densitat de càrrega,  $\rho(\mathbf{r})$ , és una quantitat física la qual té un valor finit a cada punt de l'espai. Les seves propietats topològiques estan caracteritzades pel nombre i tipus de punt crítics. Aquest punt satisfà la condició  $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$ , a on la primera derivada de  $\rho(\mathbf{r})$  s'anul·la i determina la posició d'extrem de la densitat de càrrega, anomenats màxim, mínim o punt de sella.

La interacció enllaçant entre dos àtoms comporta la formació d'un punt crític en la superfície de densitat de càrrega. El punt crític que trobem en el camí d'enllaç (camí entre àtoms enllaçats al llarg del qual la densitat de càrrega és màxima respecte a un desplaçament lateral) s'anomenen punt crítics d'enllaç,  $r_c$ .

La densitat electrònica, sobre la qual està basada aquesta teoria, es defineix de forma única per a qualsevol sistema de N electrons en termes de funció d'ona. Aquesta densitat electrònica canvia quan el sistema és pertorbat, quan s'hi aplica un camp elèctric exterior. Aquest canvi (relaxació del núvol electrònic) està més ben descrit quan s'utilitzen funcions d'ona flotants.<sup>3-5</sup> Aquestes funcions de base es caracteritzen per no tenir el seu centre sobre els àtoms, i a més per què la seva posició és optimitzada. Una de les seves propietats principals és el fet que es comporten com a funcions de polarització. A més permeten una millor determinació de les propietats elèctriques quan s'utilitzen mètodes *ab initio*.<sup>6</sup>

L'avaluació de les propietats electròniques comporta moltes vegades l'aplicació d'un camp elèctric uniforme. Això ens permet entendre la importància de la relació entre el procés de flotació, la intensitat dels camp elèctric aplicat i les propietats topològiques. El propòsit del següent estudi és analitzar la resposta

de la densitat electrònica  $\rho(\mathbf{r})$  en el procés de flotació de la base i quan s'aplica un camp elèctric, utilitzant tècniques de semblança molecular quàntica. En particular, aquest treball investiga la dependència de la posició del punt crític d'enllaç, així com els canvis en  $\rho(\mathbf{r})$  i  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  quan es pertorba el sistema amb l'aplicació d'un camp elèctric i es flota la base. Un altre dels propòsits d'aquest capítol és observar els canvis en l'autosemblança quan s'aplica un camp o es flota la base. En aquest estudi tractarem els sistemes HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>, encara que en especial treballarem amb la molècula de HF, ja que el comportament de la seva densitat electrònica és fàcilment analitzable i per tant ens permetrà entrar més en l'anàlisi.

## METODOLOGIA

En aquest capítol s'utilitzen les mesures de semblança quàntica, les quals són una forma òptima d'observar els canvis en les densitats electròniques (o diferències de densitats entre molècules). En els últims anys, s'ha demostrat que les mesures de semblança molecular quàntica (MSMQ) són una tècnica molt eficient per a comparar dues densitats monoelectròniques diferents.<sup>7,8</sup> Dues molècules, A i B, les quals vénen descrites per les densitats monoelectròniques  $\rho_A(\mathbf{r})$  i  $\rho_B(\mathbf{r})$ , respectivament, es poden comparar utilitzant les mesures de semblança molecular quàntica les quals vénen definides per la següent integral

$$Z_{AB}(\Phi) = \int \rho_A(\mathbf{r}_1) \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1)$$

a on  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  és un operador definit positiu el qual depèn de les coordenades electròniques.<sup>9,11</sup> Quan aquest operador és igual a una funció delta de Dirac  $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , el que tenim són semblances de tipus solapament. De la mateixa manera, si substituïm  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  per  $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^{-1}$  obtenim l'expressió per a calcular semblances de tipus Coulomb.

L'autosemblança molecular quàntica és una mesura particular de cada molècula,  $Z_{AA}$ , i es pot obtenir de la diagonal de la matriu de semblança. Des de

un punt de vista mecanoquàntic, les mesures d'autosemblança de tipus solapament es poden considerar com el valor esperat de l'operador densitat, és a dir com un observable; a més, també es pot considerar com un indicador de la concentració de càrrega. De la mateixa forma, les mesures d'autosemblança tipus Coulomb són el valor esperat del corresponent terme electrònic del potencial electrostàtic molecular, i es pot considerar com un indicador de la quantitat de repulsió entre parells electrònics.

A partir de la matriu d'elements de l'òptima (màxima respecte una orientació mútua) semblança  $Z_{AB}$  es poden definir diferents índexs. Dos d'aquests índexs, considerats dos clàssics, són l'índex de Carbó  $I_{AB}$ ,<sup>7,8</sup> i la distància euclídea  $D_{AB}$ .<sup>7,8</sup> El primer representa el cosinus generalitzat entre els vectors  $\rho_A$  i  $\rho_B$ , i ve definit com

$$I_{AB} = \frac{Z_{AB}}{\sqrt{Z_{AA}Z_{BB}}} \quad (2)$$

i la distància euclídea es defineix com

$$D_{AB} = \sqrt{Z_{AA} + Z_{BB} - 2Z_{AB}} \quad (3)$$

Tots els càlculs es varen portar a terme utilitzant la sèrie de programes GAUSSIAN 92<sup>14</sup>, a nivell Hartree-Fock. Les funcions flotants es varen calcular utilitzant àtoms fantasmes (àtoms de càrrega zero) com a centre de les funcions. Els diferents esquemes de flotació que s'han tingut en compte ja estan descrits al llarg del text. En tots els càlculs s'ha utilitzat la base DZ de Huzinaga-Dunning.<sup>13</sup> Per tal de portar a terme els càlculs de semblances moleculars quàntica tipus solapament i Coulomb es va utilitzar el programa MESSEM<sup>15</sup>, a partir de les densitats calculades en el GAUSSIA92. Les propietats topològiques de Bader es varen determinar amb la sèrie de programes desenvolupats en el nostre laboratori, ELECTRA.<sup>16</sup>

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquesta secció està organitzada de la següent forma: Primer s'examina el canvi d'algunes propietats del punt crític d'enllaç ( $r_c$ ) en la molècula de HF i en altres hidrurs quan s'hi aplica un camp elèctric uniforme; segon, es porta a terme una anàlisi utilitzant mesures d'autosemblança molecular quàntica per a una sèrie de molècules; i tercer, s'analitzen mapes de diferència de densitat quan diferents pertorbacions són aplicades sobre la molècula de HF.

### ANÀLISI DELS PUNT CRÍTIC D'ENLLAÇ DEL HF I ALTRES HIDRURS

Per tal de trobar la dependència del punt crític d'enllaç i el camp elèctric, es varen portar a terme una sèrie de càlculs puntuals d'energia (sense reoptimització de la geometria) sobre diferents hidrurs pertorbats per un camp elèctric de diferent intensitat, en direcció paral·lela a l'enllaç A-H.

**Taula I** – Posició del punt crític d'enllaç ( $r_c$ ) del fluorur d'hidrogen a diferent intensitats de camp, i les derivades de la posició del punt crític d'enllaç respecte la intensitat del camp elèctric (ua). Funcions fixes [HF(G)], només optimització de funcions [HF(F)] i optimització de funcions i geometria [HF(FG)].

Intensitat del camp	HF(G)	HF(F)	HF(FG)
-0.04	0.3719	0.3861	0.3825
-0.03	0.3647	0.3789	0.3755
-0.02	0.3575	0.3718	0.3685
-0.01	0.3503	0.3648	0.3616
0.00	0.3431	0.3577	0.3547
0.01	0.3360	0.3508	0.3479
0.02	0.3288	0.3438	0.3410
0.03	0.3216	0.3369	0.3342
0.04	0.3145	0.3299	0.3273
$d(r_c)/dF$	-0.7177	-0.7013	-0.6890

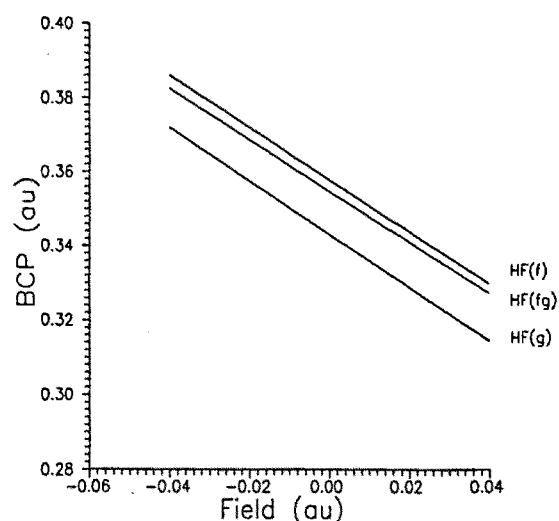
Les **Taules I i II** recullen la posició del punt crític d'enllaç ( $r_c$ ), els valors de la densitat electrònica  $\rho(r_c)$  i la seva laplaciana  $[\nabla^2\rho(r_c)]$  per a la molècula de

fluorur d'hidrogen. S'han considerat tres situacions diferents de flotació: primer, una base fixa [HF(G)], segon, funcions flotants sobre una geometria optimitzada amb funcions sense flotar [HF(F)], i finalment, una optimització simultània de la posició dels nuclis (i.e., geometria) i de la posició de les funcions (i.e. flotació) [HF(FG)]. Les distàncies d'enllaç optimitzades són de 0.9196 Å (per a F i G) i 0.9146 Å (per a FG), les quals es poden comparar al valor experimental de 0.917 Å.<sup>17</sup>

**Taula II** – Densitat electrònica ( $\rho(r_c)$ ) i la seva laplaciana ( $\nabla^2(r_c)$ ) per a la molècula de fluorur d'hidrogen a diferents intensitat de camp elèctric (en ua). Funcions fixes [HF(G)], només optimització de funcions [HF(F)] i optimització de funcions i geometria [HF(FG)].

Intensitat de camp	HF(G)		HF(F)		HF(FG)	
	$\rho(r_c)$	$\nabla^2(r_c)$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2(r_c)$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2(r_c)$
-0.04	0.3623	-1.6574	0.3618	-1.5956	0.3672	-1.6324
-0.03	0.3597	-1.6886	0.3594	-1.6197	0.3649	-1.6583
-0.02	0.3568	-1.7223	0.3568	-1.6452	0.3623	-1.6857
-0.01	0.3537	-1.7592	0.3540	-1.6726	0.3594	-1.7152
0.0	0.3503	-1.8001	0.3510	-1.7025	0.3564	-1.7476
0.01	0.3468	-1.8453	0.3477	-1.7356	0.3532	-1.7832
0.02	0.3431	-1.8959	0.3444	-1.7724	0.3498	-1.8228
0.03	0.3392	-1.9522	0.3408	-1.8135	0.3462	-1.8669
0.04	0.3351	-2.0151	0.3371	-1.8596	0.3425	-1.9160

Quan s'aplica un camp elèctric, i no es deixa que la geometria s'optimitzi, la posició del punt crític d'enllaç ( $r_c$ ) té un comportament lineal, tal com es pot observar a la **Figura 1**. Els resultats de funcions fixes i els de funcions flotants tenen més o menys la mateixa pendent, l'únic canvi es troba en la posició del punt crític d'enllaç quan no s'aplica camp elèctric. En la **Figura 2** es representa la relació que hi ha entre la densitat de

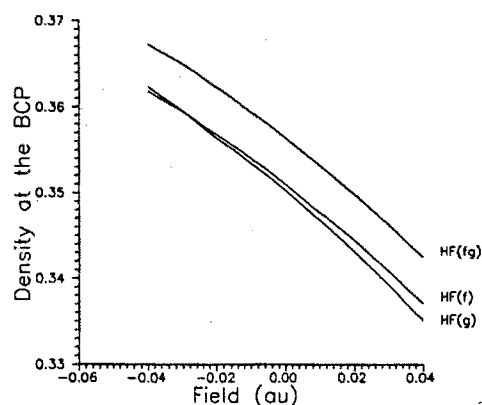


**Figura 1.** Posició del punt crític d'enllaç (u.a.) vs intensitat de camp elèctric (u.a.).

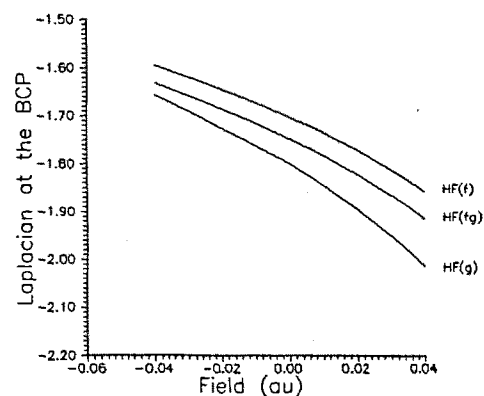


càrrega en el punt crític d'enllaç i l'intensitat del camp, mentre que a la **Figura 3** trobem els valors de la laplaciana en el punt crític d'enllaç en front de la intensitat dels camps elèctrics aplicat.

Aquestes figures ens mostren que la densitat en el punt crític d'enllaç i la seva laplaciana  $[\rho(r_c), \nabla^2\rho(r_c)]$  tenen un comportament oposat quan s'apliquen camps elèctrics: Mentre que la densitat de càrrega decreix degut que també decreix la posició del punt crític d'enllaç,  $(r_c)$  (i.e. s'acosta a l'àtom de H), la laplaciana esdevé més negativa, la qual cosa significa que hi ha un increment en la concentració de càrrega.



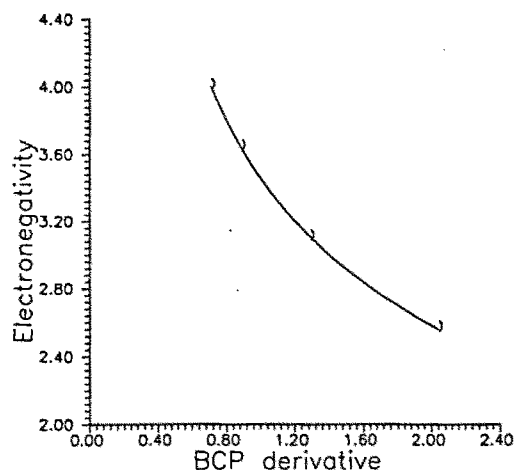
**Figura 2.** Densitat de càrrega (ua) al punt crític d'enllaç vs intensitat del camp elèctric (ua).



**Figura 3.** Laplaciana (ua) vs intensitat de camp elèctric (ua).

Si es comparen el cas de funcions fixes (*G*), el de només flotació (*F*) i el de optimització simultània de funcions i geometria (*FG*), hom pot observar un exemple del principi de Le Chatelier quàntic.<sup>18</sup> Quan les funcions són lliures de moure's independentment del nucli,  $r_c$ ,  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$ , i  $d(r_c)/dF$  canvien en una certa direcció, mentre que quan es reoptimitza la geometria utilitzant funcions flotants, el valor canvia just en la direcció oposada, i es reajusten de forma que compleixen en principi de Le Chatelier quàntic.

En la Taula III es troben les derivades parcials de la posició del punt crític d'enllaç respecte la intensitat de camp elèctric (pendent del la línia recta), electronegativitats, distàncies d'enllaç, distàncies entre el punt crític d'enllaç i l'àtom d'hidrogen, i la densitat electrònica en aquest punt per a diferents hidrurs. La **Figura 4** representa l'electronegativitat  $\chi_A$  de l'àtom



**Figura 4.** Derivada del punt crític d'enllaç (ua) vs intensitat de camp elèctric (ua).

pesat en front de la derivada parcial de la posició del punt crític d'enllaç respecte la intensitat de camp elèctric ( $d(r_c)/dF$ ). A partir d'aquesta gràfic es pot trobar una relació logarítmica molt interessant entre les dues variables,

$$\frac{dr_c}{dF} = 18.708(\chi_A^{-2.36}) \quad (4)$$

**Taula III** - Derivades de la posició del punt crític d'enllaç de HA respecte la intensitat de camp elèctric (ua), electronegativitats ( $\chi_A$ ), distàncies d'enllaç  $r_{AH}$  (Å), distància del punt crític d'enllaç respecte l'àtom de hidrogen  $r_H$  (Å) i densitat de càrrega en el punt crític d'enllaç ( $\rho(r_c)$ ) in ua.

	$d(r_c)/dF$	$\chi_A$	$r_{AH}$	$r_H$	$\rho(r_c)$
-F	-0.718	4.0	0.9196	0.181	0.3503
-OH	-0.892	3.64	0.9513	0.211	0.3482
-NH <sub>2</sub>	-1.290	3.10	0.9944	0.262	0.3257
-Cl	-1.922	3.05	1.2952	0.402	0.2027
-CH <sub>3</sub>	-2.040	2.56	1.0834	0.418	0.2581

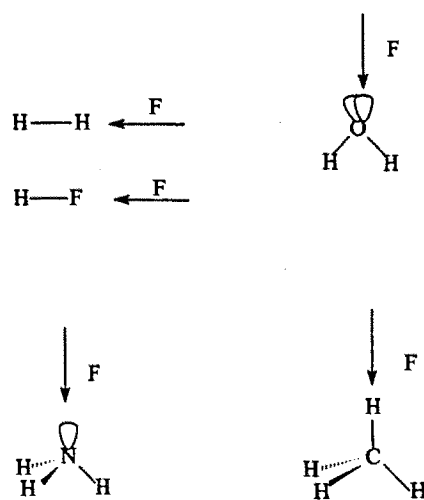
A partir dels resultat de la **Taula III**, es pot observar com la derivada de la posició del punt crític d'enllaç respecte el camp elèctric augmenta amb l'electronegativitat de l'àtom pesat i amb una disminució de la densitat de càrrega ( $\rho(r_c)$ ). Aquest fet es deu a la disminució de la concentració de càrrega en el punt crític d'enllaç, per tant  $r_c$  té més llibertat per moure's. Boyds *et al.*<sup>19</sup> ja

varen observar que  $\rho(r_c)$  creixia monòtonament amb el nombre atòmic dintre a cada període de la taula periòdica . Per tant, ja es pot entendre el fet de que  $d(r_c)/dF$  decreixi al llarg del període. A més, la distància del punt crític d'enllaç a l'àtom d'hidrogen ( $r_H$ ) decreix quan l'electronegativitat de l'àtom A augmenta degut a la tendència del núvol electrònic de migrar cap a A, per tant  $r_H$  esdevé més petit.

### MSMQ PER MOLÈCULES PETITES

En aquesta part del capítol, es procedirà a una anàlisi més global de la modificació de  $\rho(r_c)$  causada per l'aplicació d'un camp elèctric extern.

En la **Taula IV** es presenten les mesures exactes (i.e. densitats Hartree-Fock no fitades com a una sèrie de funcions auxiliars) d'autosemblances tipus solapament i tipus Coulomb per a la molècula d'hidrogen i una sèrie de hidrurs isoelectrònics (de 10 electrons), tot utilitzant una base DZ. Per aquests sistemes s'han considerat tres situacions diferents: *G* per càlculs utilitzant funcions fixes; *F* per funcions flotants (nuclis fixes en l'espai) a partir de la geometria optimitzada en el cas anterior; i finalment, *FG* per optimitzacions de funcions i nuclis conjuntament. Cadascun d'aquests casos ha estat calculat pertorbant la molècula amb un camp elèctric d'intensitat 0.04 ua en la direcció que es mostra en la **Figura 5**.



**Figura 7.** Direccions dels camp elèctric en les diferents molècules estudiades.

**Taula IV** – Autosemblances moleculars quàntiques *ab initio* Hartree-Fock exactes tipus solapament i tipus Coulomb (en cursiva) per a diferents molècules calculades utilitzant una base DZ (en ua).

	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
G	0.171	31.888	52.515	81.401	119.934
	<i>2.636</i>	<i>65.406</i>	<i>78.578</i>	<i>93.592</i>	<i>111.560</i>
F	0.175	31.877	52.493	81.372	119.911
	<i>2.661</i>	<i>65.466</i>	<i>78.628</i>	<i>93.647</i>	<i>111.612</i>
FG	0.171	31.876	52.509	81.379	119.915
	<i>2.636</i>	<i>65.462</i>	<i>78.600</i>	<i>93.692</i>	<i>111.655</i>
G4	0.168	31.883	52.547	81.342	119.866
	<i>2.621</i>	<i>65.279</i>	<i>78.315</i>	<i>93.711</i>	<i>111.641</i>
F4	0.174	31.880	52.471	81.306	119.857
	<i>2.656</i>	<i>65.421</i>	<i>78.681</i>	<i>93.821</i>	<i>111.802</i>
FG4	0.173	31.871	52.531	81.327	119.849
	<i>2.646</i>	<i>65.335</i>	<i>78.397</i>	<i>93.741</i>	<i>111.731</i>

La **Taula IV** es pot analitzar de diferent formes. Primer de tot, el valor de l'autosemblança ( $Z_{AA}$ ) tipus solapament o tipus Coulomb és més petit pel H<sub>2</sub> que per les altres molècules ja que tenen diferent nombre d'electrons. A més, es pot observar un increment dels valors de  $Z_{AA}$  al llarg dels hidrurs de la primera fila degut a un increment de la concentració de càrrega electrònica al voltant del nucli.<sup>20</sup>

Tot i que la tendència que segueixen els dos valors de  $Z_{AA}$  per a cada molècula és la mateixa, hi ha diferència entre els valors per la molècula de HF i la de CH<sub>4</sub> depenent del tipus d'operador que s'utilitzi: de fet, per la molècula de HF la  $Z_{AA}$  tipus solapament i tipus Coulomb són bastant semblants, mentre que per la de CH<sub>4</sub> aquests dos valor difereixen bastant. La raó per la qual es té aquesta diferència es troba en el tipus de mesura que és cadascuna de les  $Z_{AA}$ : les MSMQ tipus solapament mesuren la quantitat de concentració de càrrega, mentre que les MSMQ tipus Coulomb mesuren la quantitat de repulsió electró-electró. Aquesta tendència ja es va observar en un treball previ portat a terme en el nostre grup, a on es varen estudiar hidrurs del primer i segon període i altres molècules.<sup>20</sup> En aquest treball es varen calcular els valors de

$Z_{AA}$  pel Ne (170.127  $Z_{AA}$  tipus solapament i 132.172  $Z_{AA}$  tipus Coulomb), els quals són totalment consistents amb els valors trobats en el nostre treball.

A conseqüència del diferent comportament que ofereixen les dues MSMQ, la de tipus solapament i la de tipus Coulomb, fa que els efectes d'una pertorbació com pot ser un camp elèctric, el qual polaritza el núvol electrònic, o un procés de flotar la base, es notin molt més quan es fan mesures d'autosemblances tipus Coulomb. Anem a considerar les mesures no pertorbades per un camp elèctric. A excepció del  $H_2$ , en les mesures basades en  $Z_{AA}$  tipus solapament, es pot observar que una flotació de la base ( $F$ ) després d'una optimització de la geometria a base fixa ( $G$ ) fa disminuir el valor de  $Z_{AA}$ , ja que el núvol electrònic esdevé més difús, i.e. la càrrega electrònica esdevé més dispersa. Ara que una reoptimització de la geometria utilitzant funcions flotants ( $FG$ ) comporta una disminució del valor de l'autosemblança, per tal d'acostar-se al valor original  $G$  (sense flotar). En resum, apareixen unes noves forces en el nucli que tendeixen a moure'ls i per tant concentrar la càrrega un altre cop.

Pel que fa a les mesures de  $Z_{AA}$  tipus Coulomb, aquestes segueixen un camí oposat: Augmenta amb la flotació de la base ( $F$ ), i disminueix o es manté constant quan es reoptimitza la geometria utilitzant funcions flotants ( $FG$ ). Aquesta tendència contrària a les mesures tipus solapament es pot explicar pel fet de que una flotació de la base fa que hi hagi més repulsió entre parells electrònics lliures dels àtoms pesats.

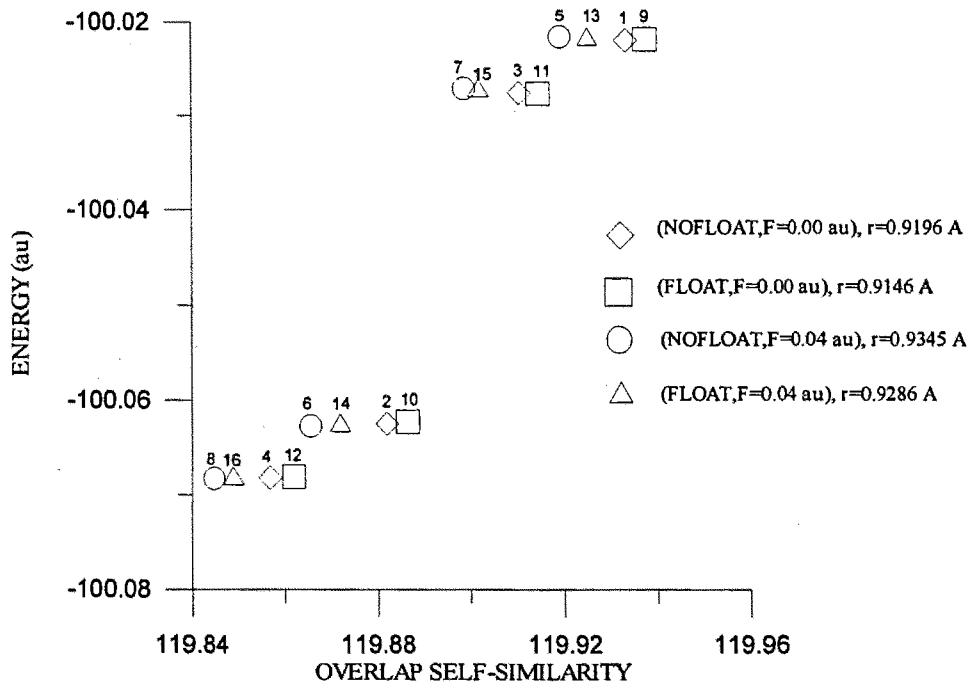
Les tendències que s'observen al llarg de la sèrie  $G-F-GF$  es mantenen quan s'aplica un camp elèctric uniforme ( $G4$ ,  $F4$  i  $GF4$  en la Taula IV), encara que la variació de  $Z_{AA}$  és bastant més gran degut a una concentració de càrrega (o repulsió de càrrega) més gran causada pel camp sobre totes les molècules. Una de les coses que hem de notar és el diferent comportament de  $Z_{AA}$  quan s'aplica un camp elèctric: Per mesures de  $Z_{AA}$  tipus solapament, l'aplicació d'un camp elèctric ( $G4$ ) sempre comporta una disminució dels valors de MSMQ, excepte pel  $NH_3$ . Pel contrari, per les mesures MSMQ, el camp fa augmentar

el valor de  $Z_{AA}$  per l' $H_2O$  i pel  $HF$ , mentre que decreix per  $H_2$ ,  $CH_4$  i  $NH_3$ . La raó d'aquest possible comportament erroni es pot explicar mirant a dos possible efectes oposats. Passem a comparar la molècula de  $H_2O$  amb la de  $NH_3$ . Pel primer sistema, quan s'aplica un camp elèctric al llarg de l'eix de simetria hi ha una dispersió del núvol electrònic, la qual fa que compensi la possible concentració de càrrega al voltant del nucli. Alhora, la repulsió total augmenta degut a que la repulsió entre els dos parells lliures de l'oxigen és més gran quan apliquem un camp elèctric. Per la segona molècula,  $NH_3$ , el segons dels efectes anterior va al revés, al aplicar un camp la repulsió disminueix ja que els electrons en l'enllaç N-H estan més separats en l'espai; pel contrari, la dispersió de la càrrega està bastant lluny de compensar l'increment de la concentració de càrrega dels electrons interns de l'àtom de N. Per tant, ara ja es pot explicar la diferència entre les dues molècules anterior.

Un estudi més intens sobre l'efecte de la flotació i l'aplicació del camp elèctric en els valors d'autosemblances  $Z_{AA}$  es pot fer a partir de les **Figures 6 i 7**, a on es representen els valors de  $Z_{AA}$  per la molècula de  $HF$  (calculats amb una base DZ). Per aquesta molècula s'han considerat quatre geometries diferents (mínims en quatre superfícies de potencial diferents), depenent de (a) permetre o no la flotació de les funcions, i (b) aplicar o no un camp elèctric. Per cada una de les quatre geometries (distàncies d'enllaç), el camp elèctric i la flotació s'han tingut en compte o no, per tant s'ha portat a terme 16 càlculs d'energia. En les **Figures 6 i 7** es troben representades les energies en front de les mesures d'autosemblança tipus solapament i Coulomb respectivament. Cada un dels càlculs d'energia està tabulat i caracteritzat a la **Taula V**, en la qual també s'hi troben representats els moment dipolars.

Comparant les **Figures 5 i 6** es pot veure com les autosemblances tipus solapament i Coulomb segueixen la tendència ja descrita a la **Taula IV**: es comporten de forma oposada. Per cada distància d'enllaç hi ha quatre situacions diferents, és a dir, quatre energies diferents, essent la més baixa la que correspon a l'aplicació d'un camp elèctric i al màxim de llibertat (i.e,

optimització de posició de nuclis i funcions alhora). Tot i això, mentre que el valor de  $Z_{AA}$  tipus solapament disminueix amb l'energia, la  $Z_{AA}$  tipus Coulomb augmenta quan l'energia disminueix, totalment d'acord amb el que ja s'havia observat en la **Taula IV**.



**Figura 6.** Energia Total en ua vs autosemblança tipus repulsió.

Observant les energies, es pot veure clarament que l'efecte d'aplicar un camp elèctric (depenent de la seva intensitat, la qual és molt forta en aquest cas) és molt més important que no pas l'efecte de flotar la base. Per tant, la sèrie {1,5,9,13} es bastant propera a la sèrie {3,7,11,15}, ja que tant sols difereixen en la flotació de la base. De la mateixa forma difereixen (flotació de la base) les altre dos sèries més baixes en energia tot i que s'hi aplica un camp elèctric d'intensitat 0.04 ua.

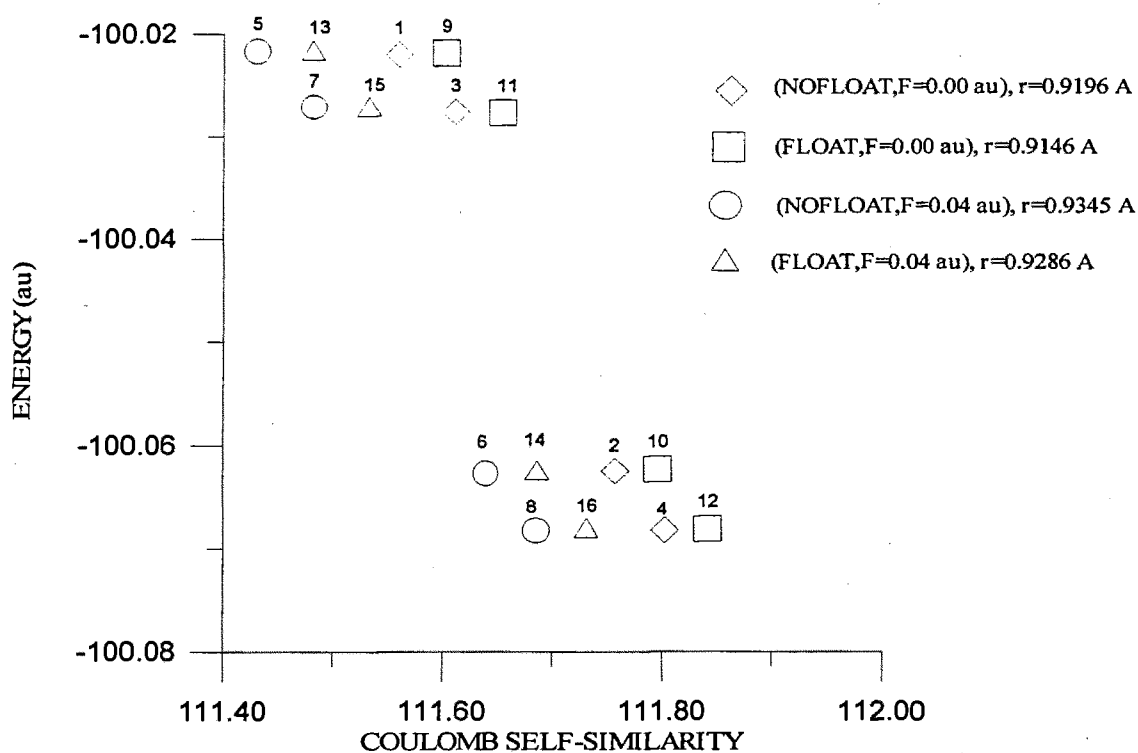


Figura 7. Energia Total en vs autosemblança tipus Coulomb.

Es bastant interessant analitzar l'ordre de les sèries en cadascun dels casos (flotació, camp): sempre segueixen el mateix ordre. Per tal de fer-ho tot més clar, ens concentrem en la primera sèrie la qual correspon al cas de no flotació i camp zero: Els punts 5,13,1 i 9 corresponen, respectivament, a geometries optimitzades utilitzant quatre esquemes diferents, tal com es mostra a la **Figura 6** i **7**, i a la **Taula V**. Aquestes quatre geometries tenen quatre distàncies d'enllaç diferents, tal com es pot veure a la **Taula V**. La relació entre les distàncies interatòmiques i la  $Z_{AA}$  tipus solapament es pot veure fàcilment: Quan més llarga és la distància d'enllaç, més baixa és la mesura  $Z_{AA}$  tipus solapament, ja que la càrrega electrònica està més dispersa. La mateixa tendència es pot observar en les mesures de  $Z_{AA}$  tipus Coulomb: quan més llarga és la distància d'enllaç menys repulsió entre densitats de càrrega. El canvi en la distància d'enllaç explica el perquè dels canvis en les mesures de l'autosemblança tipus solapament i Coulomb per a la molècula de HF i altres.



**Taula V** – Distàncies d'enllaç (Å), energia total (ua), autosemblança molecular quàntica tipus solapament i tipus Coulomb i moments dipolars de la molècula de HF per a diferents casos de flotació i intensitats de camps elèctrics.

	r	Flot,Camp	E	Z <sub>AA</sub>	Z <sub>AA</sub> (r <sup>-1</sup> )	μ
1	0.9196 <sup>a</sup>	No,No	-100.021979	119.934	111.560	-0.9374
2		No,Sí	-100.062527	119.882	111.757	-1.0858
3		Sí,No	-100.027628	119.911	111.612	-0.9412
4		Sí, Sí	-100.068243	119.857	111.802	-1.0856
5	0.9345 <sup>b</sup>	No,No	-100.021733	119.920	111.430	-0.9461
6		No,Sí	-100.062765	119.866	111.641	-1.1012
7		Sí,No	-100.027209	119.899	111.483	-0.9495
8		Sí, Sí	-100.068294	119.845	111.687	-1.1005
9	0.9146 <sup>c</sup>	No,No	-100.021950	119.938	111.603	-0.9346
10		No,Sí	-100.062338	119.887	111.796	-1.0808
11		Sí,No	-100.027657	119.915	111.655	-0.9384
12		Sí, Sí	-100.068117	119.862	111.842	-1.0807
13	0.9286 <sup>d</sup>	No,No	-100.021889	119.925	111.482	-0.9427
14		No,Sí	-100.062728	119.872	111.687	-1.0950
15		Sí,No	-100.027434	119.902	111.533	-0.9462
16		Sí, Sí	-100.068332	119.849	111.731	-1.0946

<sup>a</sup> - Geometria no flotant i a camp=0. ua.

<sup>b</sup> - Geometria no flotant i a camp=0.04 ua.

<sup>c</sup> - Geometria flotant i a camp=0. ua.

<sup>d</sup> - Geometria flotant i a camp=0.04 ua.

Es pot construir un camí imaginari en les **Figures 6 i 7** connectant el punt de camp zero i no flotant (punt 1) amb el punt pertorbat per un camp i flotant (punt 16). El punt 1 és el de més baixa energia dintre la sèrie més alta, mentre que el punt 16 és de més baixa energia de tots els càlculs. Un primer procés de flotació i reoptimització de l'energia es pot dibuixar a partir de connectar els punt 1,3, i 11. Segon, el procés d'aplicar un camp elèctric seguit d'una reoptimització de la geometria es representaria connectant els punt 1, 2 i 6. Un tercer camí interessant seria el procés d'aplicar un camp elèctric i flotar, connexió dels punts 1, 2 i 4. Per tant es poden trobar molts de camins que connectin els punt 1 i 16.

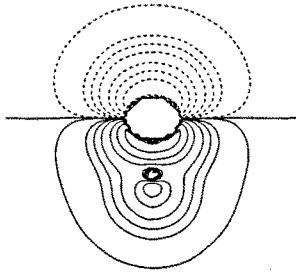
L'existència d'un comportament tipus Le Chatelier es pot entendre de forma molt senzilla: Per les mesures de  $Z_{AA}$  tipus solapament, si es porta a terme una flotació de la base i tot seguit un altre efecte,  $Z_{AA}$  primer creix per després disminuir. Si el punt final és el 11,  $Z_{AA}$  decreix primer i després creix. Altres cops depèn del cas. Per exemple, el segon cas (camp+reoptimització) i el tercer (camp+flotació) descrits abans,  $Z_{AA}$  decreix ambdues vegades.

Com que l'efecte de  $Z_{AA}$  tipus Coulomb és oposat al de tipus solapament, el comportament tipus Le Chatelier es pot extrapolar. Aquesta anàlisi ens permet entendre d'una forma més clara el comportament d'aquestes mesures en la molècula de HF i altre recollides a la **Taula IV**.

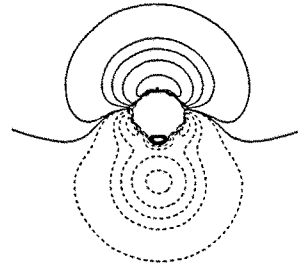
Com a punt final passarem a analitzar els moments dipolars de la **Taula V**. Quan s'aplica un camp elèctric, el qual fa baixar l'energia total, el moment dipolar augmenta. La flotació de la base també provoca un augment en el moment dipolar de la molècula de HF, encara que no és tant acusat. Aquest increment en el moment dipolar degut a la flotació s'entén degut a la separació que hi ha de les funcions dels àtoms de H, i, per tant, la distància internuclear es més petita que la distància entre els centres de les funcions, fent augmentar la distància mitja entre centres.

### DIFERÈNCIA DE DENSITATS ELECTRÒNIQUES

Per tal de poder entendre millor els canvis que hi ha en la densitat electrònica deguda a una flotació de la base o a un camp elèctric, s'ha dibuixat les variacions de les densitats electròniques, a geometria constant, causades per la flotació de la base (**Figura 8**) i per l'aplicació d'un camp elèctric (**Figura 9**).



**Figura 8.** Mapa de diferències de densitats:  $\rho(\text{flotant}) - \rho(\text{no flotant})$ .



**Figura 9.** Mapa de diferències de densitats:  $\rho(\text{no flotant, camp}=0.04 \text{ ua}) - \rho(\text{no flotant, camp}=0. \text{ ua})$ .

En la **Figura 8** ( H es troba sota de F) es pot veure com el fet de flotar la base, el qual fa que els centres de les funcions s'apartin dels nuclis, augmenten la densitat electrònica al voltant de l'àtom de H. La flotació de la base comporta una distribució al llarg de l'enllaç químic, causat per un desplaçament de les funcions en aquesta direcció. La contracció del núvol electrònic fa que la part electrònica del moment dipolar sigui més petita, per tant hi ha una disminució d'aquest moment dipolar (**Taula V**, punt 1 i 3).

Pel contrari, l'aplicació d'un camp elèctric (**Figura 9**) augmenta la densitat de càrrega al voltant de l'àtom de F, mentre que la disminueix al voltant de H. Això és degut al fet de que el camp elèctric és aplicat al llarg de la direcció H-F, per tant la densitat el segueix. Això ve corroborat per l'increment en el moment dipolar (**Taula V**) quan s'aplica un camp elèctric (punts 1 i 2).

## CONCLUSIONS

Aquest treball ens mostra la interrelació entre el procés de flotació de la base, la geometria òptima, i l'aplicació d'un camp elèctric per a una molècula particular portant a terme un estudi de com respon la densitat electrònica. En particular es troben bons exemples de principi quàntic de Le Chatelier. A més, es fa un estudi al llarg d'una sèrie de molècules isoelectròniques de l'autosemblança tipus solapament i tipus Coulomb. Finalment, a partir de mapes de diferència de densitat s'estudia el canvi en el punt crític d'enllaç i els valors de les autosemblances.

## AGRAÏMENTS

Els autors voldries donar les gràcies al Dr. Jordi Mestres pels seus comentaris tant didàctics. La DSICYT Espanyola ha finançat el treball a través del projecte No. PB92-0333. S. Simon dona gràcies a la Generalitat de Catalunya per una beca FPI.

## REFERÈNCIES

1. R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 9 (1985).
2. R.F.W. Bader, *Atoms in molecules: A Quantum Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
3. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Lowdon and Pullman, *Academic Press*, New York (1964)
4. T. Helgaker and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
5. K. Hirao and K. Mogi, *J. Comput. Chem.* **13**, 457 (1992).
6. S. Simon and M. Duran, to be submitted.
7. R. Carbó, M. Arnau and L. Leyda, *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 1185 (1980).
8. R. Carbó and B. Calabuig, *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1681 (1992).
9. R. Carbó, B. Calabuig, L. Vera and E. Besalú, *Adv. Quantum Chem.*, **25**, 253 (1994).
10. E. Besalú, R. Carbó, J. Mestres and M. Solà, *Molecular Similarity. Topics in current Chemistry series*, (Springer-Verlag, Berlin, 1995), Vol. **173**, pp. 31-62.
11. R. Carbó and E. Besalú, *Proceedings of the First Girona Seminar on Molecular Similarity*, (Kluwer Publisher, Dordrecht, 1995), in press.
12. R. Carbó and Ll. Domingo, *Int. J. Quantum Chem.*, **32**, 517 (1987).
13. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
14. Gaussian 92, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, R. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
15. J. Mestres. M. Solà, E. Besalú, M. Duran and R. Carbó, MESSEM, (Girona,CAT,1993).
16. J. Mestres, ELECTRA, (Girona, CAT, 1994).

17. Y. Yamaguchi, M. Frisch, J. Gaw, J.S. Binkley and H.F. Shaeffer III, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2262 (1986).
18. P.G. Mezey, *Int. J. Quantum Chem.*, **25**, 853 (1984).
19. R.J. Boyd and E. Edgecombe, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4182 (1988).
20. M. Solà, J. Mestres, J.M. Oliva, M. Duran and R. Carbó, *Int. J. Quantum Chem.*, **58**, 361 (1996).

### 3.1.4 ESTUDI *AB INITIO* PER FUNCIONS FLOTANTS DE LES PROPIETATS MOLECULARS I ELÈCTRIQUES DE PARELLS IÒNICS NaCl I KCl PERTORBATS PER UN CAMP ELÈCTRIC.

*Sci. Ger. 21, 175 (1995)*

---

#### RESUM

Per tal d'estudiar quin és l'efecte de l'entorn sobre els parells iònics, s'ha fet un estudi amb mètodes *ab initio*. Els parells iònics que s'han estudiat han estat els parells diatòmics format per un halogen i un alcalí, NaCl i KCl, en estat gasós. Per tal de simular l'entorn s'han utilitzat dos efectes, el primer és l'aplicació d'un camp elèctric uniforme sobre el parell iònic, i l'altre efecte seria la utilització de funcions flotants, les quals actuen com a funcions de polarització. Hem estudiat diferents paràmetres, ja siguin moleculars com elèctrics, i quina és la seva variació amb l'entorn.

---

## INTRODUCCIÓ

L'estudi de les associacions iòniques en solució ha estat molt estudiada recentment. Tot i que la formació de parells iònics entre un alcalí i un halogen ha estat molt estudiada mitjançant simulacions de Monte-Carlo,<sup>1-3</sup> es troben molt pocs estudis a on s'han utilitzat càlculs *ab initio* d'orbitals moleculars per tal de descriure aquests sistemes. El principal interès en els parells iònics és el seu comportament en solució, per això es troben tants de treballs a on s'utilitzen tècniques de dinàmica molecular. Un article recent de Waizumi et al.<sup>4</sup> estudia la formació de diferents parells iònics utilitzant la teoria del funcional de la densitat. L'optimització de la geometria quan s'afegeixen molècules d'aigua de solvatació, comporta un gran problema, ja que els càlculs *ab initio* esdevenen molt grans i per tant molt cars computacionalment parlant. De totes formes, una bona forma d'entendre aquests sistemes de parells iònics solvatats és aplicant un camp elèctric uniforme i estàtic al sistema en estat gasós.

Aquestes pertorbacions causades per l'aplicació d'un camp, canvien la superfície de potencial del parell iònic, així com els paràmetres d'equilibri (i.e. distàncies, energies ...). L'objectiu principal d'aquest treball és analitzar els canvis produïts per un camp elèctric de diferents intensitats sobre l'energia de dissociació, les distàncies d'equilibri, els moments dipolars, les polaritzabilitats, les constants rotacionals i les freqüències vibracionals.

Una forma de millorar l'estudi de l'efecte del medi sobre aquests sistemes, és la utilització de les funcions de polarització. El problema es troba en que en el moment que augmentem el nombre de funcions de base augmenta el cost computacional. Una forma alternativa de poder treballar amb funcions semblants a les funcions de polarització és utilitzant funcions de base flotant, que són aquelles que les coordenades dels seus centres s'optimitzen independentment de les coordenades nuclears. Tal com s'ha demostrat en articles anteriors,<sup>5-8</sup> les funcions flotants tenen dos avantatges molt importants: primer que elles compleixen el teorema de Hellmann-Feynman, (i.e. les forces



Hellmann-Feynman són zero a la geometria optimitzada) i, segon, aquestes funcions es comporten com a funcions de polarització. Aquest segon avantatge és el que ens permetrà poder estalviar temps de càlcul, ja que el nombre de funcions de base no augmentarà. Es possible construir diferents esquemes de flotació, per tant en aquest article també veurem com aquests diferents esquemes influeixen en la descripció del parell iònic. Aquest mètode ens pot ajudar a obtenir informació sobre dos efectes competitiu en la formació de parells iònics: l'atracció electrostàtica i l'energia requerida per desplaçar les molècules de solvent.

## METODOLOGIA

Quasi tots els càlculs ab iniciu s'han portat a terme amb la sèrie de programes GAUSSIAN 92,<sup>9</sup> utilitzant una base 3-21G. Els càlculs de funcions flotants han estat fets amb l'anterior programa i utilitzant l'opció *massage*, la qual canvia la càrrega nuclear dels centres els quals contenen les funcions de base per zero (i.e. esdevenen àtoms fantasmes). Les coordenades de les funcions i els nuclis s'han optimitzat de forma independent utilitzant dos esquemes de flotació diferents.

Per tal de calcular les freqüències vibracionals quan s'utilitzen funcions de base flotant, s'ha utilitzat un programa escrit en el nostre laboratori. En aquest programa es calcula la matriu de derivades segones fent diferències finites del gradient. Quan les coordenades es desplacen (nuclears i de les seves funcions) de la geometria d'equilibri per tal de calcular les segones derivades a partir de diferències finites de les primeres derivades analítiques, les coordenades de les funcions flotants es deixen relaxar per tal de complir el teorema de Hellmann-Feynman de nou.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquesta secció es presenta en primer lloc els resultat que s'han trobat pels parells iònics NaCl i KCl, quan s'hi aplica un camp elèctric uniforme, i en segon lloc els resultats que s'utilitzen funcions de base flotant amb dos esquemes de flotació diferents.

### CAMP ELÈCTRIC

En la **Taula I** es recullen les energies totals, distàncies d'equilibri i càrregues atòmiques per ambdós sistemes iònics estudiats. Primera cosa a observar és que tots dos parells tenen un comportament molt semblant. Quan s'aplica un camp elèctric de forma que s'estabilitza el parell iònic, aquest camp fa créixer les distàncies interiòniques, així com la càrrega neta sobre cadascun d'ells. Aquestes càrregues aniran augmentant fins que es produeixi un trencament heterolític, el qual tindrà lloc quan s'apliqui un camp realment intens (0.03 ua i més intensos). A partir d'aquest camp no tenim un parell iònic, ja que aquest s'ha separat en els seus ions,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . També s'ha estudiat què passa quan s'aplica un camp elèctric en la direcció contrària, de forma que es desestabilitzi el parell. En aquest cas, les distàncies d'equilibri i la separació de les càrregues atòmiques disminuirà, per tant aquests sistemes tendeixen a un trencament homolític.

**Taula I** – Intensitats de camp elèctric (ua), energies (ua), distàncies (Å) i càrregues atòmiques pels parells iònics, NaCl i KCl, per camp zero i sota camps elèctric de diferents intensitats.

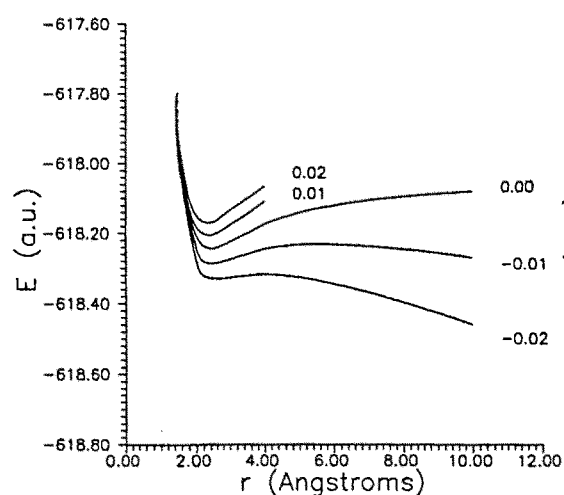
	F	E	$r_e$	$Q_{\text{Cl}}$	$Q_A$
NaCl	0.02	-618.329446	2.6380	-0.8629	0.8629
	0.01	-618.284664	2.5007	-0.8253	0.8253
	0.0	-618.243152	2.4210	-0.7991	0.7991
	-0.01	-618.204742	2.3660	-0.7191	0.7191
	-0.02	-618.169988	2.3278	-0.6370	0.6370
KCl	0.02	-1043.649276	3.3214	-0.9157	0.9157
	0.01	-1053.593073	2.9592	-0.8932	0.8932
	0.0	-1053.541604	2.8292	-0.8644	0.8644
	-0.01	-1053.493661	2.7477	-0.8185	0.8185
	-0.02	-1053.450364	2.6938	-0.7274	0.7274

L'efecte que té el camp elèctric sobre cadascun dels parells iònic estudiats (NaCl i KCl) es pot observar d'una forma més clara a les **Figures 1 i 2** respectivament. En aquestes figures s'hi representen les superfícies d'energia potencial per dos camp estabilitzadors (0.01 ua i 0.02 ua) i per dos camps desestabilitzadors (-0.01 ua i -0.02 ua). Quan s'aplica un camp elèctric el qual estabilitza el sistema, apareix un màxim en la superfície d'energia potencial. Aquest fet es deu a dos diferent efectes que hi prenen part: el canvi de l'energia coulòmbica ( $E_c$ ) i el canvi de l'energia d'interacció amb el camp elèctric ( $E_f$ ):

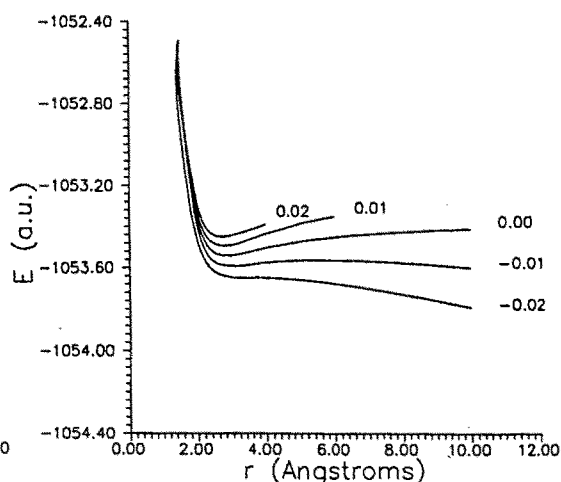
$$E_c = -\frac{Z_i Z_j}{r}$$

$$E_f = -Fr$$

a on  $Z_i$  i  $Z_j$  són les càrregues atòmiques de cada ió,  $r$  la distància entre ions, i  $F$  és la intensitat del camp elèctric aplicat. Quan la distància d'enllaç augmenta,  $E_c$  esdevé més alta però el camp elèctric estabilitza els sistema ja que  $E_f$  és més negativa. A partir d'una certa distància, a on  $E_f$  serà més negativa que  $E_c$ , l'energia decreixerà. Quan s'aplica un camp elèctric fort, la profunditat del pou decreix fins que el mínim desapareix completament, és a dir, el parell iònic s'ha trencat.



**Figura 1** – Superfície d'energia potencial pel NaCl sota l'influència de diferents camps elèctrics (ua).



**Figura 2** - Superfície de potencial pel KCl sota la influència de diferents camps elèctrics (ua).

En la **Taula II i III** es troben les energies, paràmetres geomètric, moments dipolars, polaritzabilitats, freqüències vibracionals i constants de rotació per a cadascun dels parells iònics estudiats, NaCl i KCl respectivament. Si ens fixem en l'energia de dissociació, un pot veure que l'energia és més alta quan s'aplica un camp elèctric estabilitzant, per tant sembla que sigui més difícil de trencar aquest parell iònic. Tal com s'ha dit abans, aquests camps elèctric tendeixen a dissociar els parells iònics, tot i que l'energia de dissociació és més alta. Aquest fet es deu a que l'energia de dissociació no té en compte la  $E_f$ , l'energia deguda al camp elèctric, la qual esdevé la component més important quan s'apliquen camps elèctrics intensos. Un camp estabilitzador implica un augment en la separació de càrregues el qual comporta un moment dipolar més gran, que esdevé especialment gran quan s'aplica el camp elèctric més intens (0.02 ua). Les polaritzabilitats disminueixen amb el camp degut a la separació de càrregues, com que el parell esdevé més estable el sistema és menys polaritzable. En les **Figures 1 i 2** es pot observar com canvien les freqüències al aplicar diferents camps elèctrics. Quan més estabilitza el camp aplicat menys curvatura té el mínim de la superfície d'energia potencial, és a dir, més petites són les freqüències.

Les diferències en el comportament relatiu dels dos parells iònics estudiat no canvia gaire quan s'apliquen diferents camps elèctrics. El KCl té una distància d'equilibri més llarga que no pas el NaCl, per tant el moment dipolar i les freqüències vibracionals seran més grans, mentre que la polaritzabilitat i les constants de rotació són més petites. Experimentalment la constant d'associació de KCl és més gran que la constant d'associació del NaCl. El model ha de ser millorat.

**Taula II** – Intensitats de camp (ua), energies totals (ua), energies de dissociació (kcal/mol), distàncies d'equilibri (Å), freqüències vibracionals (cm<sup>-1</sup>), moments dipolars (ua), polaritzabilitats (ua) i constants rotacionals (ua) pel NaCl. Números en cursiva pels càlculs en funcions flotants utilitzant dos esquemes de flotació diferents.

F	E	D <sub>e</sub>	r <sub>e</sub>	v <sub>e</sub>	μ	α	B <sub>e</sub>
0.02	-618.329446	-189.49	2.6380	216.98	4.677	12.90	5.24
	<i>-618.329448</i>	<i>-189.25</i>	<i>2.6366</i>	<i>217.05</i>	<i>4.675</i>	<i>12.90</i>	<i>5.24</i>
	<i>-618.333968</i>	<i>-192.42</i>	<i>2.5850</i>	<i>220.77</i>	<i>4.576</i>	<i>11.78</i>	<i>5.45</i>
0.01	-618.284664	-161.40	2.5007	294.20	4.305	16.01	5.83
	<i>-618.284669</i>	<i>-160.74</i>	<i>2.5007</i>	<i>294.27</i>	<i>4.305</i>	<i>16.01</i>	<i>5.83</i>
	<i>-618.290553</i>	<i>-164.89</i>	<i>2.4465</i>	<i>316.69</i>	<i>4.141</i>	<i>12.79</i>	<i>6.09</i>
0.00	-618.243152	-135.43	2.4210	346.85	3.999	20.98	6.22
	<i>-618.243160</i>	<i>-135.43</i>	<i>2.4210</i>	<i>346.94</i>	<i>3.999</i>	<i>20.98</i>	<i>6.22</i>
	<i>-618.250798</i>	<i>-140.23</i>	<i>2.3706</i>	<i>381.28</i>	<i>3.817</i>	<i>15.18</i>	<i>6.48</i>
-0.01	-618.204742	-111.24	2.3660	386.38	3.674	29.66	6.51
	<i>-618.204754</i>	<i>-111.25</i>	<i>2.3660</i>	<i>386.48</i>	<i>3.674</i>	<i>29.65</i>	<i>6.51</i>
	<i>-618.214282</i>	<i>-117.03</i>	<i>2.3180</i>	<i>427.39</i>	<i>3.503</i>	<i>20.15</i>	<i>6.78</i>
-0.02	-618.169988	-89.19	2.3278	413.88	3.247	50.92	6.72
	<i>-618.170004</i>	<i>-89.22</i>	<i>2.3277</i>	<i>414.00</i>	<i>3.247</i>	<i>50.89</i>	<i>6.72</i>
	<i>-618.180956</i>	<i>-95.26</i>	<i>2.2787</i>	<i>460.97</i>	<i>3.121</i>	<i>33.05</i>	<i>7.02</i>

**Taula III** – Intensitats de camp (ua), energies totals (ua), energies de dissociació (kcal/mol), distàncies d'equilibri (Å), freqüències vibracionals (cm<sup>-1</sup>), moments dipolars (ua), polaritzabilitats (ua) i constants rotacionals (ua) pel KCl. Números en cursiva pels càlculs en funcions flotants utilitzant dos esquemes de flotació diferents.

F	E	D <sub>e</sub>	r <sub>e</sub>	v <sub>e</sub>	μ	α	B <sub>e</sub>
0.02	-1053.649276	-181.04	3.3214	80.48	6.091	10.51	2.49
	<i>-1053.649276</i>	<i>-181.03</i>	<i>3.3214</i>	<i>80.52</i>	<i>6.091</i>	<i>10.51</i>	<i>2.49</i>
	<i>-1053.649360</i>	<i>-179.95</i>	<i>3.2904</i>	<i>83.76</i>	<i>5.995</i>	<i>10.37</i>	<i>2.53</i>
0.01	-1053.593073	-146.05	2.9592	196.46	5.336	12.88	3.13
	<i>-1053.593074</i>	<i>-146.03</i>	<i>2.9592</i>	<i>196.51</i>	<i>5.336</i>	<i>12.88</i>	<i>3.13</i>
	<i>-1053.594875</i>	<i>-150.29</i>	<i>2.9269</i>	<i>204.15</i>	<i>5.100</i>	<i>12.19</i>	<i>3.20</i>
0.00	-1053.541604	-113.85	2.8292	252.21	4.971	18.47	3.43
	<i>-1053.541607</i>	<i>-113.85</i>	<i>2.8291</i>	<i>252.27</i>	<i>4.970</i>	<i>18.47</i>	<i>3.43</i>
	<i>-1053.546282</i>	<i>-116.78</i>	<i>2.7944</i>	<i>263.34</i>	<i>4.636</i>	<i>16.60</i>	<i>3.51</i>
-0.01	-1053.493661	-83.67	2.7477	292.79	4.605	32.68	3.63
	<i>-1053.493665</i>	<i>-83.67</i>	<i>2.7477</i>	<i>292.86</i>	<i>4.605</i>	<i>32.68</i>	<i>3.63</i>
	<i>-1053.502040</i>	<i>-87.50</i>	<i>2.7116</i>	<i>306.87</i>	<i>4.208</i>	<i>27.01</i>	<i>3.73</i>
-0.02	-1053.450364	-56.47	2.6938	319.25	3.930	125.05	3.78
	<i>-1053.450371</i>	<i>-56.22</i>	<i>2.6938</i>	<i>319.33</i>	<i>3.930</i>	<i>125.00</i>	<i>3.78</i>
	<i>-1053.462574</i>	<i>-63.87</i>	<i>2.6550</i>	<i>337.72</i>	<i>3.620</i>	<i>80.05</i>	<i>3.89</i>

### FUNCIONS FLOTANTS.

La segona part d'aquest treball és l'estudi de la influència de les funcions de base flotant en les associacions iòniques. Tal com ja s'ha dit, és possible tenir diferents esquemes de flotació. En aquest treball s'han provat dos esquemes diferents: primer, l'esquema més senzill que es pot tenir, és a dir, totes les funcions que pertanyen a un mateix àtom juntes en el mateix centre, per tant es tenen el doble de coordenades a optimitzar que en un càlcul normal amb funcions fixes. Un segon esquema és el semblant a una separació de les funcions de cor i de les de valència: per Na i Cl, les funcions  $1s$  i  $2sp$  es troben en un mateix centre, mentre que les funcions  $3sp$  i  $4sp$  es troben en un altre, (pel K  $1s$  i  $2sp$  en un centre i  $3sp$ ,  $4sp$  i  $5sp$  en un altre).

En el primer dels dos casos, quan les funcions es troben totes agrupades en un mateix centre, el comportament dels parells iònics és totalment anàleg al comportament quan aquests es calculen utilitzant funcions de base fixes. Es pot veure com les energies de dissociació i les totals són les mateixes, així com els paràmetres geomètrics. Aquest fet es deu a que les funcions de base del Na, K i Cl no són gaire difuses, per tant no tenen prou llibertat per moure's. En el moment que deixem que les funcions es moguin de forma independent aquestes tenen molta més llibertat. La funció de base més difusa, (les funcions de valència del Na), tendeixen a moure's cap al Cl, per tant, la descripció de l'enllaç millora. Aquesta millora es converteix en una estabilització del parell iònic, és a dir, un augment de l'energia de l'energia total i de la de dissociació. Les distàncies d'enllaç decreixen degut bàsicament al desplaçament de les funcions de base al llarg de l'enllaç. Aquest desplaçament també fa que hi hagi una distribució de càrrega diferent comparant-lo amb el càlcul a funcions fixes, els ions estan més propers, la qual cosa fa que els moments dipolars decreixin, igual que les polaritzabilitats. Les freqüències vibracionals i les constants rotacionals decreixen, ja que la distància d'enllaç és més curta.

S'han provat altres esquemes de flotació (i.e. cada capa en un centre diferent), però, com que el Cl és molt més electronegatiu que el Na i K, les funcions d'aquests dos últims tendien cap al centre de Cl. En treballs anteriors<sup>10</sup> havíem pogut veure que quan les funcions marxaven molt del seu nucli, era molt difícil poder trobar un mínim energètic. A més, en aquests sistemes, com que les funcions de K i Na tendien a posar-se sobre el nucli de Cl, aquests sistema ens quedava mal descrit.

## CONCLUSIONS

Els resultats que s'han obtingut en aquest estudi ens mostren com es comporten les associacions de parells iònics quan s'aplica un camp elèctric uniforme, i s'ha vist la utilitat d'utilitzar funcions de base flotants en aquests sistemes. Quan diferents camps elèctric positius s'apliquen sobre els sistemes, aquests tendeixen a canviar les energies de dissociació i finalment a trencar el parell, ajudant d'alguna forma a la transferència electrònica. Les funcions de base flotant tendeixen a moure's cap a l'àtom més electronegatiu, s'estabilitza aquest parell iònic i es redueix la distància d'enllaç. Els resultat que s'han obtingut amb funcions flotants en obren les portes a un proper treball sobre aquest tema.

## AGRAÏMENTS

Aquest treball ha esta finançat per DGICYT PB092-0333. S. Simon dona les gràcies a la Direcció General d'Universitats de la Generalitat de Catalunya pel suport financer.

## REFERÈNCIES

1. Pratt L.R., Gerhard Hummer, Angel E. Garcíá, *Biophysical Chemistry* **51**, 147 (1994).
2. Fois E.S. i Aldo Gamba, *J. Chem. Phys.* **100**, 9044 (1994).
3. Smith D.E. i Liem X. Dang, *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
4. Waizumi K., Masuda H. and Fukushima N., *Chem. Phys. Lett.* **205**, 317 (1993).
5. Hurley A.C., *J. Comput. Chem.* **9**, 75 (1988).
6. Hirao K. i Mogi K., *J. Comput. Chem.* **13**, 457 (1992).
7. Helgaker T. i Almlöf J., *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
8. Duran M. and Simon S., *Sci. Ger.* **20**, 95 (1994).
9. Gaussian 92, M.J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, R.G. Johnson, H. B. Schelegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1992.
10. Simon S. and Duran M., to be published.



### 3.1.5 REACCIONS S<sub>N</sub>2: ESTUDI MITJANÇANT FUNCIONS DE BASE FLOTANT.

*S. Simon, M. Duran i K. Hirao, per enviar*

---

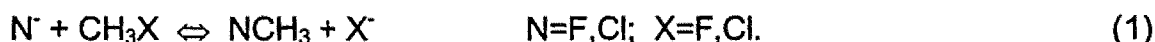
#### RESUM

Les funcions de base flotant són aquelles a on llurs centres es deixen optimitzar independentment de la posició dels seus nuclis. Aquestes bases tenen l'avantatge de que es comporten semblants a bases que continguin funcions de polarització. Aquest fet s'ha volgut aplicar a les reaccions de substitució nucleofílica  $N^- + CH_3X \rightarrow NCH_3 + X^-$  a on els grups entrant i sortint N i X són el F i el Cl. Aquest estudi s'ha fet utilitzant dos nivells de càlcul diferents, HF i MP2, així com tres tipus de base 6-31G, 6-31+G (amb funcions difuses sobre els àtoms pesats) i 6-31+G\* (amb funcions de polarització i difuses sobre els àtoms pesats). La base 6-31+G és la que s'ha utilitzat amb funcions de base flotant, separant-les en diferents esquemes de flotació, i observant que es comporta com una base amb funcions de polarització.

---

## INTRODUCCIÓ

Com és conegut, les reaccions bimoleculares de substitució nucleofílica són de les més importants que hom troba dintre la química orgànica. Degut a la seva importància aquestes reaccions han estat estudiades àmpliament, ja sigui des d'un punt de vista experimental com teòric. Aquestes reaccions tenen la següent expressió:



on N és el nucleòfil que entra i X representa el grup sortint.

Estudis previs experimentals i teòrics<sup>1</sup> d'aquestes reaccions (1) en estat gasós han mostrat que el perfil d'energia potencial té la següent forma:

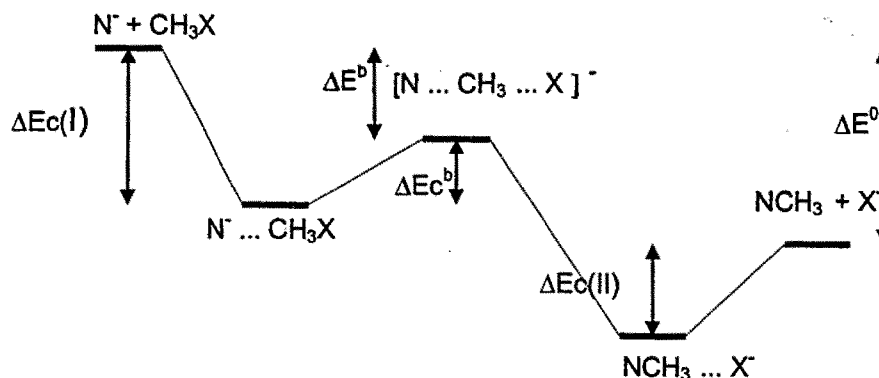


Figura 1. Perfil d'energia per a una reacció  $S_N2$ .

Es pot veure que es troben dos mínims degut als complexos ió-dipol formats entre  $N^-$  i  $CH_3X$ , així com entre  $X^-$  i  $CH_3N$  respectivament.

Tal com s'ha dit, aquesta reacció és una de les més estudiades teòricament, això ha portat a observar el gran problema que suposa escollir el mètode de càlcul així com la base, ja que al haver-hi anions, estarà bastant condicionada a

la base escollida (per anions es millor utilitzar funcions difuses, ja que aquestes et descriuran millor la càrrega que tenen).

Aquest fet és el que ens va portar a estudiar-la mitjançant funcions de base flotant. Aquestes funcions són aquelles la posició de les quals es deixa optimitzar independentment de la posició dels nuclis. Una de les avantatges que comporten aquestes funcions és el seu comportament com a funcions de polarització.<sup>2</sup> Aquest fet s'ha aprofitat per tal de portar a terme l'estudi de les reaccions  $S_N2$  utilitzant funcions flotants sense funcions de polarització i comparant els resultats amb els obtinguts en una base fixa que contingui funcions de polarització.

## METODOLOGIA

S'han portat a terme càlculs *ab initio* dintre l'aproximació d'orbitals moleculars utilitzant el grup de programes GAUSSIAN 94.<sup>3</sup> Les bases utilitzades han estat les 6-31G, 6-31+G (amb funcions difuses pels àtoms pesats) i 6-31+G\* (amb funcions difuses i de polarització pels àtoms pesats).<sup>4</sup> En tots els casos els hidrògens del metil no inclouen funcions difuses ni de polarització.

Els càlculs amb funcions flotants varen ser portats a terme utilitzant àtoms fantasmes com a centres de les funcions. S'han efectuat diferents desdoblaments de la base per tal de veure quin era el més convenient en cada cas. Aquests desdoblaments es varen anar provant depenent del tipus de polarització que ens interessava en cada àtom, i quines eren les funcions que hi prenien part. El primer que es va tenir en compte és que el fet de flotar les funcions més internes de cadascun dels àtoms no ens portaria enlloc, tant sols a un cost computacional molt més alt. Per això les funcions de cor de cada àtom estan incloses en el nucli (s pel C i F, s i sp pel Cl). Es va començar desdoblant les funcions del grup sortint i del nucleòfil, duent a terme una separació de les capes sp i sp difuses. Després es va provar que les funcions difuses estiguessin en el mateix centre que les de cor i el nucli, ja que es va

veure que el fet de flotar les funcions difuses o deixar-les fixes canviava molt poc els resultats. Un altre prova va ser deixar que s'optimitzessin les funcions dels hidrògens, és a dir, incloure polarització a l'hidrogen. Igual que abans es va veure que no incloïa grans canvis, per això en tot el treball es va decidir deixar-les fixes. Ja per acabar d'arrodonir els desdoblaments de la base es van desdoblar les funcions  $s$  i  $p$  dels conjunts  $sp$ , ja que aquestes es polaritzen de forma diferent.

Els millors d'aquests desdoblaments els hem anomenat:  $s1$ ,  $s2$  i  $s3$ . En el cas de les reaccions asimètriques tan sols es varen utilitzar els dos primers desdoblaments, mentre que en el cas de la simètrica tots tres (de fet el tercer es una combinació dels altres dos). Tal com s'ha dit en tots els tres casos les funcions més internes  $s$  i les difuses ( $sp$  pels àtoms pesats i  $s$  per l'hidrogen) han estat optimitzades conjuntament amb cadascun dels seus corresponents nuclis. Les funcions de hidrògens es deixen sempre fixes. En el primer dels desdoblaments,  $s1$ , les funcions  $s$  del F i el Cl es troben en un mateix centre igual que les funcions  $p$ . Per l'àtom de C les funcions  $s$  estan optimitzades en un mateix centre, mentre que les funcions  $p$  es troben en dos centres diferents: (i.e. C:  $2s,p,p$ ; F:  $2s,2p$ ; Cl:  $2s,2p$ ). El segon desdoblament està pensat per donar tota la llibertat possible en els àtom de Cl i C, per això s'ha deixat optimitzar cada una de les funcions en un centre diferent, mentre que per l'àtom de F s'ha tingut en compte el fet de que les funcions no es separin massa del nucli (això podria comportar una descripció dolenta de la molècula), per tant s'han situat totes en un mateix centre: (i.e. C:  $s,s,p,p$ ; F:  $2s2p$ ; Cl:  $s,s,p,p$ ). Finalment, en l'últim dels desdoblaments, s'ha provat el fet de que el F estigués el més desdoblament possible, igual que el C, (totes les funcions en centres diferents), i el Cl s'ha separat en dos grups, un corresponent a les funcions  $s$  i l'altre a les funcions  $p$  (i.e. C:  $s,s,p,p$ ; F:  $s,s,p,p$ ; Cl:  $2s,2p$ ).

Per tal d'incloure l'energia de correlació s'han portat a terme càlculs MP2 (Teoria de perturbacions de segon ordre de Møller-Plesset) aquesta mena de càlculs són consistents de mida. S'han efectuat dos tipus diferents de càlculs

MP2, una optimització completa utilitzant MP2 (anomenat mètode MP2) i el corresponent a un càlcul puntual d'energia MP2 sobre una geometria optimitzada en HF (anomenat MP2').

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquest apartat el dividirem en dues parts: la primera serà una anàlisi de com canvia la geometria al aplicar diferents desdoblaments de la base, així com l'efecte de les funcions de polarització i de les difuses. La segona part vindrà donada per l'estudi del perfil d'energia en els diferents casos abans esmentats.

**Taula I** - Geometries optimitzades del  $\text{CH}_3\text{X}$  a diferents bases i desdoblaments. (Å)

			$r_x$	$r_H$	$\alpha$
X=F	HF	6-31G	1.415	1.077	108.2
		6-31+G	1.428	1.076	107.4
		6-31+G*	1.371	1.081	108.5
		s1 <sup>a</sup>	1.416	1.077	107.8
		s2 <sup>b</sup>	1.416	1.077	107.8
		s3 <sup>c</sup>	1.413	1.074	107.4
		MP2			
	6-31G	1.454	1.093	108.2	
	6-31+G	1.478	1.092	106.9	
	6-31+G*	1.406	1.090	108.1	
	s1 <sup>a</sup>	1.465	1.093	107.4	
	s2 <sup>b</sup>	1.465	1.093	107.4	
	s3 <sup>c</sup>	1.454	1.094	107.4	
	exp. <sup>d</sup>	1.383	1.086	108.8	
X=Cl	HF	6-31G	1.863	1.073	107.0
		6-31+G	1.865	1.073	107.0
		6-31+G*	1.786	1.078	108.4
		s1 <sup>a</sup>	1.831	1.074	
		s2 <sup>b</sup>	1.832	1.074	107.5
		s3 <sup>c</sup>	1.835	1.078	107.7
		MP2			
	6-31G	1.884	1.090	107.3	
	6-31+G	1.886	1.090	107.2	
	6-31+G*	1.779	1.089	108.9	
	s1 <sup>a</sup>	1.855	1.089	107.3	
	s2 <sup>b</sup>	1.855	1.089	107.4	
	s3 <sup>c</sup>	1.859	1.089	107.2	
	exp. <sup>e</sup>	1.776	1.085	108.6	

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

<sup>c</sup>C: s,s,p,p; F: s,s,p,p; Cl: 2s,2p

<sup>d</sup> ref 5

<sup>e</sup> ref 6

En les cinc primeres taules trobem les geometries de cada un dels diferents punts estacionaris que hem trobat. La Taula I correspon a les geometries per als metils halogenats, on tenim el F i Cl com a halogen, els quals són productes i reactius tant en la reacció simètrica com en la asimètrica. El més important a comentar de com canvien les geometries al flotar la base, és que, al utilitzar una base amb funcions difuses, sense polarització i flotant ens acostava la geometria a l'obtinguda mitjançant una base amb polarització.

**Taula II** - Geometries optimitzades del  $X \cdots CH_3X$  a diferents bases, desdoblaments i nivells de càlcul. (Å)

			$r_{F1}$	$r_{F2}$	$r_H$	$\alpha$	
$F \cdots CH_3F$	HF	6-31G	2.456	1.466	1.069	108.4	
		6-31+G	2.607	1.480	1.070	106.8	
		6-31+G*	2.674	1.416	1.074	108.1	
		s1 <sup>a</sup>	2.623	1.466	1.071	107.1	
		s2 <sup>b</sup>	2.622	1.466	1.071	107.1	
		s3 <sup>c</sup>	2.631	1.457	1.072	107.3	
	MP2	6-31G	2.422	1.507	1.085	108.3	
		6-31+G	2.604	1.536	1.085	106.1	
		6-31+G*	2.627	1.454	1.084	107.7	
		s1 <sup>a</sup>	2.621	1.523	1.086	106.3	
		s2 <sup>b</sup>	2.620	1.523	1.086	106.3	
		s3 <sup>c</sup>	2.634	1.506	1.087	106.6	
	$Cl \cdots CH_3Cl$	HF	6-31G	3.144	1.939	1.068	105.7
			6-31+G	3.245	1.930	1.069	105.8
6-31+G*			3.367	1.824	1.073	108.0	
s1 <sup>a</sup>			3.302	1.887	1.069	106.4	
s2 <sup>b</sup>			3.288	1.887	1.069	106.5	
s3 <sup>c</sup>			3.296	1.890	1.069	106.3	
MP2		6-31G	3.143	1.942	1.085	106.6	
		6-31+G	3.260	1.935	1.086	106.6	
		6-31+G*	3.266	1.808	1.084	108.9	
		s1 <sup>a</sup>	3.313	1.899	1.085	106.5	
		s2 <sup>b</sup>	3.290	1.900	1.084	106.5	
		s3 <sup>c</sup>	3.210	1.903	1.085	106.4	

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

<sup>c</sup>C: s,s,p,p; F: s,s,p,p; Cl: 2s,2p

La Taula II correspon a la geometria dels dos complexos ions-dipol en el cas de la reacció simètrica,  $F \cdots CH_3F$  i  $Cl \cdots CH_3Cl$ , respectivament. En tots el casos es pot observar la mateixa tendència de la geometria. Quan s'utilitza una base

6-31+G, amb diferents desdoblaments,  $s1$ ,  $s2$  i  $s3$ , les geometries tendeixen als valors obtinguts amb funcions fixes i polarització (6-31+G\*). Dels tres desdoblaments que s'han aplicat, el que dóna més llibertat a les funcions ( $s2$ ) també és el que ens dóna millors resultats de geometria, més propers a la base amb polarització, mentre que els que tan sols tenim un centre a optimitzar ( $s3$ ) és el que varia menys si el comparem amb la seva base anàloga en funcions fixes. Un comportament molt semblant es pot trobar pels diferents estats de transició, els quals vénen representats en la **Taula III**.

**Taula III** - Geometries optimitzades per l'estat de transició  $[X \cdots CH_3 \cdots X]$  a diferents bases, desdoblaments i nivells de càlcul. (Å)

			$r_x$	$r_H$	$\alpha$	
$[F \cdots CH_3 \cdots F]$	HF	6-31G	1.837	1.060	90.	
		6-31+G	1.888	1.060	90.	
		6-31+G*	1.846	1.061	90.	
		$s1^a$	1.884	1.060	90.	
		$s2^b$	1.884	1.060	90.	
		$s3^c$	1.860	1.060	90.	
	MP2	6-31G	1.845	1.078	90.	
		6-31+G	1.907	1.077	90.	
		6-31+G*	1.836	1.074	90.	
		$s1^a$	1.904	1.071	90.	
		$s2^b$	1.904	1.077	90.	
		$s3^c$	1.879	1.077	90.	
	$[Cl \cdots CH_3 \cdots Cl]$	HF	6-31G	2.421	1.061	90.
			6-31+G	2.432	1.061	90.
6-31+G*			2.393	1.073	90.	
$s1^a$			2.422	1.061	90.	
$s2^b$			2.423	1.061	90.	
$s3^c$			2.423	1.061	90.	
MP2		6-31G	2.396	1.076	90.	
		6-31+G	2.407	1.076	90.	
		6-31+G*	2.316	1.072	90.	
		$s1^a$	2.397	1.076	90.	
		$s2^b$	2.397	1.076	90.	
		$s3^c$	2.399	1.076	90.	

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

<sup>c</sup>C: s,s,p,p; F: s,s,p,p; Cl: 2s,2p

Tot seguit passem a analitzar les geometries dels diferents punts estacionaris de la reacció asimètrica, a on el F és el grup entrant i el Cl el grup sortint. El les dues taules següents, **Taula IV** i **Taula V**, trobarem les geometries dels complexos ió-dipol i del l'estat de transició, per a dos nivells de càlcul diferents, HF i MP2, tres bases (6-31G, 6-31+G i 6-31+G\*) i dos possibles desdoblaments (s1, s2) que vénen especificats a sota de cadascuna de les taules.

**Taula IV** - Geometries optimitzades del complex ió-dipol en la reacció asimètrica, a diferents bases i desdoblaments, i nivell de càlcul. (Å)

			r <sub>F</sub>	r <sub>Cl</sub>	r <sub>H</sub>	α	
F <sup>-</sup> ...CH <sub>3</sub> Cl	HF	6-31G	-	-	-	-	
		6-31+G	-	-	-	-	
		6-31+G*	2.585	1.863	1.070	107.0	
		s1 <sup>a</sup>	2.505	1.949	1.065	104.6	
		s2 <sup>b</sup>	2.504	1.949	1.066	104.6	
	MP2	6-31G	-	-	-	-	
		6-31+G	2.502	1.995	1.082	104.9	
		6-31+G*	2.615	1.833	1.083	108.5	
		s1 <sup>a</sup>	2.581	1.938	1.082	105.3	
		s2 <sup>b</sup>	2.583	1.936	1.082	105.4	
	CH <sub>3</sub> F...Cl <sup>-</sup>	HF	6-31G	1.441	3.287	1.073	71.8
			6-31+G	1.459	3.337	1.073	72.8
6-31+G*			1.398	3.423	1.077	71.6	
s1 <sup>a</sup>			1.447	3.353	1.073	72.5	
s2 <sup>b</sup>			1.448	3.344	1.073	72.5	
MP2		6-31G	1.478	3.260	1.085	71.6	
		6-31+G	1.513	3.283	1.088	73.3	
		6-31+G*	1.438	3.255	1.086	72.0	
		s1 <sup>a</sup>	1.501	3.294	1.088	73.1	
		s2 <sup>b</sup>	1.502	3.282	1.088	73.1	

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

En la **Taula IV**, es pot observar que quan s'utilitza el mètode HF amb una base sense polarització i fixa no es troba cap mínim que correspongui a aquest complex ió-dipol. En el cas del mètode MP2 veiem que sí que es troba un mínim quan s'utilitza les funcions difuses, encara que, tal com veurem més endavant, la barrera està molt lluny de la trobada en una base amb funcions de polarització. Quan treballem amb funcions de base flotants, s'observa que es troba el mínim corresponent al complex ió-dipol. Això es degut a que en el



moment de flotar, és a dir, de deixar optimitzar la posició de les funcions, aquestes el que fan és descriure millor l'enllaç (o interacció) entre l'anió i el metil, d'aquesta forma el sistema s'estabilitza. Un altre cop es pot veure la propietat de que les funcions de base flotant es comporten com a funcions de polarització. A nivell HF, hem pogut localitzar el mínim sense haver d'utilitzar funcions de polarització, tant sols flotant la base, mentre que si s'utilitzava una base amb funcions fixes, aquest mínim només el localitzaven en el cas de posar-hi polarització.

**Taula V** - Geometries optimitzades del  $[F...CH_3 ...Cl]^{\ddagger}$  a diferents bases i desdoblaments. (Å)

		$r_F$	$r_{Cl}$	$r_H$	$\alpha$
HF	6-31G	-	-	-	-
	6-31+G	-	-	-	-
	6-31+G*	2.126	2.133	1.062	97.3
	s1 <sup>a</sup>	2.184	2.146	1.061	97.7
	s2 <sup>b</sup>	2.196	2.140	1.061	97.9
MP2	6-31G	-	-	-	-
	6-31+G	2.193	2.161	1.078	98.4
	6-31+G*	2.016	2.142	1.074	95.6
	S1 <sup>a</sup>	2.097	2.206	1.076	95.0
	s2 <sup>b</sup>	2.091	2.204	1.076	95.0

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

Un comportament molt semblant és el que trobem per l'estat de transició de la reacció asimètrica tal com es pot observar en la **Taula V**. Igual que abans, quan es treballa a nivell Hartree-Fock, podem obtenir la geometria corresponent a l'estat de transició, encara que veiem que no l'acabem de descriure bé, ja que la distància  $r_F$  és més gran que la distància  $r_{Cl}$ . En el cas MP2, mentre que quan es treballa en una base sense funcions de polarització ni flotació tenim el problema que acabem de descriure, és a dir, que la distància  $r_F$  és erròniament més llarga que la distància  $r_{Cl}$ , en el moment que deixem que les funcions de base s'optimitzin veiem que les distàncies  $r_F$  i  $r_{Cl}$  canvien d'ordre, de forma que ja tenim l'estat de transició bastant més ben descrit. Un altre cop es pot veure el paper de funcions de polarització que fan les funcions de base flotant.

El següent pas està en fer una anàlisi energètica de les tres reaccions. En la **Taula VI** s'han tabulat les diferències d'energia per a diferents bases i desdoblaments per la reacció simètrica:  $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$ . Aquestes diferències d'energia són les que corresponen a la **Figura 1**. Les energies es troben calculades a tres nivells de càlcul diferents: HF, MP2 i MP2' a on l'últim no és res més que un càlcul d'energia MP2 sobre una geometria obtinguda a partir de HF. Aquestes energies no vénen corregides pel BSSE, ja que l'error de superposició de base quan s'utilitza una base amb polarització i quan es fan servir funcions de base flotant és molt semblant. Com que l'objectiu d'aquest treball és investigar si les funcions de base flotant sobre una base sense funcions de polarització i les bases que contenen funcions de polarització tenen igual comportament, es treballarà sobre valors relatius, és a dir, sense estar corregits pel BSSE.

**Taula VI** - Diferències d'energia per a diferents bases i desdoblaments (kJ/mol), per la reacció  $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$ .

		$\Delta E_c(I)$	$\Delta E_c(II)$	$\Delta E_c^b$	$\Delta E_c^0$	$\Delta E^b$	$\Delta E^0$
HF	6-31G	-104.91	-104.91	50.16	0.00	-54.76	0.00
	6-31+G	-79.33	-79.33	50.75	0.00	-28.58	0.00
	6-31+G*	-53.74	-53.74	77.57	0.00	-81.19	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-74.39	-74.39	56.33	0.00	-18.06	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-74.42	-74.42	56.18	0.00	-18.23	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-69.20	-69.20	62.05	0.00	-7.15	0.00
MP2	6-31G	-116.11	-116.11	37.22	0.00	-78.89	0.00
	6-31+G	-68.13	-68.13	35.53	0.00	-32.61	0.00
	6-31+G*	-58.01	-58.01	53.62	0.00	-4.39	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-64.42	-64.42	39.37	0.00	-25.06	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-64.46	-64.46	39.29	0.00	-25.17	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-57.91	-57.91	44.62	0.00	-13.29	0.00
MP2'	6-31G	-116.33	-116.33	35.41	0.00	-80.92	0.00
	6-31+G	-68.44	-68.44	33.05	0.00	-35.39	0.00
	6-31+G*	-58.06	-58.06	52.03	0.00	-6.03	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-64.48	-64.48	36.75	0.00	-27.73	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-37.66	-37.66	36.67	0.00	-0.99	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-57.85	-57.85	42.40	0.00	-15.45	0.00

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

<sup>c</sup>C: s,s,p,p; F: s,s,p,p; Cl: 2s,2p

Quan es va fer l'anàlisi corresponent de les geometries, ja es va poder observar com totes les geometries calculades amb funcions de base flotant tendien a les calculades utilitzant una base amb funcions de polarització. Aquest fet ja ens pot fer pensar en un comportament molt semblant pel que fa l'energia. Bàsicament ens fixarem amb dues de les energies tabulades, l'energia de complexació  $\Delta E_C(I)$ , la qual és l'energia que correspon a la formació de l'ió-dipol complex, i a  $\Delta E_C^b$  que correspon a la barrera energètica que tenim per arribar de reactius a productes. Quan es treballa a nivell HF la millora de l'energia de complexació i d'activació es pot observar bastant bé. Quan s'utilitzen funcions de base flotant, aquestes energies tendeixen a les obtingudes amb una base amb polarització (6-31+G\*). Molt més clara es pot veure aquesta tendència quan es treballa a nivell MP2 i MP2'. Si s'aplica el desdoblament s3, (a on tan el C com el F tenen les capes de valència el màxim de desdoblades), es pot veure una gran concordància entre les energies de complexació ( $\Delta E_C(I)$ ) utilitzant funcions de base flotant i una base amb funcions de polarització. Pel que fa a l'energia d'activació, aquesta tendeix cap al valor trobat per la base 6-31+G\*. Els diferents desdoblements tenen un comportament bastant semblant, sobretot els dos primers (a on l'única diferència està en el desdoblament de C). El tercer desdoblament (totes les funcions de valència desdoblades) té un comportament més semblant al de funció de polarització (millor simulació de l'entorn).

La següent reacció a estudiar és la reacció de substitució simètrica a on el nucleòfil i grup sortint són el Cl:  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$ . En la **Taula VII** s'hi troben recollides les diferents variacions d'energies a diferents nivells de càlcul, base i desdoblements d'aquesta. Igual que en el cas de la reacció simètrica amb F, el primer que s'observa és una millora de les energies de complexació i activació obtingudes mitjançant funcions flotants sense funcions de polarització respecte les obtingudes utilitzant una base que contingui funcions de polarització.

**Taula VII** - Diferències d'energia per a diferents bases i desdoblaments (kJ/mol), per la reacció  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$ .

		$\Delta E_c(\text{I})$	$\Delta E_c(\text{II})$	$\Delta E_c^b$	$\Delta E_c^0$	$\Delta E^b$	$\Delta E^0$
HF	6-31G	-53.24	-53.24	27.73	0.00	-25.51	0.00
	6-31+G	-46.57	-46.57	33.91	0.00	-12.66	0.00
	6-31+G*	-37.14	-37.14	64.72	0.00	27.58	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-42.66	-42.66	46.81	0.00	4.15	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-42.86	-42.86	43.75	0.00	0.90	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-43.53	-43.53	45.94	0.00	2.42	0.00
MP2	6-31G	-50.01	-50.01	32.62	0.00	-17.39	0.00
	6-31+G	-42.78	-42.78	39.62	0.00	-3.16	0.00
	6-31+G*	-40.12	-40.12	72.15	0.00	32.03	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-40.42	-40.42	55.81	0.00	15.40	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-43.45	-43.45	53.94	0.00	10.48	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-43.27	-43.27	55.47	0.00	12.20	0.00
MP2'	6-31G	-50.16	-50.16	32.65	0.00	-17.50	0.00
	6-31+G	-42.98	-42.98	118.45	0.00	75.46	0.00
	6-31+G*	-38.45	-38.45	74.01	0.00	35.56	0.00
	s1 <sup>a</sup>	-42.78	-42.78	54.12	0.00	11.34	0.00
	s2 <sup>b</sup>	-43.08	-43.08	52.06	0.00	8.98	0.00
	s3 <sup>c</sup>	-43.09	-43.09	53.86	0.00	10.77	0.00

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

<sup>c</sup>C: s,s,p,p; F: s,s,p,p; Cl: 2s,2p

Pel que fa als diferent desdoblaments utilitzats, el primer és el que dona millors resultats. Aquest primer desdoblament és el que té les funcions de base més juntes, és a dir, menys centres de funcions optimitzades, per tant es pot treure la conclusió de que el fet de donar el màxim de llibertat a la base no millora els resultats. Això pot ser degut a un increment de la repulsió entre funcions dels mateix àtom. Si es compara amb la reacció anterior, a on el grup entrant i sortint és el  $\text{F}^-$ , es pot observar que en el cas de F, el qual és un àtom relativament petit, el fet de donar la màxima llibertat a la base millora els resultats obtinguts. A diferència d'aquest, en el cas del  $\text{Cl}^-$  no tenim una millora dels resultats al donar més llibertat a la base, bàsicament es deu al fet de que aquest últim anió és bastant voluminós, per tant la flotació de la base provoca una inestabilitat respecte a flotar totes les funcions en un sol conjunt.

**Taula VIII** - Diferències d'energia per a diferents bases i desdoblaments (kJ/mol), per la reacció  $F + CH_3Cl \rightarrow FCH_3 + Cl^-$ .

		$\Delta E_c(I)$	$\Delta E_c(II)$	$\Delta E_c^b$	$\Delta E_c^0$	$\Delta E^b$	$\Delta E^0$
HF	6-31G		-47.68				-294.51
	6-31+G		-44.08				-175.06
	6-31+G*	-60.71	-33.63	12.51	-159.70	-48.20	-186.78
	s1 <sup>a</sup>	-81.17	-40.28	3.99	-133.76	-77.18	-174.65
	s2 <sup>b</sup>	-80.95	-40.57	3.61	-133.63	-77.34	-174.01
MP2	6-31G		-47.12				-289.83
	6-31+G	-67.36	-45.11	2.83	-100.08	-64.54	-122.33
	6-31+G*	-58.41	-65.94	25.23	-121.29	-33.17	-113.75
	s1 <sup>a</sup>	-67.24	-42.27	12.91	-85.76	-54.33	-110.74
	s2 <sup>b</sup>	-66.95	-42.73	13.79	-85.58	-53.15	-109.80
MP2'	6-31G		-47.48				-287.81
	6-31+G		-45.31				-119.48
	6-31+G*	-57.62	-39.15	24.85	-93.20	-32.77	-111.68
	s1 <sup>a</sup>	-66.35	-42.29	10.33	-85.31	-56.02	-109.38
	s2 <sup>b</sup>	-65.68	-42.70	10.14	-85.55	-55.54	-108.52

<sup>a</sup>C: 2s,p,p; F: 2s,2p; Cl: 2s,2p

<sup>b</sup>C: s,s,p,p; F: 2s2p; Cl: s,s,p,p

L'últim cas a estudiar serà el corresponent a la reacció asimètrica:  $F^- + CH_3Cl \rightarrow FCH_3 + Cl^-$ . En la **Taula VIII** es recullen els resultats energètics per aquesta reacció. Tal com ja s'havia comentat amb de les geometries no es localitza cap mínim quan s'utilitzen les bases sense funcions de polarització a nivell Hartree-Fock. Un cop s'utilitzaven funcions de base flotant sobre una base sense funcions de polarització (6-31+G), ja es pot localitzar el mínim corresponent al complex ió-dipol, encara que les distàncies d'enllaç amb els halògens estan girades respecte les trobades amb una base amb polarització. Això es veu reflectit en l'energia d'activació per cadascun dels desdoblaments. Aquesta és molt inferior que l'esperada amb funcions de polarització (una tercera part). Quan es canvia el nivell de càlcul i s'utilitza MP2, es pot veure que amb la base 6-31+G ja es troba el mínim buscat, tot i això l'energia d'activació per aquest procés està molt lluny de la trobada amb una base polaritzada (una vuitena part). Quan es deixa flotar la base, hi ha un apropament bastat gran cap a les dades obtingudes per funcions de base amb polarització. Dels dos desdoblaments aplicats, el que té més funcions de base desdoblades, s2, és el que dona resultats una mica millors, tot i això la diferència no és gaire important.

## CONCLUSIONS

En l'estudi de les reaccions de substitució nucleofílica, l'elecció de la base i del mètode de càlcul és molt important. Aquest fet és el que ens porta a provar algun altre tipus de base per estudiar aquestes reaccions.

En aquesta part de la Tesi s'ha volgut concretar la funcionalitat de les funcions de base flotant a partir d'un exemple de reactivitat, com són les reaccions de substitució nucleofílica,  $S_N2$ . Un dels problemes que comporten aquestes funcions de base és el tipus de desdoblament que s'ha de fer sobre la base, és a dir, aquell que descriu millor la reacció i alhora no comporti un gran problema en quan a l'optimització geomètrica. D'aquesta forma s'ha pogut comprovar la utilitat de les funcions de base flotant com a funcions de polarització, és a dir, un base que no tingui funcions de polarització però es deixin flotar les seves funcions, té un comportament semblant a una base fixa que contingui funcions de polarització.

## REFERÈNCIES

1. (a) Dedieu, A.; Veillard, A. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6730 (1972). (b) Bader, R.F.W.; Duke, A.J.; Messer R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7715 (1973). (c) Keil, F.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4787 (1976). (d) Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **104**,3732 (1982). (f) Chandrasekhar, J.; Smith S.F.; Jorgensen, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **107**,154 (1984). (g) Tucker, S.C.; Truhlar, D.G. *J. Phys. Chem.* **93**, 8138 (1989). (h) Shi, Z.; Boyd, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1575 (1989). (i) Vande, S. R.; Hase W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2349 (1989). (j) Tucker S.C.; Truhlar D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3338 (1990). (k) Vetter, R.; Züllicke, L. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5136 (1990). (l) Shi, Z.; Boyd, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6789 (1990). (m) Wolfe S.; Kim, C.K. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8056 (1990). (n) Shi, Z.; Boyd, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1072 (1991). (o) Sini, G.; Shaik, S.; Hiberty, P.C. *J. Chem. Soc Perkin Trans. 2* 1019 (1992). (p) Shaik, S.; Ioffe, A.; Reddy, A.C.; Pross, A. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 262 (1994). (q) Deng L.; Branchadell, V.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **116**,10645 (1994). (r) Glukhovtsev, M.N.; Pross, A.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2024 (1995). (s) Glukhovtsev, M.N.; Pross, A.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9012 (1995). (t) Truong T.N.; Stefanovich E.V. *J. Phys. Chem.* **99**, 14700 (1995) .
2. S. Simon, M. Duran. *Scientia Gerundensis* **20**, 95 (1994). (b) S. Simon, M.Duran. *Theochem.* (to be published). (c) S. Simon, M. Duran, *J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997).
3. *Gaussian 94*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B.G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

4. W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople and P.V.R. Scheleyer. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons. (1986), New York.
5. T. Egawa, S. Yamamoto, M. Nakata i K. Kuchitsu. *J. Mol. Struct.* **156**, 213 (1987).
6. T. Jensen, S. Brodersen, G. Guelachvili. *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 378 (1981).



## **3.2 ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE**



### 3.2.1 COM CANVIEN LES SUPERFÍCIES DE POTENCIAL DE COMPOSTS D'ENLLAÇ PER PONT D'HIDROGEN DEGUT A L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE?

*J. Chem. Phys.* **105**, 11024 (1996).

---

#### RESUM

En el següent capítol es descriu un mètode simple per a l'obtenció de superfícies de potencial de supermolècules corregides de l'error de superposició de base (BSSE) utilitzant el mètode de counterpoise (CP). Aquest mètode s'aplica als següents complexos de pont d'hidrogen HF/HCN, HF/H<sub>2</sub>O i HCCH/H<sub>2</sub>O utilitzant les bases 6-31G(d,p) i D95++(d,p) per a dos nivells de càlcul diferents, Hartree-Fock i Møller-Plesset de segon ordre. Es donen les energies d'interacció, geometries, i freqüències vibracionals per aquests complexos en la superfície de potencial optimitzada amb CP, i es comparen aquests resultats amb els mateixos utilitzant els mètodes tradicionals, incloent la correcció de CP en un sol punt. Optimitzant la superfície d'energia potencial corregida per CP les energies d'interacció esdevenen més negatives (abans de la correcció vibracional) i la freqüència de tensió que correspon a l'enllaç d'hidrogen també disminueix. L'extensió d'aquests efectes va des d'un canvi molt gran a altres quasi insignificants, depenent del complex i del mètode de càlcul. Les magnituds relatives de les correccions vibracional no poden ser predites tan sols a partir de la freqüència de l'enllaç d'hidrogen.

---

## INTRODUCCIÓ

Durant molt de temps s'ha estudiat la importància de l'error de superposició de base (BSSE) en els càlculs d'interaccions intermoleculares a nivell *ab initio*, quan s'utilitzen bases per sota de les límit Hartree-Fock. L'origen d'aquest error esdevé pel fet que les funcions de base del segon monòmer en un complex dimèric augmenten la base del primer, això fa que l'energia sigui més negativa si la comparem amb el càlcul del dímer sol. El primer monòmer fa el mateix efecte sobre el segon. En la literatura s'ha discutit molt sobre aproximacions per poder corregir l'error de superposició de base, el mètode més popular que es troba és el de la correcció de counterpoise (CP) proposat per Boys i Bernardi.<sup>1</sup> El mètode de CP calcula cada un dels monòmers utilitzant la base dels altres (sense nucli ni electrons), fent ús dels anomenats àtoms fantasmes. Aquest mètode ha portat moltes discussions tan a favor com en contra. Un dels problemes que té el mètode de CP en càlculs d'energies d'interacció intermoleculares, prové del fet que aquesta correcció s'afegeix a la geometria prèviament optimitzada del complex. En principi, si el BSSE el que fa és crear una energia d'interacció massa atractiva, la correcció de CP torna el complex menys estable. Aleshores, la distància intermolecular serà més gran quan el complex estigui optimitzat amb la correcció de CP inclosa en l'expressió de l'energia. A més, les constants de força vibracionals es calculen sobre la superfície de potencial sense corregir. Això fa que les vibracions intermoleculares siguin massa fortes, donant energies de vibració del punt zero (ZPVE) i correccions de les entalpies errònies. Un exemple d'aquest problema ens el podem trobar en el càlcul de l'energia d'interacció entre l'acetilè i l'ozó, en el qual s'ha localitzat un mínim en la superfície de potencial però aquest és repulsiu un cop es corregeix amb CP i ZPVE. Es poden trobar alguns exemples de càlculs d'orbitals moleculars a on s'ha inclòs la correcció de CP en la procés d'optimització.<sup>4</sup> Aquesta optimització ha estat portada a terme punt a punt, ja que no hi ha cap opció per aquest càlculs en els programes estàndard *ab initio*. Recentment, alguns autors han recalcat en la importància de relocalitzar punts estacionaris en les superfícies de potencial corregides amb CP. També han

suggerit la conveniència de tenir un procés automatitzat per a la optimització de superfícies corregides amb BSSE.<sup>2(h),5</sup>

En aquest treball es descriurà un procés que ens permet de forma automàtica calcular la correcció de CP quan es porten a terme optimitzacions a nivell *ab initio*, on s'inclouen derivades primeres i segona de forma analítica. Això ens permet optimitzar geometries, localitzar estats de transició, i portar a terme anàlisis vibracionals sobre la nova superfície de potencial corregida amb CP. Primerament es descriurà un programa que automatitza la utilització del programa GAUSSIAN 94 per aquest procés, després es donaran alguns exemples a on els complexos optimitzats amb CP difereixen una mica tant energètica com estructuralment dels mateixos optimitzats per la via normal.

Tot el problema es base en optimitzar  $E_{\text{sup}}^{\text{CP}}$ , la qual es defineix com  $E_{\text{sup}}^{\text{CP}} = E_{\text{sup}} + \text{CP}$ , a on  $E_{\text{super}}$  representa l'energia total de l'agregat supermolecular de  $n$  unitats monomèriques, i CP la correcció de counterpoise, la qual ve definida com:

$$\text{CP} = \sum_{i=1}^n (E_{\text{mf}}^i - E_{\text{mf}}^{i*}) \quad (1)$$

L'energia d'interacció corregida, ve descrita de la següent forma,

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}} = E_{\text{super}} - \sum_{i=1}^n E_{\text{mopt}}^i + \text{CP} \quad (2)$$

$E_{\text{m}}$  representa l'energia de cada monòmer, i els subíndexs 'opt' i 'f' es refereixen al monòmer optimitzat sol i a la geometria congelada del complex, mentre que l'asterisc '\*' es refereix als monòmers calculats amb àtoms fantasmes. Per tant l'energia d'interacció corregida amb CP calculada a la geometria CP corregida es pot expressa amb la següent equació:

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}} = E_{\text{super}} - \sum_{i=1}^n E_{\text{mopt}}^i + \sum_{i=1}^n (E_{\text{mf}}^i - E_{\text{mf}}^{i*}) \quad (3)$$

Per tal de poder localitzar un punt estacionari respecte a la variació de la geometria en la supermolècula, és necessari fer zero les primeres derivades de  $E_{\text{int}}^{\text{CP}}$  respecte totes les coordenades internes de la supermolècula. L'energia dels monòmers optimitzats no depèn de les variables de la supermolècula, això fa que les seves derivades siguin zero. La següent equació ens mostra com la primera derivada de l'energia d'interacció corregida respecte qualsevol coordenada interna,  $p_j$ , es pot escriure com a suma de primeres derivades de la supermolècula i cadascun dels monòmers amb la geometria de la supermolècula amb i sense àtoms fantasmes.

$$\frac{\partial E_{\text{int}}^{\text{CP}}}{\partial p_j} = \frac{\partial E_{\text{super}}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial E_{\text{mf}}^i}{\partial p_j} - \frac{\partial E_{\text{mf}}^{i^*}}{\partial p_j} \right) \quad (4)$$

Per tant s'hauran d'avaluar  $2n+1$  derivades per cada paràmetre intern. Com que  $p_j$  serà el mateix per a la supermolècula i cada monòmer, aquestes derivades poden ser llegides directament de GAUSSIAN 94 o qualsevol programa que les calculi.

Les constants de força i freqüències vibracionals poden ser calculades a partir de la matriu de derivades segones. Cada element de matriu hessiana es calcularà d'una forma similar a les primeres derivades tal com s'indica,

$$\frac{\partial^2 E_{\text{int}}^{\text{CP}}}{\partial p_j \partial p_k} = \frac{\partial^2 E_{\text{super}}}{\partial p_j \partial p_k} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2 E_{\text{mf}}^i}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial^2 E_{\text{mf}}^{i^*}}{\partial p_j \partial p_k} \right) \quad (5)$$

No només les variables geomètriques,  $p_j$ , variaran de les obtingudes d'optimitzacions que no contenen la correcció de CP, també ho faran altres propietats com la densitat monoelectrònica, el camp elèctric en els nuclis, els potencials electrostàtics, el moment dipolar, les polaritzabilitats, les freqüències IR i les seves intensitats, etc. En general, qualsevol propietat que pugui ser definida com una derivada de l'energia podrà ser calculada utilitzant l'equació (4).

L'objectiu d'aquest capítol es pot dividir en dos: Primer, codificar un procés que calculi superfícies d'energia potencial corregides amb CP; i segon, aplicar aquest procés a sistemes d'interès químic. Per tant, en aquest capítol utilitzarem el procés anterior per examinar les superfícies de potencial de tres complexes: (a) HF/HCN; (B) HF/H<sub>2</sub>O; i (c) HCCH/H<sub>2</sub>O. Hom podria comparar l'efecte de corregir el BSSE d'una superfície de potencial amb el fet de canviar de base, incloure energia de correlació, aplicar un camp elèctric, etc. Tot això comportarà un canvi en l'energia, la geometria d'equilibri, i la curvatura dels punts estacionaris, i.e., freqüències harmòniques. Aquests tres aspectes són els que analitzarem en aquest capítol. Es descriuran les superfícies d'energia potencial dels tres complexes (a) HF/HCN; (b) HF/H<sub>2</sub>O; i (c) HCCH/H<sub>2</sub>O. El primer d'aquests sistemes va ser estudiat prèviament per Bouteiller.<sup>4(a),4(c)</sup> El segon i tercer sistema varen ser estudiats per procediments més comuns. El dímer HF/H<sub>2</sub>O s'ha trobat que es tractava d'un complex no planari,<sup>4(a),12</sup> mentre que el HCCH/H<sub>2</sub>O tan es troba planari<sup>3</sup> com no planari,<sup>6</sup> depenent del tipus de càlcul que es porta a terme. En alguns casos, la correcció de counterpoise aplicada de forma tradicional (com una correcció d'un sol punt) baixa l'energia del planari per sota de l'energia del no planari.

## METODOLOGIA

El procés descrit a l'apartat anterior es va portar a terme escrivint un programa en FORTRAN el qual optimitzava la geometria, i alguns programes de comandes en UNIX. Aquests programes de comandes utilitzaven el GAUSSIAN 94 per tal de portar a terme els càlculs d'energies i de derivades analítiques de l'energia. Per aquest propòsit, es varen construir  $2n+1$  matrius  $Z$  per cadascuna de les geometries utilitzades (en aquest capítol en concret, com que els complexes eres dimèrics teníem 5 matrius  $Z$ ). Per als monòmers amb la seva pròpia base es varen utilitzar àtoms ficticis en la posició del monòmer que no prenia part en el càlcul, mentre que per als monòmers amb la base del dímer, es varen utilitzar àtoms fantasmes. Tots els 5 fitxers d'entrada tenen la mateixa estructura, cosa que fa que sigui molt més fàcil la seva manipulació.

El mètode implementat per trobar la geometria òptima és el desenvolupat per Császár i Pulay,<sup>7</sup> GDIIS, (*direct inversion in the iterative subspace*), el qual convergeix ràpidament per sistemes que tenen una superfície de potencial bastant plana al voltant del mínim d'energia. Les derivades de l'energia corregida amb CP varen ser obtingudes del GAUSSIAN 94 utilitzant l'equació (4). El criteri de convergència aplicat va ser bastant rigorós (gradient de  $10^{-4}$  hartrees/bohr o hartrees/rad) per assegurar-nos de la bona localització del mínim, ja que la superfície era molt plana i les freqüències molt petites. A cada càlcul vàrem partir de la geometria optimitzada sense CP per trobar el mínim en la nova superfície corregida. Per un càlcul normal de geometria optimitzada en una superfície sense corregir s'havia de començar a partir d'un hessià exacte. Utilitzant el GDIIS, ens permetia trobar la nova geometria sense necessitat de calcular la matriu de derivades segones, el hessià que s'utilitza és la matriu unitat.

El GAUSSIAN 94 també es va utilitzar per calcular les freqüències harmòniques a partir de les derivades segones de la superfície corregida combinant les 5 matrius de constant de força tal com especifica l'equació (5). El mínim de la superfície de potencial corregida amb CP es va caracteritzar utilitzant les freqüències harmòniques de la forma usual.

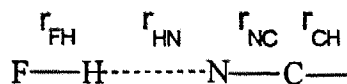
Les bases incloses són la 6-31G(d,p) i D95++(d,p) al nivell Hartree-Fock<sup>8</sup> i Møller-Plesset (frozen core),<sup>9</sup> ja que l'error de superposició de base pot variar bastant amb el nivell de càlcul.



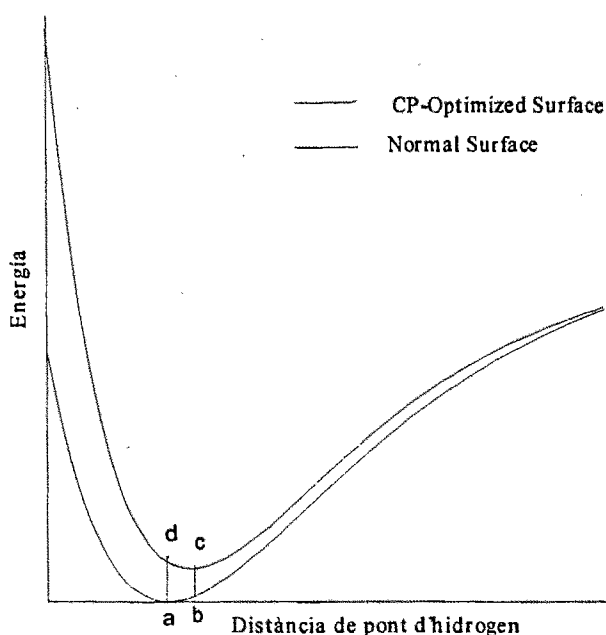
## RESULTATS

### A. HF/HCN

Els resultats per al HF/HCN es presenten a les **Taules I, II i III** i a la **Figura 1**. Els nostres resultats són anàlegs als presentats per Bouteiller. Tot i això, hi ha alguna diferència notable la qual es deu probablement a la diferent base utilitzada.



**Figura 1.** Paràmetres geomètrics per al FH/NCH



**Figura 2.** Comparació entre les superfícies normal i corregida amb CP. Els punts a i c representen les estructures optimitzades en la superfície normal i la corregida, respectivament, mentre que els punts b i d representen cada geometria optimitzada en l'altre superfície.

Les energies d'interacció corregida en la superfície normal contenen tant la correcció de CP ( $E_d - E_a$  en la **Figura 2**) com la de ZPVE, mentre que les energies d'interacció corregides en la superfície corregida amb CP tan sols conté la correcció de ZPVE. La correcció de CP es pot veure a la **Taula I** com a diferència energètica entre les dues superfícies en el mínim corregit ( $E_c - E_b$  en la **Figura 2**).

**Taula I.** Resultats energètics per al complex HF/HCN. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)		Exper
	HF	MP2	HF	MP2	
Superfície normal					
Mínim <sup>a</sup>	-192.899010	-193.372455	-192.955471	-193.432884	
Mínim CP <sup>b</sup>	-192.898978	-193.372324	-192.955379	-193.432656	
HF	-100.011691	-100.194639	-100.050932	-100.238385	
HCN	-92.877138	-93.166173	-92.893125	-93.180492	
ZPVE					
Dímer	19.30	17.62	20.00	18.58	
HF	6.42	5.99	6.43	5.95	
HCN	11.22	10.04	11.12	9.87	
Superfície corregida amb CP					
Mínim <sup>c</sup>	-192.898132	-193.370514	-192.953796	-193.291077	
Mínim <sup>d</sup> normal	-192.898117	-193.370613	-192.953735	-193.428924	
ZPVE	19.49	17.88	19.52	17.79	
Superfície normal					
$E_{int}$	-6.39	-7.31	-7.16	-8.79	
CP corr	0.56	1.31	1.09	2.48	
ZPVE corr	1.66	1.59	2.42	2.76	
$E_{int}^{CP}$	-5.83	6.0	-6.07	-6.30	
$E_{int}^{CP}$ (corr)	-4.17	4.41	-3.65	-3.54	
Superfície corregida amb CP					
$E_{int}^{CP}$	-5.84	-6.09	-6.11	-6.42	
CP corr	0.53	1.14	0.99	2.23	
ZPVE corr	1.85	1.85	1.98	1.97	
$E_{int}^{CP}$ (corr)	-3.99	4.24	-4.13	-4.45	-4.52±0.26 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Punt a en la Figura 2

<sup>b</sup> Punt b en la Figura 2

<sup>c</sup> Punt c en la Figura 2

<sup>d</sup> Punt d en la Figura 2

<sup>e</sup> Ref 11(b).

Tal com era d'esperar, la distància de pont d'hidrogen H...N és sempre més llarga en la superfície corregida amb CP. El canvi més llarg (0.092 Å) esdevé en el càlcul MP2/D95++(d,p). Les interaccions també són més atractives (de 0.1 a 0.9 kcal/mol) quan es corregeix amb CP. Un altre tret important que es pot observar és el fet que els càlculs MP2 tenen un canvi més gran quan es corregeix amb el mètode de counterpoise. Pel que fa a la correcció d'energia vibracional del punt zero aquesta sempre disminueix al corregir amb CP, tal com s'esperaria per als canvis en les freqüències intermoleculares. Les

freqüències que provenen de l'enllaç per pont d'hidrogen són més febles en tots el casos.

**Taula II.** Comparació entre els paràmetres geomètrics de HF/HCN en una superfície normal i una optimitzada amb CP. Distàncies en Å.

		6-31G(d,p)		D95++(d,p)		
		HF	MP2	HF	MP2	
$r_{HF}$	Normal	0.906	0.928	0.912	0.939	
	CP opt	0.906	0.928	0.911	0.936	0.938 <sup>c</sup>
$r_{HN}$	Normal	2.011	1.929	1.914	1.809	
	CP opt	2.054	2.012	1.975	1.901	1.827 <sup>c</sup>
$r_{NC}$	Normal	1.131	1.174	1.131	1.177	
	CP opt	1.131	1.175	1.133	1.180	1.167 <sup>c</sup>
$r_{CH}$	Normal	1.060	1.066	1.061	1.069	
	CP opt	1.060	1.065	1.062	1.069	1.070 <sup>c</sup>
$r_{FN}$	Normal	2.917	2.857	2.826	2.748	2.795±0.003 <sup>a</sup>
	CP opt	2.960	2.940	2.886	2.837	2.796 <sup>b</sup> 2.765 <sup>c</sup>

a Referència 11(a).

b Referència 11(b)

c Referència 4(c).

**Taula III.** Freqüències vibracionals (cm<sup>-1</sup>)

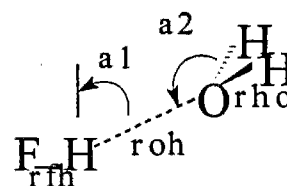
	6-31G(d,p)		D95++(d,p)		
	HF	MP2	HF	MP2	
Normal	73	70	116	127	
CP opt	75	71	86	78	
Normal	156	166	179	200	168 <sup>a</sup>
CP opt	147	154	154	164	
Normal	475	466	712	729	
CP opt	484	481	737	765	
Normal	893	726	891	826	
CP opt	894	734	881	714	
Normal	2451	2069	2437	2051	
CP opt	2450	2066	2427	2032	
Normal	3647	3528	3636	3504	
CP opt	3647	3531	3636	3502	
Normal	4367	4040	4289	3875	
CP opt	4367	4054	4314	3935	

<sup>a</sup> Referència 13

Les freqüències de tensió (**Taula III**) que corresponen a l'enllaç per pont d'hidrogen calculades a la superfície corregida amb CP, estan bastant d'acord amb el valor experimental<sup>10</sup> (168 cm<sup>-1</sup>), encara que no s'avenen massa amb els valors harmònics corregits amb CP anteriors a la literatura.<sup>11</sup> El valor obtingut a partir del càlcul MP2/D95++(d,p) per la distància F...N s'acosta bastant al obtingut per dades experimentals.<sup>12</sup>

### B.HF/H<sub>2</sub>O

Els resultats per al dímer HF/H<sub>2</sub>O<sup>13</sup> es presenten a les **Taules IV,V i VI** i a la **Figura 3**. A diferència de l'exemple anterior, en aquest cas la superfície calculada a nivell Hartree-Fock està molt més afectada per la correcció amb CP que els resultats a nivell MP2. Això es pot observar en les diferències que hi ha entre les energies d'interacció corregides calculades amb cadascuna de les superfícies.



**Figura 3.** Paràmetres geomètrics per al HF/H<sub>2</sub>O.

**Taula IV.** Resultats energètics per al complex HF/H<sub>2</sub>O. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)		Exper
	HF	MP2	HF	MP2	
	Superfície normal				
Mínim <sup>a</sup>	-176.049751	-176.431325	-176.114458	-176.504506	
Mínim CP <sup>b</sup>	-176.049607	-176.430828	-176.114430	-176.504.91	
HF	-100.011691	-100.194639	-100.050932	-100.238385	
HCN	-76.023615	-76.219789	-76.049834	-76.249638	
ZPVE					
Dímer	23.54	22.42	23.55	22.50	
HF	6.42	5.99	6.43	5.95	
HCN	14.56	13.73	14.52	13.61	
	Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-176.048218	-176.427872	-176.113205	-176.500732	
Mínim <sup>d</sup> normal	-176.048050	-176.427246	-176.113174	-176.500625	
ZPVE	23.50	22.39	23.33	22.13	

Taula IV (cont)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)		Exper
	HF	MP2	HF	MP2	
Superfície normal					
$E_{int}$	-9.06	-10.60	-8.59	-10.34	
CP corr	1.07	2.56	0.81	2.44	
ZPVE corr	2.56	2.70	2.60	2.94	
$E_{int}^{CP}$	-8.00	-8.05	-7.79	-7.91	
$E_{int}^{CP} (corr)$	-5.44	-5.35	-5.19	-4.97	
Superfície corregida amb CP					
$E_{int}^{CP}$	-8.10	-8.44	-7.81	-7.97	
CP corr	0.87	1.85	0.77	2.30	
ZPVE corr	2.52	2.67	2.38	2.57	
$E_{int}^{CP} (corr)$	-5.58	-5.77	-5.43	-5.40	-6.2

<sup>a</sup> Punt a en la Figura 2

<sup>b</sup> Punt b en la Figura 2

<sup>c</sup> Punt c en la Figura 2

<sup>d</sup> Punt d en la Figura 2

<sup>e</sup> Referència 14.

Taula V. Comparació entre els paràmetres geomètrics de HF/H<sub>2</sub>O en una superfície normal i una optimitzada amb CP. Distàncies en Å.

		6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
		HF	MP2	HF	MP2
$r_{HF}$	Normal	0.910	0.935	0.915	0.943
	CP opt	0.910	0.933	0.914	0.940
$r_{HO}$	Normal	1.811	1.749	1.792	1.709
	CP opt	1.851	1.823	1.818	1.768
$r_{OF}$	Normal	2.718	2.675	2.706	2.652
	CP opt	2.760	2.755	2.732	2.708
$r_{OH}$	Normal	0.944	0.963	0.945	0.966
	CP opt	0.944	0.962	0.945	0.965
$a_1$	Normal	96.2	99.8	92.2	92.5
	CP opt	92.3	93.6	91.9	92.8
$a_2$	Normal	116.3	108.3	121.5	116.3
	CP opt	122.2	117.7	123.3	117.4
$d_1$	Normal	116.4	123.4	108.7	117.4
	CP opt	108.2	116.4	104.9	116.1

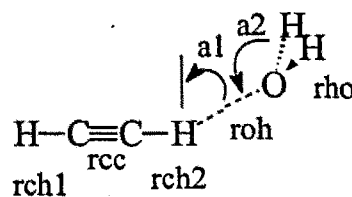
Els canvis en l'enllaç H...O del pont d'hidrogen són més important quan s'utilitza una base D95++(d,p) tant a nivell Hartree-Fock com MP2. El complex queda predit com a no planari en tots els càlculs, encara que totes les geometries quan es corregeixen per CP s'acosten més a la planaritat. Això s'observa amb la disminució dels angles  $a1$  i  $d1$ , els quals haurien de ser  $90^\circ$  si aquest fos planari. Bevan et al. varen determinar els paràmetres estructurals del dímer HF/H<sub>2</sub>O per anàlisi de l'espectre de microones a diferents nivells isotòpics.<sup>14</sup> Varen arribar a la conclusió que el complex contenia un sol enllaç per pont d'hidrogen amb una distància F...O de 2.662 Å. Un dels problemes amb què es troben és el fet de distingir entre una estructura  $C_{2v}$  (planària) i una  $C_s$  (piramidal) ja que la primera es converteix ràpidament en la segona, tot i això ells prefereixen la geometria  $C_s$  degut a l'anàlisi vibracional. L'entalpia d'interacció experimental<sup>15</sup> és de 6.2 kcal/mol, una mica superior a la de 5.4 kcal/mol.

Taula VI. Freqüències vibracionals (cm<sup>-1</sup>) en les superfícies normal i corregida per al HF/H<sub>2</sub>O.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Normal	192	211	167	233
CP opt	151	199	119	187
Normal	209	215	218	272
CP opt	208	230	200	226
Normal	136	272	237	290
CP opt	225	235	211	229
Normal	632	705	661	745
CP opt	631	660	631	670
Normal	766	824	806	894
CP opt	755	775	756	798
Normal	1764	1675	1748	1644
CP opt	1772	1685	1739	1637
Normal	4143	3867	4149	3784
CP opt	4147	3892	4152	3838
Normal	4259	3905	4221	3871
CP opt	4264	3957	4239	3879
Normal	4261	4010	4266	4006
CP opt	4284	4027	4270	4013

### 3. HCCH/H<sub>2</sub>O

Els resultats per al HCCH/H<sub>2</sub>O es recullen a les **Taules VII, VIII i IX** i a la **Figura 4**. Les energies i les geometries obtingudes en la superfície normal confirmen els resultats prèviament publicats<sup>3</sup> a nivell Hartree-Fock. Hi ha una petita diferència a nivell MP2 respecte els publicats anteriorment,<sup>3</sup> això és degut a que s'ha utilitzat l'aproximació de *frozen core* en els càlculs actuals. Altres càlculs d'aquests sistemes varen ser portats a terme per Miller *et al.*<sup>6</sup>



**Figura 4.** Paràmetres geomètrics per al HCCH/H<sub>2</sub>O

**Taula VII.** Resultats energètics per el complex HCCH/H<sub>2</sub>O. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Superfície normal				
Mínim <sup>a</sup>	-152.850715	-153.308568	-152.888715	-153.345998
Mínim CP <sup>b</sup>	-152.850583	-153.307925	-152.888710	-153.345888
HF	-76.821837	-77.081668	-76.834069	-77.090090
HCN	-76.023615	-76.219786	-76.049834	-76.249638
ZPVE				
Dímer	34.08	31.54	33.72	31.18
HF	18.41	16.40	18.21	16.39
HCN	14.56	13.73	14.52	13.61
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-152.849766	-153.306105	-152.888123	-153.343968
Mínim <sup>d</sup> normal	-152.849487	-153.305313	-152.888092	-153.343810
ZPVE	33.90	31.18	33.62	30.87
Superfície normal				
E <sub>int</sub>	-3.30	-4.46	-3.02	-3.93
CP corr	0.77	2.04	0.39	1.37
ZPVE corr	1.11	1.41	0.99	1.18
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-2.53	-2.42	-2.63	-2.56
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr)	-1.42	-1.01	-1.64	-1.38

Taula VII (cont)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Superfície corregida amb CP				
$E_{int}^{CP}$	-2.70	-2.92	-2.65	-2.66
CP corr	0.52	1.14	0.37	1.20
ZPVE corr	0.96	1.05	0.89	0.87
$E_{int}^{CP}(\text{corr})$	-1.74	-1.87	-1.76	-1.79

<sup>a</sup> Punt a en la Figura 2<sup>b</sup> Punt b en la Figura 2<sup>c</sup> Punt c en la Figura 2<sup>d</sup> Punt d en la Figura 2

Igual que en els altres exemples presentats, la distància del pont d'hidrogen  $O\cdots H$  creix, i la freqüència de tensió disminueix quan optimitzem amb el mètode de CP. En càlculs previs,<sup>3</sup> es va notar que l'aplicació de la correcció de counterpoise a un mínim no planari i a un estat de transició planari tenien l'efecte de baixar l'energia de l'estat de transició per sota de la del mínim. En aquest capítol es pot veure com tots els mínims de la superfície de potencial corregida amb CP són plans, o gairebé, mentre que les geometries en la superfície de potencial normal en els casos de HF/6-31G(d,p) i MP2/6-31G(d,p) són no planaris. La diferència energètica entre la superfície normal i la corregida amb CP sempre és més petita en el mínim de la superfície corregida. Tot i això, aquesta diferència és més important en el càlcul MP2/6-31G(d,p) (va de 2.04 a 1.18 kcal/mol). Tots els càlculs de les distàncies  $O\cdots H$  estan bastant d'acord amb els valors experimentals.<sup>16</sup>

Taula VIII. Comparació entre els paràmetres geomètrics de HCCH/H<sub>2</sub>O en una superfície normal i una optimitzada amb CP. Distàncies en Å.

		6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
		HF	MP2	HF	MP2
$r_{CH1}$	Normal	1.057	1.062	1.060	1.068
	CP opt	1.057	1.062	1.060	1.068
$r_{CH2}$	Normal	1.062	1.068	1.065	1.073
	CP opt	1.062	1.068	1.064	1.073
$r_{CC}$	Normal	1.187	1.220	1.192	1.228
	CP opt	1.187	1.220	1.192	1.228



Taula VIII (cont.)

		6-31G(d,p)		D95++(d,p)		
		HF	MP2	HF	MP2	
$r_{OH}$	Normal	2.273	2.204	2.296	2.196	2.229 <sup>a</sup>
	CP opt	2.276	2.232	2.320	2.285	
$r_{HO}$	Normal	0.94.3	0.963	0.945	0.965	
	CP opt	0.943	0.962	0.945	0.965	
$a_1$	Normal	99.2	99.9	90.0	91.4	
	CP opt	90.0	90.0	90.0	90.0	
$a_2$	Normal	113.8	101.6	126.5	122.5	
	CP opt	126.8	125.1	126.5	127.2	
$d_1$	Normal	119.0	126.4	89.9	109.9	
	CP opt	92.4	105.4	89.9	94.5	

<sup>a</sup> Referència 15.Taula IX. Freqüències vibracionals ( $\text{cm}^{-1}$ ) en les superfícies normal i corregida per al HCCH/H<sub>2</sub>O.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Normal	77	91	73	79
CP opt	57	68	58	67
Normal	82	99	73	86
CP opt	71	70	70	65
Normal	115	131	109	124
CP opt	113	115	105	106
Normal	180	215	128	147
CP opt	124	119	131	109
Normal	231	242	218	235
CP opt	210	194	101	184
Normal	815	493	790	553
CP opt	812	492	786	546
Normal	819	516	792	569
CP opt	815	505	788	552
Normal	937	835	913	791
CP opt	926	802	899	767
Normal	960	873	927	824
CP opt	946	824	910	780
Normal	1766	1677	1744	1639
CP opt	1772	1684	1736	1629
Normal	2232	1990	2197	1945
CP opt	2233	1990	2197	1946

Taula IX. (Continuació)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)		
	HF	MP2	HF	MP2	
Normal	3545	3441	3535	3406	3254.68 <sup>a</sup>
CP opt	3549	3454	3544	3428	
Normal	3676	3564	3664	3524	
CP opt	3678	3567	3667	3534	
Normal	4146	3880	4154	3872	3655.84 <sup>a</sup>
CP opt	4149	3894	4155	3878	
Normal	4262	4016	4272	4014	3765.77 <sup>a</sup>
CP opt	4265	4030	4273	4021	

<sup>a</sup> Referència 5.

## DISCUSSIÓ

L'optimització de les superfícies corregides amb CP comporten una sèrie d'interessants punts de vista. La geometria optimitzada amb la correcció de CP ha de tenir energia més baixa que la geometria optimitzada de forma normal afegint-hi de forma puntual la correcció de counterpoise. La diferència energètica entre aquests dos mínims pot variar molt. Com que la correcció de counterpoise ha de ser nul·la quan es treballa amb bases dintre el límit Hartree-Fock, les dues superfícies han de convergir en aquest punt. Tot i això, no hi cap argument que pugui dir la dependència de la base amb l'error de superposició de base, és a dir, un augment de la base no comporta una disminució de la correcció CP. A nivell Hartree-Fock, el principi variacional ens diu que la superfície corregida amb CP sempre ha d'estar per sobre de la superfície normal. Per tant, la correcció de CP sempre farà que disminueixi l'energia d'interacció per a qualsevol càlcul que compleixi l'anterior principi. El mètode MP2 no és un mètode variacional, per tant l'anterior argumentació ja no ens servirà en càlculs d'aquest nivell. En aquests casos, les dues superfícies es poden creuar. A distàncies intermoleculares molts grans, aquestes dues superfícies hauran de convergir.

Tal com s'ha dit anteriorment, l'error de superposició de base, BSSE, comporta una interacció atractiva de tipus no físic. Hom esperaria que la correcció d'aquest error comportés una separació de les molècules que formen el sistema així com una disminució en la freqüència de vibració corresponent a la separació entre les dues molècules. Durant tot el capítol s'han observat aquestes tendències. Les vibracions tenen en compte els mode normals de la molècula, per tant el simple fet de que al corregir amb CP aquestes disminueixin serà incorrecte quan es tractin sistemes més complexes. Per tant la simple conclusió de que la ZPVE ha de disminuir si passem d'una superfície normal a una corregida amb CP no ha de ser sempre correcte, tal com ja s'ha vist en algun exemple. L'augment d'algunes freqüències contraresta la disminució de la corresponent a l'enllaç per pont d'hidrogen. A més, aquest mode pot estar molt deslocalitzat. Quan es tracten sistemes suficientment complexes, la identificació d'aquesta vibració pot esdevenir molt difícil.

Les equacions (4) i (5) demostren com les derivades de l'energia respecte qualsevol paràmetre del sistema poden ser calculades com una simple suma de derivades individual. Per tant, qualsevol propietat molecular que pugui ser escrita com a derivada de l'energia respecte algun paràmetre pot ser calculada a qualsevol punt de la nova superfície de potencial corregida amb CP.

Una de les qüestions que s'ha discutit més a la literatura és si la correcció de counterpoise és el millor mètode per a corregir l'error de superposició de base.<sup>2(f)</sup> S'ha discutit àmpliament sobre el fet de que aquesta corregeix més del compte. Per exemple, si s'afegeix una molècula de HF en una cadena d'aquestes molècules, això fa que la correcció CP sigui diferent depenent de com es defineixen les espècies les quals tenen els àtoms fantasma assignats.<sup>2(d)</sup> Ara ja podem veure que aquest fet és degut a l'error d'aplicar counterpoise com una correcció puntual. En la superfície corregida amb CP, tots els tres mètode de CP per als agregats de HF haurien de convergir a la mateixa energia.

A la literatura es poden trobar altres mètodes per a corregir el BSSE.<sup>17</sup> Cap d'aquests ha estat programat per obtenir derivades analítiques de les superfícies lliures de BSSE (excepte per al mètode límit Hartree-Fock, el qual per definició ja no conté error de superposició de base). La metodologia que ha estat descrita al llarg d'aquest capítol aporta un procediment molt simple per a calcular superfícies lliures de BSSE, corregint amb el mètode de counterpoise. S'ha implementat per poder córrer el grup de programes de GAUSSIAN 94. Anàlogament es poden desenvolupar altres programes de comandes que utilitzin altres conjunt de programes d'orbitals moleculars.

## CONCLUSIONS

Com que l'energia corregida amb CP a qualsevol punt de la superfície de potencial pot ser calculada a partir d'una suma d'energies en el mateix punt de la superfície, les primeres i segones derivades d'aquesta energia també es podran expressar com a suma de primeres i segones derivades de l'energia respecte cadascun dels paràmetres. Si les derivades individuals de cada sumand poden ser calculades de forma analítica, la corresponent derivada de la superfície de potencial corregida amb CP també serà calculada de forma analítica. Calculant les derivades de l'energia corregida amb CP respecte els paràmetres geomètrics ens portarà fàcilment a la optimització de la geometria de tot el sistema en la superfície corresponent. A partir del càlcul d'altres derivades, com poden ser les derivades respecte el camp elèctric, ens permetran calcular altres propietats del sistema en la nova superfície de potencial. Com que la correcció de CP sempre comporta una reducció de l'aparent atracció entre molècules (corregint l'atracció no física que comporta el BSSE) la separació intermolecular de l'enllaç d'hidrogen s'allargarà quan s'optimitzi. Per als càlculs Hartree-Fock aquesta quantitat no es pot predir. Encara que les freqüències vibracionals corresponents a l'enllaç d'hidrogen disminueixin, això no comporta una disminució en el ZPVE, ja que altres freqüències poden augmentar, de forma que contrarestarà el primer efecte.

## REFERÈNCIES

1. S.F. Boys i Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970); (b) A. Meunier, B. Levy, i G. Berthier, *Theor. Chim. Acta* **29**, 49 (1973); (c) H.B. Jansen i P. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 40 (1969).
2. D. W. Schwenke i D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **82**, 2418 (1984); (b) M.J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, and H.F. Schaefer III, *ibid*, **84**, 2279 (1986); (c) K. Szalewicz, S. J. Cole, W. Kolos, i R. J. bartlett, *ibid*, **89**, 3662 (1988); (d) L. Turi i J.J. Dannenberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 2488 (1993); (e) J.H. van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, edited by K. P. Lawley (Wiley, New York, 1987), Vol. II, (f) M Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **98**, 4728 (1993); (g) D.B. Cook, J.A. Sordo, and T.L. Sordo, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 375 (1993); (h) F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, i J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
3. L. Turi i J.J. Dannenberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 7899 (1993).
4. Y. Bouteiller i H. Behrouz, *J. Chem Phys.* **96**, 6033 (1992); (b) J. E. Del Bene and H. D. Mettee, *J. Phys. Chem.* **95**, 5387 (1991); (c) J.M. Leclercq, M. Allavena, i Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.* **78**, 4606 (1983).
5. P. Hobza i R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **88**, 871 (1988); (b) E.R. Davidson i S.J. Chakravorty, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 146 (1995); (c) I. Mayer, A. Vibok, G. Halasz, i P. Valiron, *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 1049 (1996).
6. P.A. Block, M.D. Marshall, L.G. Pedersen, i R.E. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 7321 (1992).
7. P. Császár i P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984).
8. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
9. C. Møller i M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
10. D. Bender, M. Eliades, D.A. Danzeiser, M.W. Jackson, i J.W. Bevan. *J. Chem. Phys.* **86**, 1225 (1987).

11. La referència 4(a) diu que la freqüències harmòniques són les mateixes in una superfície corregida i una sense corregir, quan en realitat canvien en  $30 \text{ cm}^{-1}$ .
12. R.K.Thomas, *Proc. R. Soc. London Ser., A* **325**, 133 (1971); (b) A.C. Legon, D.J. Miller, i S.C. Rogers, *ibid.* **370**, 213 (1980).
13. Càlculs OM prèvis: Y. Hannachi, B. Silvi, i Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.* **97**, 1911 (1992); S. Hinchliffe, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **106**, 361 (1984); M.M. Szczesniak, Z. Latajka, i S. Scheiner, *ibid.* **135**, 179 (1986); J. Del Bene, *J. Phys. Chem.* **92**, 2874 (1988).
14. J.W. Bevan, Z. Kisiel, A.C. Legon, D.J. Millen, i S.C. Rogers, *Proc. R.Soc. London, Ser. A* **372**, 441 (1980).
15. R.K. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **344**, 579 (1975).
16. K.I. Peterson i W. Klemperer, *J. Chem. Phys. Lett.* **191**, 497 (1992).
17. Per exemple, I. Mayer i P.R. Surjan, *Chem Phys Lett.* **191**, 497 (1992).

### 3.2.2 COMPLEXES AMB ENLLAÇOS C-H...O PER PONT D'HIDROGEN. ESTUDI DE COM CANVIEN LES SUPERFÍCIES DE POTENCIAL QUAN ES CORREGEIX L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE.

S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, *per enviar*.

---

#### RESUM

A partir del mètode per la obtenció de superfícies de potencial corregides pel BSSE, mitjançant el mètode de counterpoise, es fa l'estudi de dos complexos amb enllaços per pont d'hidrogen tipus C-H...O. En particular s'estudien aquests dos complexos degut a la importància del seu enllaç d'hidrogen ja que es tracta d'un enllaç a tres centre. Es fa l'estudi de les geometries que corresponen als mínims d'aquesta nova superfície, així com una anàlisi de freqüències per tal de caracteritzar els diferents punts estacionaris.

---

## INTRODUCCIÓ

Les interaccions entre enllaços C-H i àtoms electronegatius són bastant conegudes de les estructures cristal·lines. Aquestes interaccions normalment s'anomenen enllaços d'hidrogen C-H. Com que es tracta de complexos molt més febles que no pas els enllaços d'hidrògens més convencionals com són els de O-H i N-H, la mesura de les seves energies de dissociació es farà realment difícil.

Aquest treball vol ser una continuació del ja portat a terme pel Prof. Dannenberg en el qual s'estudiaven la superfície d'una sèrie de complexos.<sup>1</sup> En el treball portat a terme pel Professor Dannenberg tan sols es feien càlculs puntuals de correcció del BSSE sobre les geometries ja optimitzades. En aquest treball es vol aplicar la metodologia ja explicada en la secció anterior,<sup>2</sup> a on s'obtenen superfícies de potencial corregides amb CP, és a dir, geometries i freqüències diferents de les d'un càlcul normal. Per tal de corregir l'error de superposició de base, s'utilitza la correcció de Counterpoise proposada per Boys i Bernardi.<sup>3</sup> Aquesta correcció s'afegeix a la descripció de la superfície de la següent forma:

$$E_{int}^{CP} = E_{super} - \sum_{i=1}^n E_{mopt}^i + \sum_{i=1}^n (E_{mf}^i - E_{mf}^{i*}) \quad (1)$$

a on  $E_{super}$  representa l'energia total de l'agregat supermolecular de  $n$  unitats monomèriques,  $E_m$  representa l'energia de cada monòmer, i els subíndexs 'opt' i 'f' es refereixen al monòmer optimitzat sol i a la geometria congelada del complex, mentre que l'asterisc '\*' es refereix als monòmers calculats amb àtoms fantasmes.

Tant les primeres derivades (necessàries per trobar la geometria que correspon al mínim energètic) com les segones (necessàries per al càlcul de freqüències) s'obtenen a partir de la suma de les derivades de la supermolècula i de cadascun dels monòmers amb la geometria de la supermolècula amb i sense àtoms fantasmes:



$$\frac{\partial E_{\text{int}}^{\text{CP}}}{\partial p_j} = \frac{\partial E_{\text{super}}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial E_{\text{mf}}^i}{\partial p_j} - \frac{\partial E_{\text{mf}}^{i^*}}{\partial p_j} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 E_{\text{int}}^{\text{CP}}}{\partial p_j \partial p_k} = \frac{\partial^2 E_{\text{super}}}{\partial p_j \partial p_k} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2 E_{\text{mf}}^i}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial^2 E_{\text{mf}}^{i^*}}{\partial p_j \partial p_k} \right) \quad (3)$$

En concret en aquesta part de la Tesi es reporten càlculs ab initio per complexos donadors de C-H, com HCCH i HCN, amb acceptors com O<sub>3</sub>. Aquests es varen escollir per ser bons donadors de H, i concretament el complex HCN/O<sub>3</sub> s'ha trobat experimentalment que es tractava d'un enllaç d'hidrogen a tres centres.<sup>4</sup> Aquest complex és un dels pocs que s'ha trobat experimentalment com a enllaç d'hidrogen multicentrat en dímers sols, el qual és bastant comú en estructures cristal·lines. Es compararan els resultats obtinguts amb les dades experimentals, així com les dades obtingudes per càlculs d'orbitals moleculars anteriorment.

## METODOLOGIA

Els càlculs s'han portat a terme amb el paquet de programes de GAUSSIAN 94,<sup>5</sup> a nivell Hartree-Fock<sup>6</sup> i Møller-Plesset<sup>7</sup> (*frozen core*) de segon ordre, utilitzant dues bases diferents, la 6-31G(d,p) i la D95++(d,p).

Per tal de poder calcular les diferents superfícies corregides amb CP es va escriure un programa en FORTRAN així com algun programa de comandes en UNIX. Aquests programes utilitzaven el GAUSSIAN 94 per tal de calcular les  $2n+1$  energies,  $2n+1$  gradients i  $2n+1$  matrius de derivades segones que s'utilitzen en la correcció de CP. El mètode d'optimització implementat és el proposat per Császár i Pulay, GDIIS,<sup>8</sup> (*direct inversions in the iterative subspace*), el qual convergeix ràpidament per sistemes que tenen una superfície de potencial bastant plana al voltant del mínim d'energia.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

### A - HCN/O<sub>3</sub>

Els resultats per al HCN/O<sub>3</sub> es presenten a les Taules I, II i III, així com en la Figura 1. En tots el casos s'ha considerat que les dues molècules es troben sobre el mateix pla. Per aquest complex s'han estudiat dues possibles geometries, la que mostra la Figura 1 i la simètrica, és a dir, que les distàncies  $r_{ho1}$  i  $r_{ho2}$  siguin igual i que l'angle format per CHO<sub>2</sub> sigui de 180°. Experimentalment aquest complex és simètric.<sup>4</sup> Quan s'optimitza la superfície d'energia potencial sense la correcció de BSSE, tan sols es troba una geometria simètrica en el cas de la base 6-31G(d,p). Si ara es corregeix amb CP, busquem el mínim energètic, s'arriba a que cap dels quatre casos estudiats és una estructura simètrica. Per tal de veure de quin tipus de punt es tracta aquesta geometria simètrica, es constreny la geometria de forma que els dos enllaços d'hidrogen siguin iguals i que els àtoms de C, H i O<sub>2</sub> es trobin sobre la mateixa recta. Tal com era s'espera en el moment que es fa el càlcul de freqüències es veu que una d'elles és imaginària, per tant es tracta d'un estat de transició. Això ens fa pensar amb una superfície de doble pou.

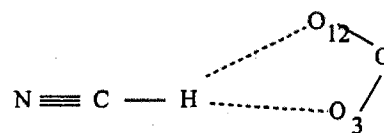


Figura 1. Geometria del complex NCH...O<sub>3</sub>.

Taula I. Resultats energètics per el complex HCN/O<sub>3</sub>. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
	Superfície normal			
Mínim <sup>a</sup>	-317.142200	-318.041834	-317.223969	-318.12182
Mínim CP <sup>b</sup>	-317.142187	-318.041702	-317.223969	-318.121244
Mínim CP <sup>b'</sup>	-317.142180	-318.041701	-317.223842	-318.121177
HCN	-92.877138	-93.1661729	-92.8931253	-93.1804922
O <sub>3</sub>	-224.261436	-224.869545	-224.32844	-224.937288
ZPVE				
Dímer	17.31	17.02	17.09	16.62
HCN	11.22	10.04	11.12	9.87
O <sub>3</sub>	5.49	6.18	5.47	6.22

Taula I (Continuació)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-317.140825	-318.038549	-317.223727	-318.119635
Mínim <sup>d</sup> normal	-317.140800	-318.038364	-317.223727	-318.119586
ZPVE	17.27	16.79	17.1	16.59
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-317.140824	-318.038487	-317.223604	-318.119785
ZPVE	17.18	16.68	17.10	17.17
Superfície normal				
E <sub>int</sub>	-2.28	-3.84	-1.51	-2.20
CP corr	0.88	2.18	0.15	1.06
ZPVE corr	0.60	0.80	0.50	0.53
Entalpia corr	1.01	1.15	0.95	0.95
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-1.40	-1.66	-1.36	-1.14
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (ZPVE)	-0.80	-0.86	-0.86	-0.61
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (Ental.)	-0.38	-0.51	-0.41	-0.18
Superfície corregida amb CP				
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-1.41	-1.78	-1.36	-1.16
CP corr	0.85	1.98	0.15	1.01
ZPVE corr	0.56	0.57	0.51	0.50
Entalp corr	0.95	0.98	0.93	0.93
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (ZPVE)	-0.85	-1.21	-0.85	-0.66
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (Ental.)	-0.46	-0.80	-0.43	-0.25
Superfície corregida amb CP (superfície simètrica)				
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-1.41	-1.74	-1.28	-1.26
CP corr	0.85	2.02	0.15	0.87
ZPVE corr	0.47	0.46	0.39	1.08
Entalpia corr	0.36	0.39	0.34	0.99
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (ZPVE)	-0.94	-1.28	-0.89	-0.18
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (Ental.)	-1.05	-1.35	-0.94	-0.26

<sup>a</sup> Punt a en la Figura 2<sup>b</sup> Punt b en la Figura 2<sup>b'</sup> Anàleg al punt b però en la superfície simètrica.<sup>c</sup> Punt c en la Figura 2<sup>c'</sup> Anàleg al punt c però en la superfície simètrica.<sup>d</sup> Punt d en la Figura 2

En la **Taula I** es troba l'anàlisi energètica per una superfície optimitzada normal, una optimitzada amb la correcció de Counterpoise i una tercera a on s'ha forçat la simetria del complex. Aquesta última superfície s'ha tingut en compte degut als resultats que s'havien obtingut prèviament.<sup>1</sup> El primer cas a estudiar és el de HF/d95++(d,p), a on la superfície d'energia potencial sense corregir i la corregida són la mateixa. Això ens fa afirmar que en aquesta base i en aquest nivell de càlcul l'error de superposició de base és mínim. En el moment que es manté la geometria simètrica, l'energia d'interacció corregida per CP és una mica més petita, és a dir, aquest sistema a primer cop d'ull sembla menys estable, tot i això, quan es corregeix ja sigui per l'energia del punt zero o per la correcció entàlpica, aquesta energia d'interacció esdevé més negativa, per tant a priori més estable.

**Taula II.** Comparació entre els paràmetres geomètrics de HCN/O<sub>3</sub> en una superfície normal, una optimitzada amb CP i una optimitzada amb CP forçant la simetria. Distàncies en Å.

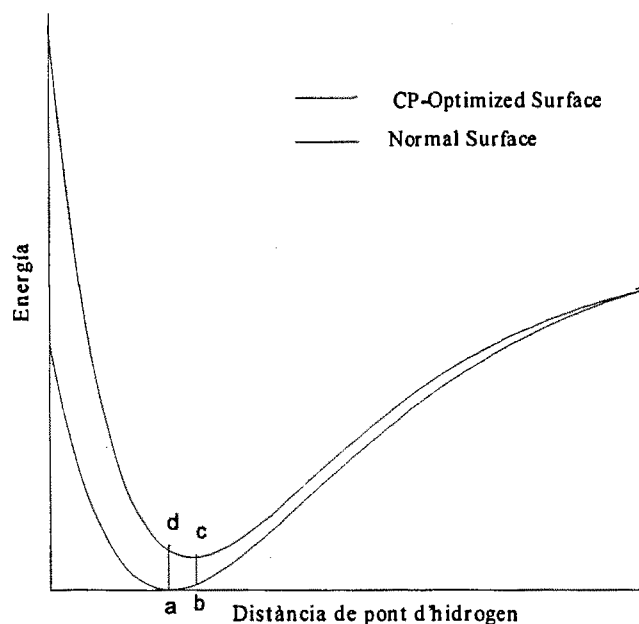
		6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
		HF	MP2	HF	MP2
rHO <sub>1</sub>	Normal	2.703	2.535	2.539	2.448
	CP opt	2.494	2.453	2.542	2.561
	CP opt (sim.)	2.763	2.654	2.848	2.754
rHO <sub>2</sub>	Normal	3.111	2.971	3.313	3.168
	CP opt	3.209	3.175	3.315	3.226
	CP opt (sim.)	3.176	3.104	3.267	3.213
rHO <sub>3</sub>	Normal	2.705	2.536	2.539	2.991
	CP opt	3.108	2.997	3.265	2.980
	CP opt (sim.)	2.763	2.654	2.848	2.754
rCO	Normal	3.704	3.506	3.596	3.497
	CP opt	3.545	3.511	3.599	3.623
	CP opt (sim.)	3.762	3.651	3.857	3.760
a(HO <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	Normal	59.3	58.0	41.7	45.8
	CP opt	44.4	45.8	41.7	48.7
	CP opt (sim.)	59.3	59.3	59.4	58.0
a(HO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Normal	59.4	58.1	77.2	70.3
	CP opt	74.3	70.3	77.2	67.4
	CP opt (sim.)	59.3	59.3	59.4	58.0
a(CHO <sub>2</sub> )	Normal	180.0	180.0	168.5	163.7
	CP opt (sim.)	169.5	166.7	168.5	166.4
	CP opt	180.0	180.0	180.0	180.0

Quan es fa el càlcul amb una base 6-31G(d,p), tant a nivell HF com a nivell MP2 es pot observar un comportament molt semblant. La superfície d'energia potencial sense corregir presenta un mínim simètric, mentre que quan s'aplica la correcció de CP, aquest mínim passa a ser asimètric. Les energies d'interacció són molt semblants (sempre les corregides amb CP estan una mica per sota). Si ara no es permet que aquesta geometria perdi la simetria, i es busca un punt estacionari en la nova superfície de potencial, s'arriba a un punt estacionari amb una freqüència imaginària, és a dir, igual que abans es tracta d'un estat de transició. Tal com passava a nivell HF/D95++(d,p), les energies d'interacció només corregides per la correcció de counterpoise de la superfície corregida i la superfície simètrica corregida són molt semblants, essent menys negativa l'energia que correspon a la superfície simètrica. Quan aquestes energies es corregeixen amb l'energia vibracional de punt zero (ZPVE), o amb la correcció entàlpica esdevenen més negatives que les corresponents a la superfície d'energia corregida amb CP no simètrica, cosa que fa pensar que aquests complexos són més estables.

En el mètode més complet de tots, el MP2/D95++(d,p), és allà a on es troben canvis més importants. Els mínims de la superfície normal i de la corregida amb CP són complexos asimètrics, bastant propers energèticament parlant ( i per tant també de geometries semblants). Quan s'aplica les correccions de ZPVE o entàlpiques sobre les energia d'interacció corregides amb CP d'ambdues superfícies (-1.14 i -1.16 kcal/mol respectivament), els valors de les energies d'interacció esdevenen molt petits, més que no pas les correccions abans esmentades. Això corrobora el que Turi *et al.*<sup>1</sup> ja varen veure, predient que probablement es tractés d'un complex amb un enllaç d'hidrogen simètric a tres centres, ja que l'energia final es troba per sota de la correcció del punt zero. Quan a aquest complex se l'obliga a que sigui simètric, aquest té una energia d'interacció corregida amb CP una mica més baixa que no pas en el cas de les superfícies asimètriques. Per tant es pot pensar que el complex serà simètric. Pel que fa a les freqüències, veiem que aquest últim cas tenim un freqüència imaginària de  $9i \text{ cm}^{-1}$ , la qual ens dóna una idea de una superfície molt plana.

**Taula V.** Comparació entre les freqüències del complex HCN/O<sub>3</sub> en una superfície normal, una optimitzada amb CP i una optimitzada amb CP forçant la simetria. (cm<sup>-1</sup>)

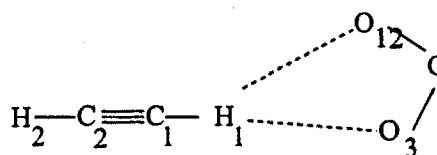
	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Normal	28	53	24	24
CP opt	28	30	24	27
CP opt (sim)	49i	48i	46i	9i
Normal	53	63	44	42
CP opt	43	52	41	37
CP opt (sim)	44	46	36	35
Normal	55	67	64	66
CP opt	72	74	65	50
CP opt (sim)	46	49	36	35
Normal	64	87	71	79
CP opt	74	78	70	67
CP opt (sim)	59	69	50	58
Normal	150	162	121	126
CP opt	129	133	122	124
CP opt (sim)	136	135	127	125
Normal	859	737	850	719
CP opt	855	731	850	719
CP opt (sim)	858	734	853	711
Normal	907	771	885	738
CP opt	910	764	888	734
CP opt (sim)	894	740	873	736
Normal	932	844	889	739
CP opt	917	784	892	738
CP opt (sim)	915	785	887	736
Normal	1447	1177	1424	1185
CP opt	1440	1176	1424	1185
CP opt (sim)	1449	1178	1432	1186
Normal	1539	2041	1557	1997
CP opt	1550	2039	1557	1998
CP opt (sim)	1540	2040	1546	1998
Normal	2434	2392	2405	2440
CP opt	2432	2378	2405	2441
CP opt (sim)	2433	2378	2406	2909
Normal	3642	2511	3619	3475
CP opt	3633	3504	3624	3480
CP opt (sim)	3640	3511	3630	3484



**Figura 2.** Comparació entre les superfícies normal i corregida amb CP. Els punts a i c representen les estructures optimitzades en la superfície normal i la corregida, respectivament, mentre que els punts b i d representen cada geometria optimitzada en l'altre superfície.

### B - HCCH/O<sub>3</sub>

Els resultats per al complex HCCH/O<sub>3</sub> es presenten a les **Taules IV, V i VI**, així com a la **Figura 3**. Igual que en el complex anterior, s'han considerat que les dues molècules es troben sobre el mateix pla. Dues possibles simetries s'han estudiat, la que mostra la **Figura 3** i la simètrica, és a dir, que les distàncies  $r_{h1o1}$  i  $r_{h1o2}$  són iguals i que l'angle format per C<sub>1</sub>H<sub>1</sub>O<sub>2</sub> sigui de 180°. En la superfície no corregida pel BSSE, i amb una base 6-31G(d,p), aquest complex és simètric, mentre que amb una base doble zeta amb difuses i polarització, D95++(d,p), aquest mínim és asimètric. Quan s'afegeix la correcció de CP en la construcció de la superfície, tots quatre nivells de càlcul porten a una geometria mínima no simètrica. Igual que s'ha fet amb el dímer anterior, s'ha constret la geometria simètrica i s'ha construït la nova superfície de potencial.



**Figura 3.** Geometria del complex HCCH...O<sub>3</sub>.

Taula IV. Resultats energètics per al complex HCCH/O<sub>3</sub>. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Superfície normal				
Mínim <sup>a</sup>	-301.085455	-301.955868	-301.163816	-302.030174
Mínim CP <sup>b</sup>	-301.085227	-301.955405	-301.163815	-302.030125
Mínim CP <sup>b'</sup>	-301.085429	-301.955701	-301.163766	-302.030098
HCN	-76.821837	-77.081668	-76.834069	-77.090099
O <sub>3</sub>	-224.261436	-224.869545	-224.32844	-224.937288
ZPVE				
Dímer	24.45	23.34	24.11	23.15
HCN	18.41	16.40	18.21	16.39
O <sub>3</sub>	5.49	6.18	5.47	6.22
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-301.084222	-301.952756	-301.163430	-302.028449
Mínim <sup>d</sup> normal	-301.084148	-301.952538	-301.163430	-302.028338
ZPVE	24.32	23.03	24.03	22.94
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-301.084179	-301.952699	-301.163363	-302.028451
ZPVE	24.25	22.94	23.97	23.17
Superfície normal				
E <sub>int</sub>	-1.37	-2.92	-0.83	-1.75
CP corr	0.82	2.09	0.24	1.15
ZPVE corr	0.55	0.76	0.43	0.54
Entalpia corr	1.02	1.16	0.95	0.99
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-0.55	-0.83	-0.58	-0.60
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (ZPVE)	0.00	-0.07	-0.15	-0.06
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (Ental.)	0.47	0.33	0.37	0.39
Superfície corregida amb CP				
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-0.60	-0.97	-0.58	-0.67
CP corr	0.63	1.66	0.24	1.05
ZPVE corr	0.42	0.45	0.35	0.33
Entalpia corr	0.93	0.97	0.90	0.89
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (ZPVE)	-0.18	-0.52	-0.23	-0.34
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr) (Ental.)	0.33	0.00	0.32	0.23



Taula IV (Continuació)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Superfície corregida amb CP (superfície simètrica)				
$E_{int}^{CP}$	-0.57	-0.93	-0.54	-0.67
CP corr	0.78	1.88	0.25	1.03
ZPVE corr	0.35	0.36	0.29	0.56
Entalpia corr	0.34	0.38	0.32	1.14
$E_{int}^{CP} (corr)_{(ZPVE)}$	-0.22	-0.57	-0.25	-0.11
$E_{int}^{CP} (corr)_{(Ental.)}$	-0.23	-0.56	-0.22	0.47

<sup>a</sup> Punt a en la **Figura 2**

<sup>b</sup> Punt b en la **Figura 2**

<sup>b'</sup> Anàleg al punt b però en la superfície simètrica.

<sup>c</sup> Punt c en la **Figura 2**

<sup>c'</sup> Anàleg al punt c però en la superfície simètrica.

<sup>d</sup> Punt d en la **Figura 2**

En la **Taula IV** es troba l'anàlisi energètica per una superfície optimitzada normal, una optimitzada amb la correcció de counterpoise i una tercera a on s'ha forçat la simetria del complex. Aquesta última superfície s'ha calculat degut als resultats prèviament reportats per Turi *et al.*<sup>1</sup>. Igual que amb el dímer NCH/O<sub>3</sub>, en cas HF/D95++(d,p) la superfície corregida amb CP convergeix a la normal, és a dir, a la no corregida. Podem tornar a afirmar que aquesta base amb el mètode Hartree-Fock és la millor per al tractament del BSSE, és a dir, l'error de superposició de base és mínim. Quan es força que el complex sigui simètric, l'energia d'interacció corregida amb CP és menys negativa, el complex és menys estable, però igual com passava amb el HCN/O<sub>3</sub> al corregir aquesta energia amb ZPVE o amb la correcció entàlpica, l'energia d'aquesta nova superfície és més negativa que no pas la superfície simètrica.

Quan es treballa amb una base 6-31G(d,p), el mínim de la superfície no corregida amb CP és simètric, mentre que quan s'hi afegeix la correcció per l'error de superposició de base aquesta geometria es torna simètrica. Aquest fet, que ja l'havíem observat en el complex anterior, és indiferent de quin sigui el mètode de càlcul utilitzat, HF o MP2. Quan es força que la geometria sigui simètrica l'energia d'interacció sense la correcció entàlpica ni la ZPVE és

menys negativa, menys estable, encara que un cop corregida totalment, el complex amb geometria simètrica esdevé més estable. Igual que passava amb el cas del complex NCH/O<sub>3</sub>, això fa pensar en la possibilitat d'un enllaç d'hidrogen a tres centres.

Un fet comú en tots els nivells de càlcul, en el cas de la superfície no corregida i el de la corregida amb CP sense forçar la geometria, és l'aparició d'una energia d'interacció (amb la correcció entàlpica inclosa) positiva, és a dir, tindríem superfícies repulsives. Aquest fet ja l'havien observat Turi *et al.*<sup>1</sup>. Quan es força la geometria simètrica, totes les energies d'interacció totalment corregides (a excepció del nivell de càlcul MP2/D95++(d,p)) esdevenen negatives, per tant les superfícies tornen a ser atractives.

**Taula V.** Comparació entre els paràmetres geomètrics de HCN/O<sub>3</sub> en una superfície normal, una optimitzada amb CP i una optimitzada amb CP forçant la simetria. Distàncies en Å.

		6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
		HF	MP2	HF	MP2
rH <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	Normal	2.887	2.641	2.793	2.529
	CP opt	2.735	2.584	2.793	2.683
	CP opt (sim.)	2.977	2.810	2.979	2.884
rH <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	Normal	3.306	3.085	3.531	3.358
	CP opt	3.440	3.307	3.531	3.417
	CP opt (sim.)	3.404	3.266	3.405	3.353
rH <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	Normal	2.888	2.641	3.419	3.273
	CP opt	3.303	3.113	3.419	3.217
	CP opt (sim.)	2.977	2.800	2.979	2.884
rC <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	Normal	3.893	3.635	3.837	3.554
	CP opt	3.783	3.636	3.837	3.722
	CP opt (sim.)	3.986	3.810	3.990	3.893
a(H <sub>1</sub> O <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )	Normal	59.5	58.1	44.1	41.2
	CP opt	45.5	46.2	44.1	46.0
	CP opt (sim.)	59.4	58.3	59.5	58.1
a(H <sub>1</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Normal	59.5	58.1	74.8	75.0
	CP opt	73.3	70.0	74.8	70.2
	CP opt (sim.)	59.4	58.3	59.5	58.4
a(C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	Normal	180.0	180.0	174.5	179.9
	CP opt (sim.)	170.6	168.6	174.5	175.7
	CP opt	180.0	180.0	180.0	180.0

A nivell MP2/D95++(d,p) és on es troben canvis més importants. Quan s'optimitza la superfície de potencial corregida amb CP, veiem que tenim dos mínims, l'anomenat *c* (superfície sense forçar la geometria) i el *c'* (forçant la geometria a ser simètrica). Tots dos han estat caracteritzats a partir de les freqüències de vibració, totes són positives. Pel que fa a les energies d'interacció corregides amb CP corresponents a aquests dos mínims són igual (-0.67 kcal/mol), encara que quan es corregeixen vibracionalment o entàlpicament la simètrica esdevé més repulsiva que no pas la no simètrica (en el cas de la correcció entàlpica) o menys atractiva la simètrica de la asimètrica (quan s'aplica la correcció vibracional). Això ens pot fer dubtar de sobre la correcció entàlpica.

**Taula VI.** Comparació entre les freqüències vibracionals del complex HCN/O<sub>3</sub> en una superfície normal, una optimitzada amb CP i una optimitzada amb CP forçant la simetria.(cm<sup>-1</sup>)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Normal	33	44	20	17
CP opt	22	24	18	13
CP opt (sim)	29i	39i	28i	6
Normal	41	48	42	49
CP opt	35	29	26	24
CP opt (sim)	33	30	20	14
Normal	51	63	47	58
CP opt	48	54	43	36
CP opt (sim)	35	37	31	32
Normal	58	74	57	72
CP opt	52	64	47	53
CP opt (sim)	41	54	42	47
Normal	118	130	102	110
CP opt	98	100	91	97
CP opt (sim)	100	100	96	96
Normal	817	475	784	541
CP opt	809	464	780	526
CP opt (sim)	807	454	777	523
Normal	821	512	786	542
CP opt	911	478	781	532
CP opt (sim)	811	478	781	532

Taula VI (Continuació)

	6-31G(d,p)		D95++(d,p)	
	HF	MP2	HF	MP2
Normal	855	734	848	731
CP opt	852	729	848	731
CP opt (sim)	853	731	849	731
Normal	896	778	872	747
CP opt	889	766	868	737
CP opt (sim)	882	756	864	733
Normal	910	823	876	750
CP opt	893	777	871	743
CP opt (sim)	892	777	871	743
Normal	1449	1174	1434	1183
CP opt	1450	1175	1433	1173
CP opt (sim)	1452	1175	1434	1183
Normal	1537	1997	1547	1951
CP opt	1541	1996	1546	1951
CP opt (sim)	1538	1997	1544	1951
Normal	2241	2394	2206	2444
CP opt	2241	2381	2205	2441
CP opt (sim)	2241	2381	2205	2613
Normal	3583	3496	3567	3451
CP opt	3580	3492	3569	3456
CP opt (sim)	3582	3495	3571	3457
Normal	3695	3584	3679	3544
CP opt	3693	3581	3680	3547
CP opt (sim)	3695	3583	3681	3548

## CONCLUSIONS

Hem pogut observar un comportament paral·lel entre els dos complexos, ja que tots dos acaben presentant un tipus d'enllaç d'hidrogen molt semblant. En tots els casos es pot tornar a observar el que ja havia vist Tuti *et al.*, ambdós complexos tenen un enllaç d'hidrogen a tres centres. Aquest fet s'ha pogut veure a partir del doble pou que apareix en els diferents complexos, el qual té una barrera, en alguns casos, inferior a la ZPVE. Fins i tot, en el càlcul MP2/D95++(d,p) el complex simètric que fins ara era un estat de transició (amb una barrera realment petita) esdevé un mínim.

## REFERÈNCIES

1. L.Turi i J.J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **97**, 7899 (1993).
2. S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, J.J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024 (1996).
3. S. F. Boys, and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970);
4. Z. Mielke i A. Andrews, *J. Phys. Chem.* **94**, 3519 (1990).
5. *Gaussian 94*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B.G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
6. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
7. C. Møller i M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
8. P. Császár i P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984).



### 3.2.3 L'EFECTE DE L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE SOBRE LA SUPERFÍCIE DEL DÍMER D'AIGUA CALCULADA A NIVELL HARTREE-FOCK, MØLLER-PLESSET, I FUNCIONAL DE LA DENSITAT.

S.Simon. M. Duran i J.J. Dannenberg, *enviat*.

---

#### RESUM

Molts estudis ha mostrat que el BSSE creix quan es passa de calcular l'energia d'interacció d'un nivell HF a un nivell MP2 utilitzant la mateix base. La correcció de CP en càlculs MP està molt qüestionada, encara que el fet de que sigui més gran és totalment lògic degut a que les superfícies calculades amb MP són més atractives del compte. En aquesta secció s'estudia l'efecte que tenen les optimitzacions geomètriques en les superfícies d'energia potencial que contenen la correcció de counterpoise. S'estudia el cas del dímer d'aigua a nivell HF, MP2, MP3 i MP4 així com DFT. S'observarà que quan aquest dímer s'optimitza amb la correcció de counterpoise inclosa, la tendència del BSSE és la mateixa que sense la correcció.

---

## INTRODUCCIÓ

Normalment s'apliquen correccions per l'error de superposició de base en els càlculs de les interaccions intermoleculares quan s'utilitzen càlculs *ab initio* amb bases per sota del límit Hartree-Fock. L'origen d'aquest error es deu a que les funcions de base no utilitzades de la segona unitat en un complex pot augmentar la base de la primera, per tant fent-li baixar l'energia si es compara amb la unitat calculada tota sola. La primera unitat causa el mateix error sobre la segona. Mentre que hi ha moltes correccions que es discuteixen en la literatura, la correcció de counterpoise proposada per Boys i Bernardi<sup>1</sup> continua essent la més utilitzada per tal de corregir el BSSE. El mètode de CP calcula cadascuna de les unitats amb les funcions de base de les altres (sense nucli ni electrons), utilitzant els orbitals fantasmes. Si utilitzem la nomenclatura de la secció (3.2.1), l'energia d'interacció corregida amb CP és la següent:

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}} = E_{\text{super}} - \sum_{i=1}^n E_{\text{mopt}}^i + \sum_{i=1}^n (E_{\text{mf}}^i - E_{\text{mf}}^{i*}) \quad (1)$$

a on  $E_{\text{super}}$  representa l'energia de la supermolècula,  $E_{\text{m}}$  representa l'energia de cada monòmer, i els subíndexs 'opt' i 'f' es refereixen al monòmer optimitzat sol i a la geometria congelada del complex, mentre que l'asterisc "\*" es refereix als monòmers calculats amb àtoms 'fantasmes'.

Aquest mètode ha estat moltes vegades discutit a la literatura.<sup>2</sup> Normalment la correcció CP s'afegeix com una correcció puntual a una geometria optimitzada del complex. Com que el BSSE és una atracció no física entre dues unitats, la correcció de CP hauria de fer que el complex fos menys estable, per tant la distància intermolecular més llarga comparant-la amb la obtinguda per una optimització normal. Per tant s'hauria d'utilitzar la correcció de CP per tal de corregir les geometries i les energies d'interacció. Recentment hem desenvolupat un mètode per tal de poder optimitzar geometries en una superfície de potencial corregida amb counterpoise.<sup>3</sup> Altres autors han obtingut superfícies corregides amb CP, encara que ho han hagut de fer pel camí llarg de calcular-les punt a punt.<sup>4</sup>



Molts estudis han mostrat que el BSSE creix quan es passa de calcular l'energia d'interacció d'un nivell HF a un nivell MP2 utilitzant la mateixa base. També molts d'aquests estudis veuen que l'energia d'interacció a un nivell MP2 són en general massa atractives. Per tant un increment del CP és totalment raonable, ja que aquest, el que fa és desestabilitzar el sistema. Per altre banda, la validesa de la correcció CP en els càlculs MP ha estat bastant qüestionada degut a la seva aparent utilització de les correccions pertorbatives relacionades amb excitacions als orbitals fantasmes que en realitat no existeixen en el dímer. Com a conseqüència de la nostra facilitat per poder calcular superfícies corregides amb CP, s'ha trobat que les geometries MP2 corregides amb CP normalment tenen una distància més gran entre les unitats monomèriques que no pas quan s'optimitza la geometria sense la correcció de CP.

El dímer d'aigua ha estat àmpliament estudiat. Té una superfície molt plana; per tant, la seva geometria serà molt sensible al canvi del mètode de càlcul. La distància experimental és 2.99 Å.<sup>5</sup> Aquest valor correspon a una distància de 2.946 Å quan s'han portat a terme les correccions de l'enharmocitat de les vibracions del dímer.<sup>6</sup> Els càlculs Hartree-Fock normalment donen una separació O...O massa llarga comparant-la amb el valor experimental, mentre que els càlculs MP2 generalment prediuen distàncies O...O una mica massa curtes. Càlculs DFT prediuen interaccions O...O encara més curtes que no pas MP2.<sup>7</sup>

Tal com hem vist, el dímer d'aigua és una bona eina de test per el càlcul de superfícies d'energia potencial corregides amb CP. En aquesta secció s'estudia l'efecte de les optimitzacions geomètriques en les superfícies d'energia potencial que contenen la correcció de counterpoise pel BSSE en el dímer d'aigua. L'estudi es portarà a terme a nivell Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset de segon ordre (MP2), tercer ordre (MP3) i quart ordre amb simples, dobles i quarts (MP4SDQ), utilitzant *frozen-core* o pertorbacions totals; a més també s'han fet càlculs dintre el camp de la teoria del funcional de la densitat (DFT) amb funcionals híbrids diferents, B3W91 i B3LYP. Es va utilitzar la mateixa base en tots el càlculs per tal de que fossin consistents, D95++(d,p). Aquesta base dóna una bona energia d'interacció per molt complexes de pont

d'hidrogen, encara que està bastant lluny del límit HF per tant la correcció de CP és bastant significativa.

## METODOLOGIA

Tots els càlculs han estat portats a terme utilitzant el paquet de programes de GAUSSIAN 94.<sup>8</sup> Les superfícies de potencial corregides amb CP es calcularan tal com es descriu en la referència (3). Les components x, y, i z dels moments dipolars han estat calculades com a suma algebraica de moments dipolars individuals utilitzant l'equació (2) per les correccions de CP, a on cadascun dels  $p_j$  representa una component del camp elèctric al llarg de les coordenades cartesianes. Aquesta correcció ha estat possible degut a que el moment dipolar és la primera derivada de l'energia respecte el camp elèctric.

$$\frac{\partial E_{\text{int}}^{\text{CP}}}{\partial p_j} = \frac{\partial E_{\text{super}}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial E_{\text{mf}}^i}{\partial p_j} - \frac{\partial E_{\text{mf}}^{i^*}}{\partial p_j} \right) \quad (2)$$

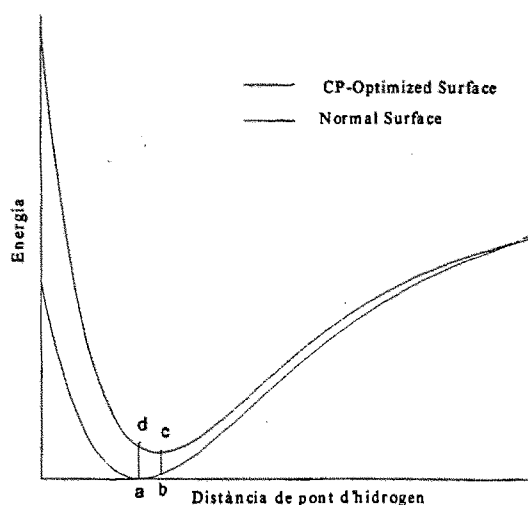
## RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats dels càlculs optimitzats amb la correcció de CP es troben recollits a la **Taula I**. El que un observa de forma immediata és que els càlculs MP prediuen un distància O...O bastant més llarga (sobre 0.1 Å) per geometries optimitzades amb CP que per les geometries obtingudes sense corregir. Això fa que el que abans semblava estar totalment d'acord amb les dades experimentals ara sembli un seriós error. Quan es passa de MP2 a ordres superiors (MP3 i MP4SDQ) es troba un increment semblat en les distàncies O...O quan es passa d'una geometria optimitzada normal i una optimitzada amb la correcció de CP. Les distàncies O...O que es troben amb la metodologia DFT també s'han incrementat bastant, passant de valors significativament petits a uns altres massa grans.

**Taula I.** Energies d'interacció, distàncies i angles d'enllaç, moment dipolars i correcció de counterpoise per ambdues superfícies optimitzades de forma normal i amb la correcció de counterpoise.

	Eint	O...O	angle	mom. Dip.	CP
Superfície normal					
HF	-4.90	2.998	1.29	3.316	
B3PW91	-5.41	2.878	3.67	3.092	
B3PLYP	-5.96	2.880	3.89	3.117	
MP2 fc	-6.45	2.907	2.10	3.294	
MP2 full	-6.48	2.906	2.13	3.285	
MP3 fc	-6.14	2.927	2.53	3.296	
MP3 full	-6.17	2.925	2.46	3.300	
MP4SDQ fc	-6.10	2.935	2.03	3.308	
MP4SDQ full	-6.13	2.931	2.06	3.339	
Superfície corregida amb CP					
HF	-4.31	3.041	2.03		0.56
B3PW91	-4.66	2.912	3.93	3.147	0.74
B3PLYP	-5.22	2.912	5.00	3.086	0.72
MP2 fc	-4.59	2.998	4.59	3.254	1.76
MP2 full	-4.75	3.010	4.12	3.216	1.59
MP3 fc	-4.50	3.011	4.03	3.200	1.56
MP3 full	-4.62	3.022	3.63	3.252	1.44
MP4SDQ fc	-4.39	3.029	4.94	3.191	1.61
MP4SDQ full	-4.49	3.034	3.76	3.249	1.62

Les energies d'interacció trobades optimitzant amb CP són més negatives que aquelles calculades aplicant la correcció del CP al complex optimitzat de forma normal. Aquest fet es pot observar en la **Figura 1**, a on es veu que l'energia d'interacció en la superfície corregida (punt d) amb CP obtinguda per a partir d'aplicar el CP en el mínim geomètric trobat de forma normal (punt a) és més alta que el mínim trobat amb la correcció de Counterpoise (punt c).



**Figura 1.** Comparació entre les superfícies normal i corregida amb CP. Els punts a i c representen les estructures optimitzades en la superfície normal i la corregida, respectivament, mentre que els punts b i d representen cada geometria optimitzada en l'altre superfície.

Totes les energia d'interacció són menys negatives que les trobades experimentalment<sup>9</sup> de  $5.4 \pm 0.7$  kcal/mol excepte per MP2(full) el qual es troba dintre de l'error experimental. Tot i això, aquestes són bastant semblants a les reportades per Jordan per MP2 corregit amb CP sobre una geometria optimitzada amb una base bastant més gran. L'energia d'interacció MP2(full)/D95++(d,p) corregida amb CP és més negativa que la trobada per Jordan. Per altra banda, totes les energies calculades sobre una superfície no corregida amb CP a nivell MP2 prediuen energies d'interaccions que són massa negatives comparades amb el resultat experimental i queden fora de l'error experimental.

Els càlculs no corregits per MP2 prediuen que el dímer d'aigua és massa estable, amb una distància O...O que és massa curta, en canvi, quan aquesta es calcula mitjançant la correcció de CP es prediu que no és suficientment estable i la distància és clarament massa llarga. A on està el problema?

Els càlculs MP2 utilitzen la teoria de pertorbació de segon ordre per tal d'ajustar la funció d'ona que (normalment) es calcula mitjançant un procés HF. Les interaccions es calculen utilitzant termes com els que s'indiquen en la següent equació:

$$E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_0^{(0)} d\tau \right|^2}{E_i^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (3)$$

Totes les interaccions són resultat de pertorbacions que comporten excitacions dobles des de l'estat de referència. Com que el numerador és el quadrat d'un terme d'interacció, sempre és positiu. El denominador sempre comporta una diferència d'energia entre orbitals ocupats i virtuals, per tant, tampoc fa canviar el signe. Com a resultat es té que qualsevol terme MP2 és una estabilització. Com a resultat de ser un mètode pertorbatiu, cada terme representa una excitació específica només amb l'estat de referència, no amb altres estats excitats. Com a resultat, afegir funcions de base (la qual cosa fa que apareguin excitacions noves) sempre estabilitzarà la funció de referència mentre el solapament amb l'estat de referència no sigui zero. Al límit Hartree-Fock, l'error

de superposició de base, BSSE, desapareixerà per als càlculs HF, encara que aquest no desapareixerà per càlculs MP2. El BSSE existirà sempre en els càlculs MP2 a qualsevol nivell de càlcul, fins i tot quan s'utilitzi la funció d'ona exacte. Millors funcions de base comporten una millora en els càlculs MP2, així com en els càlculs HF. Si es millora la base es millora la funció HF de referència sobre les quals s'apliquen les pertorbacions MP2. Per tant, afegir noves funcions de base comportarà dos efectes competitius: a) proveir estats excitats addicionals que poden interactuar amb l'estat fonamental, per tant augmentant l'estabilització MP2 per aquell estat, i b) millorar l'estat fonamental HF, per tant el fan menys sensible a una estabilització deguda a les pertorbacions MP2. Per exemple, tots els càlculs MP2 no corregits de Jordan es troben dintre l'error experimental de l'energia d'interacció ja reportada anteriorment.

Ordres més grans de MP generalment comporten energies d'interacció més negatives i distàncies d'enllaç més llargues ( ja que la base utilitzada és bastant bona). Aquestes dues tendències són evidents en els resultats d'aquest treball. En ordres més alts de MP, no totes les pertorbacions són necessàriament més estabilitzants.

## CONCLUSIONS

S'ha estudiat el comportament del dímer d'aigua quan s'optimitzava amb la correcció de counterpoise inclosa. Aquest estudi l'hem fet amb tres metodologies diferents, HF, teoria de pertorbacions i DFT. Els dímers calculats amb la metodologia MP2 donen un error de superposició de base bastant importat, aquest es veu amb la correcció de counterpoise. Aquesta correcció compensa el fet de que aquestes superfícies són massa atractives. Quan el dímer d'aigua se li calcula la superfície d'energia potencial corregida amb BSSE, la tendència és la mateixa, és a dir, la correcció de counterpoise és més gran per MP2 que no pas per HF.

## REFERÈNCIES

1. S. F. Boys, and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970); b) A. Meunier, B. Levy, and G. Berthier, *Theor. Chim. Acta*, **29**, 49 (1973); c) H. B. Jansen, and P. Ross, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 40 (1969).
2. D. W. Schwenke, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2418 (1984); b) M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, and H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.*, 2279 (1986), 2279; c) K. Szalewicz, S. J. Cole, W. Kolos, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3662 (1988); d) L. Turi, and J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2488 (1993); e) J. H. van Lenthe, J. G. C. M. van Duijneveldt - van Rijdt, and F. B. van Duijneveldt, "Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, vol. II, K. P. Lawley, ed., (1987), John Wiley & Sons; f) M. Gutowski, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and F. B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4728 (1993); g) D. B. Cook, J. A. Sordo, and T. L. Sordo, *Int. J. Quant. Chem.*, **48**, 375 (1993).
3. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J., *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024 (1996).
4. Y. Bouteiller, and H. Behrouz, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6033 (1992); b) J. E. Del Bene, and; H. D. Mettee, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5387 (1991); c) J. M. Leclercq, M. Allavena, and Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4606 (1983).
5. Dyke, T. R.; Mack, K. M.; *J. Phys. Chem.*, **1977**, 66, 492, 498.
6. Odutola, J. A.; Dyke, T. R., *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 5062.
7. Kim, K.; Jordan, K. D., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10089.
8. *Gaussian 94*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B.G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
9. Curtis, L. A., Frurip, D. J.; Blander, M., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 2703.
10. Funcions de base pobres com ara la STO-3G, donen correccions de CP més grans que no pas l'energia d'interacció.





### **3.3 FUNCIONS FLOTANTS, BSSE I INTERACCIONS MOLECULARS**



### 3.3.1 INTERACCIONS ELECTROSTÀTIQUES BASADES EN CÀLCULS *AB INITIO* DE FUNCIONS DE BASE FLOTANT. EL PENTÀMER D'AIGUA.

*J. Phys. Chem*, **101**, 1549 (1997)

---

#### RESUM

Es presenten les interaccions electrostàtiques que provenen de càlculs *ab initio* en funcions de base flotant HF/D95\*\* per al pentàmer d'aigua tetraèdric. Degut a que les funcions de base flotant compleixen el Teorema de Hellmann-Feynman, indicant que les forces en el nucli es poden calcular de forma clàssica, i com que la funció d'ona del pentàmer conté tots els efectes de polarització i polarització mútua, això permet poder calcular les interaccions intermoleculares clàssicament utilitzant propietats moleculars tretes de la funció d'ona de l'agregat. Es comparen les interaccions clàssiques calculades en funcions de base flotant amb les energies d'interacció calculades en una base normal (fixa) a nivell Hartree-Fock utilitzant el mètode de la supermolècula i les interaccions de parells. També es compararan les interaccions electrostàtiques clàssiques calculades a partir d'interaccions de punt de càrrega amb aquelles calculades a partir de la interacció de les càrregues de la molècula amb el camp elèctric creat per les altres. Es mostra que l'últim mètode (lliure dels efectes de penetració) conjuntament amb les funcions de base flotant dona una energia d'interacció 0.2 Kcal/mol. Les interaccions electrostàtiques que provenen dels càlculs normals (a funcions fixes) són massa fortes. Els càlculs pel mètode de càrregues puntuals per la funció d'ona normal són bastant propers als calculats utilitzant el mètode de la supermolècula degut a una cancel·lació dels efectes de penetració i la sobreestimació de les interaccions electrostàtiques. També es veurà que els moments dipolars dels possibles dímers no es poden derivar directament de la suma dels del monòmer, ni els del pentàmer dels monòmers o dímers.

---

## INTRODUCCIÓ

El Teorema de Hellmann-Feynman diu que les forces en el nucli es poden calcular clàssicament de la funció d'ona exacta.<sup>1</sup> Una extensió d'aquest principi indica que les interaccions intermoleculares es poden obtenir clàssicament a partir de la funció d'ona exacte de les unitats monomèriques que formen l'agregat. Les interaccions clàssiques seran purament electrostàtiques<sup>2</sup> si la funció d'ona dels monòmers reflecteix la distorsió electrònica i nuclear que aquests pateixen al passar de ser lliures a pertànyer a l'agregat. Per tant, els càlculs electrostàtics basats en una funció exacta per l'agregat hauria de definir correctament l'energia d'agregació. Aquests càlculs haurien de ser purament addicions de parells. La majoria dels tractament clàssics es basen en propietats derivades del la unitat monomèrica. Aquestes no son exactament addicions de parells ja que no tenen en compte els efectes de polarització ni de mútua polarització a causa dels efectes tres cossos o molt cossos respectivament.<sup>3</sup> Tot i això, les propietats moleculars que provenen de la funció d'ona de l'agregat encara inclouran les efectes de tots dos tipus de polarització.

Desafortunadament, la majoria de les funcions d'ona aproximades de què disposem no són prou bones per tal de que el Teorema de Hellmann-Feynman es pugui utilitzar. Tot i això, hi ha alguns grups<sup>4</sup> que han demostrat que càlculs basats en funcions de base flotant compleixen aquest teorema raonablement bé. Els càlculs basats en funcions de base flotant, permeten a les funcions tenir centres diferents d'aquells de l'àtom al qual estaven inicialment associades.

En aquest treball, utilitzem funcions de base flotant que compleixin el teorema de Hellmann-Feynman per tal de calcular un pentàmer de molècules d'aigua. Es portaran a terme tots els càlculs a nivell Hartree-Fock.<sup>5</sup> A més, s'investiga la relaxació deguda a la polarització en l'agregat de varis possibles parells. S'ha escollit el pentàmer tetraèdric considerat per Hermansson<sup>6</sup> per tal de poder compara les interaccions de  $n$ -cossos.

## METODOLOGIA

S'ha utilitzat el grup de programes GAUSSIAN 92<sup>7</sup> per tal de portar a terme càlculs a nivell Hartree-Fock amb una base d95\*\* (Doble zeta amb polarització en la molècula de oxigen i als hidrògens). Les opcions *massage* i *bq* ens han permès obtenir funcions de base situades en un nucli sense càrrega. En alguns càlculs s'han mantingut totes les funcions de base d'un mateix àtom per flotar conjuntament en un sol centre, en altres cada capa<sup>8</sup> de simetria esfèrica s'han situat individualment.

S'han portat a terme tres tipus de càlculs:

- (a) Càlculs amb funcions fixes, sense funcions de base flotants, (**NF**).
- (b) Els nuclis del pentàmer d'aigua s'han deixat en la geometria anterior. Les funcions de base s'han deixat optimitzar. En aquest tipus de càlculs, cada monòmer en el pentàmer és polaritzat de forma diferent, excepte  $W_4$  i  $W_5$ , els quals són iguals per simetria. S'han considerat tres esquemes diferents de flotació: (1) totes les funcions de base en un mateix centre (**1C**); (2) totes les funcions de base que corresponen al mateix orbital de valència junts (**VS**); (3) cada capa de simetria esfèrica es mou independentment, (**AF**). Per al primer esquema, **1C**, tan sols s'ha d'optimitzar un centre per àtom (nucli fixa), per **VS** dos centres per l'hidrogen (*s,p*) i quatre per l'oxigen (*1s,2s,2p,3d*), mentre que per **AF**, tres centres per l'hidrogen (*s-interna, s-externa, p*) i 7 per l'oxigen (*1s-interna, 1s-externa, 2s-interna, 2s-externa, 2p-interna, 2p-externa, 3d*). Per tant, els tres esquemes de flotació anteriors comporten 30, 50 i 80 centres a optimitzar, respectivament (incloent els 15 centres que no s'optimitzen en aquest treball).
- (c) Tots els possibles parells de monòmers (i.e. interaccions 1-2, 1-3, 1-4, i 1-5) es calculen utilitzant funcions flotants fixades en la posició del pentàmer. En aquest càlcul cada parell de monòmers tindrà una polarització diferent.

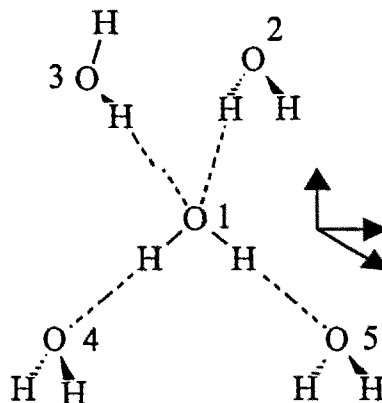
En tots els càlculs anteriors, (a), (b) i (c) s'han corregit les energies d'interacció pel BSSE utilitzant la correcció de Counterpoise (CP).<sup>9,10</sup>

Els càlculs electrostàtics s'han portat a terme de dues formes diferents. En el primer (PC), s'aproxima la densitat electrònica de cada capa com una càrrega puntual en el seu focus i cada nucli com una altra càrrega puntual en el seu centre. Per càrregues electròniques s'han considerat els valors de la població de Mulliken per a cada orbital.

En el segon mètode (qV), es calcula l'energia de cada molècula sota l'efecte del camp elèctric creat per les altres. Per fer-ho, s'ha utilitzat el pentàmer amb els diferents esquemes de flotació (NF, 1C, VS i AF), traient el nucli de la molècula en qüestió (les funcions es queden com a orbitals fantasmes igual que en un càlcul de la correcció de counterpoise). Es calcula el camp elèctric sobre la molècula eliminada (a cada punt que representa una posició nuclear o un focus d'una funció de base) i es multiplica per la càrrega d'aquests nuclis o funcions. La molècula que s'anul·la es calcula amb el mateix esquema de flotació. La suma de les interaccions del camp amb cada punt definit amb una càrrega nuclear o població de Mulliken ens dona l'energia d'interacció entre el camp generat per les quatre molècules restants en l'agregat amb la molècula que ha estat tret. Sumant les energies d'interacció de cadascuna de les molècules amb les quatre restants en l'agregat, en dona el doble de l'energia de pentàmer. La població de Mulliken de cada molècula que s'extreu del pentàmer és calculada sense orbitals fantasmes per tal d'assegurar que tota la densitat electrònica de la molècula es tingui en compte.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

S'ha partit de la geometria del pentàmer de la ref. 6, la qual ve representada en la **Figura 1**. Totes les cinc aigües tenen coordenades internes equivalents amb una distància O-H de 0.597 Å i un angle H-O-H de 104.4°. Les distàncies O...O són de 2.90 Å, mentre que l'angle entre els enllaços d'hidrogen de les aigües 2 i 3 és de 109.5°. Tots els enllaços d'hidrogen es mantenen lineals. En la **Taula I** es troben les energies d'interacció calculades de diferents formes. L'energia supermolecular es calcula restant de l'energia del pentàmer la suma de l'energia de cadascun dels monòmers amb les funcions fixades en la posició que tenien en el pentàmer. Cada unitat monomèrica tindrà energies un mica diferents degut a que la posició de les funcions és diferents en els diferents monòmers i l'orientació dels àtoms fantasma també n'és (excepte les aigües 4 i 5 que són iguals per simetria). Aquestes energies no inclouen la distorsió energètica ni geomètrica dels monòmers de passar a estar sol a pertànyer al pentàmer. En aquest estudi es tenen les aigües sempre en geometria fixa, per tant no tindrem l'energia de distorsió geomètrica. Tot i això, les funcions flotants en els monòmers tenen posicions diferents si es troben formant part del pentàmer o si es troben sols. La diferència d'energia entre la suma d'aigües amb les funcions en la posició que tenen en el pentàmer i cinc vegades l'energia d'una aigua optimitzada sola és de 0.50 kcal/mol en el cas AF.



**Figura1.** Geometria pel pentàmer d'aigua. Els numeros dels oxigen identifiquen els monòmers.

**Taula I.** Energies d'interacció (kcal/mol) per al pentàmer d'aigua calculat amb diferents mètodes.<sup>a</sup>

	Dos Cossos	qV	PC	Supermolècula
NF				
W1	-13.77	-21.07	-15.56	
W2	-3.55	-5.69	-4.82	
W3	-5.39	-7.36	-6.61	
W4	-3.64	-4.25	-3.39	
W5	-3.64	-4.25	-3.39	
Total/2	-14.99	-21.31	-16.88	-16.00
		PC		
W1	-13.80	-21.55	-16.34	
W2	-3.56	-5.90	-4.34	
W3	-5.40	-7.57	-6.14	
W4	-3.64	-4.31	-3.54	
W5	-3.65	-4.30	-3.54	
Total/2	-15.03	-21.82	-16.99	-16.04
		VS		
W1	-16.76	-20.98	-15.29	
W2	-3.00	-5.70	-4.06	
W3	-4.85	-7.26	-5.69	
W4	-4.19	-4.13	-3.34	
W5	-4.19	-4.13	-3.34	
Total/2	-14.99	-21.10	-15.86	-15.99
		AF		
W1	-12.36	-15.72	-6.06	
W2	-3.11	-2.31	-0.95	
W3	-4.5	-3.70	-2.42	
W4	-3.40	-3.73	-1.45	
W5	-3.40	-3.73	-1.45	
Total/2	-13.39	-15.49	-6.16	-14.42

<sup>a</sup> Els valors per cada aigua (W1-5) representen la suma de la seva interacció amb la suma de les altres. El valor de la supermolècula representa la supermolècula menys la suma de les altres 5 aigües corregit amb BSSE.

Les interaccions de parells (2-cossos) es calculen per a cada possible parella d'aigües amb funcions fantasmes en la resta de les molècules del pentàmer. Les funcions flotants estan fixades en la posició que tenen en el pentàmer. Les interaccions clàssiques es varen portar a terme de les dues formes abans explicades: interacció de càrregues puntuals (PC) i interacció de les càrregues de cada molècula amb el camp elèctric generat pels altres quatre (qV).

Per càlculs de supermolècula, les energies d'interacció totals per als càlculs amb funcions fixes (NF) i la suma d'energies de dos-cossos concorden bastant amb les reportades per Hermansson, tot i la diferència de base. L'energia total d'interacció decreix a mesura que s'augmenta la llibertat de flotació de la base.



La diferència més gran es troba en el cas **AF** (totes les funcions en centres diferents). Aquesta observació reflecteix el fet de que la flotació baixa més les energies de cada molècula d'aigua, individualment, que no pas la del pentàmer. La suma de les energies de 2-cossos sempre es troba 1 kcal/mol per sota del càlcul per la supermolècula. Això ens ve a dir, que l'efecte de la polarització (i polarització mútua) és similar per funcions flotants i funcions no flotant.

El càlcul **PC** és bastant instructiu. Per ambdós esquemes de flotació **NF** i **1C**, es prediu que la interacció és bastant més forta que no pas la predita per al càlcul de supermolècula. A mesura que s'incrementa la flotació de la base aquest mètode, **PC**, prediu cada vegada una interacció més feble. En l'esquema de flotació **VS**, l'energia d'interacció **PC** és molt propera a la calculada via supermolècula. Tot i això, quan es dóna encara més llibertat a la base, **AF**, la interacció esdevé 8 kcal/mol més feble pel mètode de càrregues puntuals (**PC**).

El mètode **qV** dóna resultats d'alguna forma diferents. Per als esquemes **NF**, **1C** i **VS**, les interaccions són bastant més fortes (6kcal/mol) que no pas les calculades per la supermolècula. Quan s'utilitza **qV** amb **AF** ens dóna una predicció molt semblant a la de supermolècula, 0.2 kcal/mol de diferència.

La raó d'aquestes discrepàncies prové de tres aproximacions que són necessàries per calcular la interacció clàssica entre dues molècules: (a) la definició de cada molècula individualment dintre del pentàmer; (b) la forma en què es defineix les densitat electròniques de l'agregat; (c) la forma en què es calcula la interacció de la densitat electrònica de l'agregat amb el nucli de cadascuna de les molècules. Anem a considerar-les per separat.

La definició d'un àtom en un molècula ja té bastants de problemes, per tant també els tindrà la definició d'una molècula en un agregat supermolecular. En particular, hom ha de decidir a quin àtom pertany la densitat electrònica. Encara que a la literatura es troba moltes definicions, no hi ha una forma correcta de

fer-ho, ja que l'equació de Schrödinger per una molècula (o supermolècula) no distingeix quins electrons són d'un mateix àtom. Nosaltres hem utilitzat la població de Mulliken per definir les càrregues puntuals. Aquesta, és l'aproximació més simple, encara que probablement no és la millor. Tot i això serveix per comprovar el model. Com que la densitat de càrrega d'una molècula necessàriament ha de solapar les altres, l'energia d'interacció calculada a partir de PC hauria de subestimar la fortalesa de les interaccions electrostàtiques reals. El fet de que aquestes interaccions són a vegades més fortes que les calculades pel mètode supermolecular (per NF i 1C) només s'explica pel fet que aquestes funcions no satisfan el Teorema de Hellmann-Feynman.

La definició de quina densitat electrònica pertany a un molècula té el mateix problema que acaben de descriure. Si s'utilitzen les poblacions de Mulliken sumades sobre tots els àtoms, es té la densitat electrònica de tota la molècula. Es continua fent el mateix error que en els càlculs PC, ja que la densitat de cada molècula penetra en les altres.

La forma en què es calcules les interaccions electrostàtiques pot fer augmentar o disminuir els efectes dels dos primer problemes. S'ha vist que el mètode PC està bastant afectat per aquests problemes. Això es pot observar particularment bé en el cas AF, a on la interacció és 8 kcal/mol per sota. La raó per això es deu aparentment al fet de que depèn de quines funcions de base floris (particularment la funció *1s-externa* de l'hidrogen) aquesta es desplaça relativament molt del nucli (sobre 0.5 Å) en la direcció de l'enllaç d'hidrogen. A més, aquestes funcions són molt més difuses que les *1s-internes*, per tant causen molta més penetració.

Es varen considerar altres aproximacions alhora de calcular les interaccions electrostàtiques. Una d'aquestes aproximacions va ser la utilització de les integrals que es calculen en el procés HF. Aquesta aproximació no eliminava el problema de la penetració. Durant el procés es varen trobar alguns resultats que prometien, el problema estava en que la utilització de les integrals

comportava un gran problema d'emmagatzemat de dades, i per tant es convertia en un mètode impracticable quan es treballava en sistemes un mica grans. També es varen utilitzar expansions multipolars, encara que no evitaven el problema de la penetració.

Al final es va triar el mètode **qV**. Es calcula el camp elèctric directament de la funció d'ona molecular. Clarament, hom obté una determinació del camp elèctric molt més acurada que no pas si s'utilitzen càrregues puntuals, multipols, etc. ja que aquest prové directament de la funció d'ona. Com que totes les aproximacions clàssiques essencialment estimen les interaccions del camp elèctric generat per varies molècules amb les densitat de càrrega, el mètode **qV** ens dóna l'aproximació més directe d'aquests mètodes. Com que les molècules de l'agregat estan definides com uns nuclis i unes densitats electròniques assignades a les funcions de base que corresponen a cada nucli, la definició molecular esdevé ambigua, encara que arbitrària.<sup>11</sup> En aquest cas no hem de tenir en compte el problema relacionat amb les poblacions solapades entre funcions de base de diferents molècules, ja que la molècula que interacciona amb les altres s'elimina del càlcul. La següent explicació serà sobre el mètode **qV** a menys que no es digui el contrari.

El fet de que els càlculs **AF** (base totalment desdoblada) mostri millor aproximació de l'energia d'interacció que el altres fa fer les següents observacions: La utilització d'una funció d'ona que no compleixi el Teorema de Hellmann-Feynman fa que en el càlcul electrostàtic d'energies d'interacció es puguin cometre grans errors. Els càlculs **NF** portaven a interaccions del 33% més altes que la interacció supermolecular i un 42% més que les interaccions de dos cossos calculades amb el mateix mètode. El fet de que la l'energia d'interacció calculada per **PC** sigui només un 6% més forta no és rellevant. L'energia calculada amb **PC** ha de ser més comparable a la calculada amb el mètode d'interaccions entre dos cossos. En aquest cas és un 12% més forta. Es veurà que les interaccions entre dos cossos encara tenen una part de

polarització. Per tant sobreestimen les interaccions electrostàtiques entre dos cossos, per tant l'error en els càlculs **PC** és fins i tot més gran. Els càlculs **PC** s'avenen molt bé amb l'energia d'interacció en el càlcul **VS**, encara que les energies **qV** encara tenen una mica d'error. En els càlculs a on la base es troba totalment desdoblada el càlcul **qV** és molt acurat, mentre que el **PC** dóna bastant error degut a la penetració, tal com s'ha discutit prèviament. Els resultats obtinguts fan pensar que el mètode **PC** dóna resultats bons degut a una cancel·lació d'error (ja s'havia vist abans).<sup>9(d)</sup> La funció d'ona **NF** no compleix el teorema de Hellmann-Feynman causant un sobreestimació de l'energia d'interacció electrostàtica. Alhora, els errors de penetració comporten a una subestimació d'aquestes interaccions. En certes situacions, els dos error quasi es cancel·len, comportant una mala conclusió de que la interacció electrostàtica és bastant acurada.

Clarament, el teorema de Hellmann-Feynman s'ha de complir per tal de que les interaccions electrostàtiques per una funció de orbitals moleculars estiguin ben aproximades. Tot i això, s'ha utilitzat tot sovint funcions d'ona que no compleixen aquest teorema per tal de parametritzar models electrostàtics basats en càrregues o expansions de multipols amb bastant d'èxit.<sup>12</sup> Hem pogut veure que els resultats que donen aquest models són a vegades bons deguts a cancel·lació d'errors.

En la **Taula II** es presenten els moment dipolars de les aigües individuals a diferents tractaments de OM. Els càlculs **NF**, **1C** i **VS** prediuen moments dipolars més grans que els càlculs **AF**. A més, la direcció dels moments dipolars canvien quan les gaussianes poden flotar. Per exemple, les aigües 4 i 5 tenen un component del moment dipolar X de 0.01 per al càlcul **NF** en el pentàmer d'aigua. Aquest valor canvia a 0.10 quan es porta un càlcul **AF**. Alhora, el moment dipolar per aquestes aigües passa de 2.24 a 2.00. Si no hi hagués canvis en la densitat electrònica quan s'ajunten les aigües per formar el pentàmer, el moment dipolar d'aquest últim es podria calcular a partir de la suma dels moments dipolars dels monòmers. El mateix es podria fer amb els

dímers, és a dir, calcular el seu moment dipolar a partir de la suma dels moments dels seus monòmers. També es podria calcular el moment dipolar del pentàmer fent una quarta part de la suma dels moments dipolars dels parells.

De la **Taula II** es pot veure com no es pot obtenir el moment dipolar del pentàmer a partir de la suma de moments dipolars dels monòmers o dels dímers. Tampoc es poden obtenir els moments dipolars dels dímers a partir de la suma dels moments dipolars dels monòmers que els formen. El moment dipolar és més gran quan es fa la suma de moments que no pas quan és calculat. Si s'examina el moment dipolar de cada un dels eixos Y i Z (els de les X és zero per simetria) es pot veure que la component Y decreix, mentre que la component Z creix si un el calcula a partir de la suma de monòmers o directament del pentàmer. Això ens permet veure com les diferents molècules d'aigua estan polaritzades de forma diferent si forma part d'un monòmer, dímer o pentàmer. Per tant, les interaccions electrostàtiques de dos aigües monomèriques subestimarà l'energia d'interacció col·lectiva del dímer, mentre que l'energia d'interacció electrostàtica de les aigües trata a partir de monòmers o dímers subestimarà la interacció en el pentàmer. La discrepància que es troba en el càlcul supermolecular o el de parell de cossos dona lloc a la cooperitivitat no additiva. Tot i això, el fet de que els moments dipolars no puguin predir els del dímer fa que les interaccions entre dos cossos no estigui ben descrita i sigui més forta que el que s'esperava.<sup>2</sup>

Ja s'ha vist que amb les interaccions  $qV$ , el càlcul **NF** sobreestimava l'energia d'interacció electrostàtica. A més, el moment dipolar augmenta quan es formen els dímers i el pentàmer. Això es pot deure a un augment de la polarització, tal com s'ha vist abans. També es pot deure a una mala definició de les interacció dipol-dipol a distàncies curtes. Si hi ha una penetració significant el moment dipolar ja no es podrà definir com una suma de vectors de moments dipolars.

Taula II. Moments dipolar (debye) per als monòmers, dímers, i pentàmer calculat en diferents mètodes.<sup>a</sup>

	X	Y	Z	Total	X	Y	Z	Total	Dif.
NF									
monòmers									
w1	0.00	0.00	2.23	2.23					
w2	0.00	0.09	2.22	2.22					
w3	0.00	-2.12	-0.65	2.22					
w4	-0.01	0.00	2.24	2.24					
w5	0.01	0.00	2.24	2.24					
Dímers									
D12	0.00	0.55	4.69	4.73	0.00	0.09	4.45	4.45	-0.27
D13	0.00	-2.50	1.93	3.16	0.00	-2.12	1.57	2.64	-0.51
D14	-0.44	0.00	4.75	4.77	-0.01	0.00	4.46	4.46	-0.31
D15	0.44	0.00	4.75	4.77	0.01	0.00	4.46	4.46	-0.31
D23	0.00	-2.06	1.53	2.56	0.00	-2.03	1.57	2.57	0.00
D24	-0.04	0.14	4.49	4.49	-0.01	0.09	4.46	4.46	-0.03
D25	0.04	0.14	4.49	4.49	0.01	0.09	4.46	4.46	-0.03
D34	-0.03	-2.14	1.62	2.69	-0.01	-2.12	1.58	2.65	-0.04
D35	0.03	-2.14	1.62	2.69	0.01	-2.12	1.58	2.65	-0.04
D45	0.00	0.00	4.43	4.43	0.00	0.00	4.47	4.47	0.05
Pentàmer									
Monòmers	0.00	-2.03	8.27	8.51					-1.17
Dímers	0.00	-2.00	8.57	8.80					-0.88
Supermolècula	0.00	-1.91	9.50	9.68					
1C									
monòmers									
w1	0.00	0.00	2.23	2.23					
w2	0.00	0.09	2.22	2.22					
w3	0.00	-2.12	-0.65	2.22					
w4	-0.01	0.00	2.24	2.24					
w5	0.01	0.00	2.24	2.24					
Dímers									
D12	0.00	0.55	4.69	4.73	0.00	0.09	4.45	4.45	-0.27
D13	0.00	-2.50	1.93	3.15	0.00	-2.12	1.57	2.64	-0.51
D14	-0.44	0.00	4.75	4.77	-0.01	0.00	4.47	4.47	-0.31
D15	0.44	0.00	4.75	4.77	0.01	0.00	4.47	4.47	-0.31
D23	0.00	-2.06	1.53	2.56	0.00	-2.03	1.57	2.57	0.00
D24	-0.04	0.14	4.49	4.49	-0.01	0.09	4.46	4.46	-0.03
D25	0.04	0.14	4.49	4.49	0.01	0.09	4.46	4.46	-0.03
D34	-0.04	-2.14	1.62	2.69	-0.01	-2.12	1.58	2.65	-0.04
D35	0.04	-2.14	1.62	2.69	0.01	-2.12	1.58	2.65	-0.04
D45	0.00	0.00	4.43	4.43	0.00	0.00	4.47	4.47	0.05
Pentàmer									
Monòmers	0.00	-2.03	8.27	8.52					-1.17
Dímers	0.00	-2.00	8.57	8.80					-0.88
Supermolècula	0.00	-1.91	9.50	9.69					

Taula II. (Continuació)

	X	Y	Z	Total	X	Y	Z	Total	Dif.
VS									
monòmers									
w1	0.00	0.00	2.23	2.23					
w2	0.00	0.09	2.21	2.21					
w3	0.00	-2.11	-0.65	2.21					
w4	-0.02	0.00	2.23	2.23					
w5	0.02	0.00	2.23	2.23					
Dímers									
D12	0.00	0.54	4.68	4.71	0.00	0.09	4.43	4.44	-0.27
D13	0.00	-2.48	1.92	3.14	0.00	-2.11	1.57	2.63	-0.51
D14	-0.45	0.00	4.74	4.76	-0.02	0.00	4.45	4.45	-0.30
D15	0.45	0.00	4.74	4.76	0.02	0.00	4.45	4.45	-0.30
D23	0.00	-2.05	1.52	2.55	0.00	-2.02	1.56	2.55	0.00
D24	-0.05	0.14	4.47	4.47	-0.02	0.09	4.44	4.44	-0.03
D25	0.05	0.14	4.47	4.47	0.02	0.09	4.44	4.44	-0.03
D34	-0.05	-2.13	1.62	2.68	-0.02	-2.11	1.58	2.64	-0.04
D35	0.05	-2.13	1.62	2.68	0.02	-2.11	1.58	2.64	-0.04
D45	0.00	0.00	4.41	4.41	0.00	0.00	4.46	4.46	0.05
Pentàmer									
Monòmers	0.00	-2.02	8.24	8.49					-1.35
Dímers	0.00	-1.99	8.55	8.77					-1.06
Supermolècula	0.00	-1.90	9.65	9.83					
AF									
monòmers									
w1	0.00	0.00	2.05	2.05					
w2	0.00	0.10	1.96	1.96					
w3	0.00	-1.90	-0.58	1.99					
w4	-0.10	0.00	1.99	2.00					
w5	0.10	0.00	1.99	2.00					
Dímers									
D12	0.00	0.54	4.25	4.29	0.00	0.10	-4.01	4.01	-0.27
D13	0.00	-2.26	1.82	2.90	0.00	-1.90	1.48	2.41	-0.50
D14	-0.51	0.00	4.34	4.37	-0.10	0.00	4.05	4.05	-0.32
D15	0.51	0.00	4.34	4.37	0.10	0.00	4.05	4.05	-0.32
D23	0.00	-1.82	1.34	2.26	0.00	-1.80	2.27	2.27	0.00
D24	-0.13	0.14	3.98	3.98	-0.10	0.10	3.95	3.95	-0.03
D25	0.13	0.14	3.98	3.98	0.10	0.10	3.95	3.95	-0.03
D34	-0.12	-1.92	1.45	2.41	-0.10	-1.90	2.37	2.37	-0.04
D35	0.12	-1.92	1.45	2.41	0.10	-1.90	2.37	2.37	-0.04
D45	0.00	0.00	3.94	3.94	0.00	0.00	3.99	3.99	0.04
Pentàmer									
Monòmers	0.00	-1.80	7.42	7.63					-1.18
Dímers	0.00	-1.77	7.72	7.92					-0.89
Supermolècula	0.00	-1.68	8.65	8.81					

<sup>a</sup> Els moments dipolars dels dímers es comparen amb la suma dels moments dipolars dels monòmers. Els moment dipolar del pentàmer es compara amb la suma dels monòmers i amb un quart de la suma dels moments dels dímers.

Els dipols **AF** augmenten de la mateixa forma que fan els **NF**. Els càlculs **AF** immobilitzen les funcions de base flotant en la posició que aquestes tenen en el pentàmer. Una reorganització electrònica és inevitable; tot i això, quan **HF** hagi convergit, la matriu densitat serà diferent per l'aigua sola o en el pentàmer. La no additivitat dels moments dipolars **AF** no és inconsistent amb els bons resultats de les energies d'interacció **qV** i supermoleculares. Per als càlculs **qV**, es tenen les càrregues a partir de les poblacions de Mulliken basades en la matriu densitat del pentàmer.

## CONCLUSIONS

Les interaccions intermoleculares per al pentàmer d'aigua tetraèdric es poden calcular via interaccions electrostàtiques de densitats de càrrega basades en la funció d'ona si (1) aquesta funció d'ona s'obté a partir de càlculs en funcions flotants i (2) la funció d'ona es calcula per l'agregat (no a partir de les unitat monomèriques). El teorema de Hellmann-Feynman s'ha de complir per tal de que les interaccions electrostàtiques siguin acurades. Utilitzant les funcions de base flotant es satisfà aquesta condició. La funció d'ona ha d'incloure els efectes de polarització així com els de polarització mútua dels monòmers. Si s'utilitza la funció d'ona de l'agregat es compleix aquesta condició, ja que cada monòmer ja està polaritzat.

Les interaccions electrostàtiques clàssiques calculades utilitzant el camp elèctric calculat sense el monòmer interaccionant amb la resta de càrregues dels altres components, mètode **qV**, són millors que no pas les calculades per càrregues puntuals. Les interaccions calculades per càrregues puntuals es poden trobar sotmeses a cancel·lació d'errors.

La cooperativitat no additiva per al pentàmer d'aigua és subestimada per la suma de les interaccions a dos cossos. Les unitats monomèriques en les interaccions a dos cossos ja estan un mica polaritzades. En el pentàmer aquestes unitats estan més (i de forma diferent) polaritzades.



## AGRAÏMENTS

Aquest treball va ser finançat (en part) pel programa de PSDC-CUNY, la National Science Foundation, i IBM Corp. S.S agraeix a la Generalitat de Catalunya per la beca per treballar a New York. J.J.D. dóna gràcies a la Fundación Banco Bilbao Vizcaya per una beca de professor visitant a Barcelona.

## REFERÈNCIES

1. (a) Hellmann, *Einfuehrung in die Quantenchemie*; Franz Deuticke; Liepzig, 1937, (b) Feynman, *R. P. Phys. Rev.* **56**,340 (1939).
2. S'ha seguit la definició estricta d'electrostatic. La interacció Coulòmbica de les càrregues del nucli i les càrregues de les funcions. La polarització ha estat exclosa.
3. Dykstra, C. E. *Chem. Rev.* **93**, 2339 (1993).
4. (a) Epstein, S.T.; Hurley, A.C.; Wyatt, R.E.; Parr, R.G. *J Chem Phys*, **47**, 1275 (1967). (b) Epstein, S.T. *The Variation Method in Quantum Chemistry*; Academic Press; New York, 1994. (c) Hurley, A.C. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*; Academic Press: London, 1976. (d) Nakatsuji, H. *J. Amer. Chem. Soc.* **199**, 1528 (1978). (e) Helgaker, T. i Almlof, J. *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988). (f) Hirao, K. i Mogi, K. *J. Comput. Chem.* **13**, 457 (1992). (g) Simon, S. i Duran, M. Per ser publicat.
5. Evitem l'abreviació 'HF' per raons òbvies.
6. Hermansson, K. *J. Chem. Phys.* **89**, 2149 (1987)
7. Gaussian 92, Gaussian Inc: Pitsburg, PA.
8. Es defineix 'capa' a un conjunt de bases de simetria esfèrica. Per tant l'oxigen en una base D95\*\* , els orbitals 1s i 2s, tant els interns com externs, la suma dels tres orbitals 2p, i la dels orbitals 3d són capes.

9. S.F. Boys i Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970); (b) A. Meunier, B. Levy, i G. Berthier, *Theor. Chim. Acta* **29**, 49 (1973); (c) H.B. Jansen i P. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 40 (1969).
10. D. W. Schwenke i D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **82**, 2418 (1984); (b) M.J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, and H.F. Schaefer III, *ibid*, **84**, 2279 (1986); (c) K. Szalewicz, S. J. Cole, W. Kolos, i R. J. Bartlett, *ibid*, **89**, 3662 (1988); (d) Hobza, P. I Zahradník, *R. Chem. Rev.* **88**, 871 (1988) (e) L. Turi i J.J. Dannenberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 2488 (1993); (f) J.H. van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, edited by K. P. Lawley (Wiley, New York, 1987), Vol. II, (g) M Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **98**, 4728 (1993); (h) D.B. Cook, J.A. Sordo, and T.L. Sordo, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 375 (1993); (i) F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, i J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
11. La definició molecular queda arbitrària, ja que les funcions de base estan assignades arbitràriament al àtoms, els quals estan assignats a les molècules.
12. Matsuoka, O.; Clementi, E i Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1964). Momany, F.A. *J. Phys. Chem.* **82**, 592 (1978). Dunfield, L.; Burgess, A. I Scheraga, H. *J. Phys. Chem.* **82**, 2609 (1978). Scrocco, E. i Tomasi, J. *J. Adv. Quantum Chem.* **11**, 115 (1978). Smit, P.H.; Derissen, J.L. i Van Duijneveldt, F.B. *Mol. Phys.* **37**, 521 (1979). Pullman, A. I Zakrewska C. i Perahia, D. *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 393 (1979). Cox, S.R.; Williams, D.E.; *J. Comput. Chem.* **2**, 304 (1981). Singh, U.C. i Kollman, P.A. *J. Comput. Chem.* **5**, 129 (1984). Chirlian, L.E. i Franel, M.M. *J. Comput. Chem.* **8**, 894 (1987). William D.E. *J. Comput. Chem.* **7**, 745 (1988). Dykstra, C.E. *J. Chem. Phys.* **91**, 6742 (1989). Besler B.H.; Merz, K.M., Jr i Kollman, P.A. *J. Comput. Chem.* **11**, 431 (1990). Nieser, U.: Corongiu, G i Clementi, E. I Kneller, G.R. Bhattacharya, D.K. *J. Phys. Chem.* **94**, 7949 (1990). Mezei, M. *J. Phys. Chem.* **95**, 7042 (1991).

### **3.3.2 INTERACCIONS ELECTROSTÀTIQUES BASADES EN CÀLCULS *AB INITIO* DE FUNCIONS DE BASE FLOTANT. EL PENTÀMER DE FLUORHÍDRIC.**

S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, *per enviar*.

---

#### **RESUM**

En aquest capítol es presenten les energies d'interacció per al pentàmer de fluorhídric lineal. Aquestes energies d'interacció es calculen a partir d'aproximacions electrostàtiques, del mètode de la supermolècula i com a interacció entre dos cossos. Per tal de portar a terme l'aproximació electrostàtica en el càlcul de les energies s'ha de complir el teorema de Hellmann-Feynman. Aquest teorema es compleix quan s'utilitzen funcions de base flotant, per tant el pentàmer a estudiar es tractarà d'aquesta forma. Al llarg del treball s'apliquen diferents esquemes de flotació, veient que la flotació total de les funcions no és en aquest cas el millor esquema a seguir.

---

## INTRODUCCIÓ

Aquesta secció no és res més que la continuació del treball començat en la secció anterior (3.3.1). El Teorema de Hellmann-Feynman<sup>1</sup> ens diu que les forces en el nucli es poden calcular clàssicament a partir de la funció d'ona exacte de cada component monomèrica de l'agregat. El fet de que es puguin calcular les forces d'interacció de forma electrostàtica, només serà possible si la funció d'ona de cadascuna de les diferents unitats monomèriques ja conté els efectes de polarització i polarització mútua que aquests components pateixen al passar de estar sols a formar part de l'agregat. La definició d'energia d'interacció electrostàtica no és res més que la interacció coulòmbica entre la càrrega del nucli i la càrrega de les funcions. La polarització no s'hi té en compte.

Tal com ja s'ha esmentat en l'anterior secció, el teorema de Hellmann-Feynman només es compleix en funcions d'ona exacte, o en funcions de base flotant, com ja han demostrat alguns grups anteriorment.<sup>2</sup> Les funcions de base flotant són aquelles que tenen els seus centres lliures per poder ser optimitzats, és a dir, no es troben lligades a cap àtom. Aquestes funcions poden tenir diferents graus de llibertat, tot i això, el teorema de Hellmann-Feynman es complirà igualment.

En aquest treball portarem a terme càlculs *ab initio* utilitzant funcions de base flotants, les quals compleixen el teorema de Hellmann-Feynman, per tal de calcular l'energia del pentàmer de fluorhídric lineal. Tots els càlculs es faran a nivell Hartree-Fock. S'ha escollit aquest pentàmer, ja que per demostrar el que es proposa és el model més senzill a seguir. En tot el treball no es té mai en compte el procés de relaxació nuclear dels monòmers quan entra a formar part de l'agregat, és a dir, tan sols es tindran en compte els efectes electrònics.

## METODOLOGIA

S'ha utilitzat el grup de programes GAUSSIAN 92<sup>3</sup> per tal de portar a terme càlculs a nivell Hartree-Fock amb una base D95\*\* (Doble zeta amb polarització en la molècula de oxigen i els hidrògens). Les opcions *massage* i *bq* ens han permès obtenir funcions de base situades en un nucli sense càrrega. En alguns càlculs s'ha mantingut totes les funcions de base d'un mateix àtom per flotar conjuntament en un sol centre, en altres cada capa de simetria esfèrica s'han situat individualment.

El tipus de càlculs portats a terme es poden classificar de dues formes: a) depenent del esquema de flotació utilitzat i b) de la forma de calcular l'energia d'interacció.

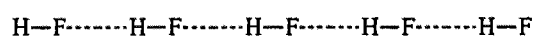
En funció de l'esquema de flotació els separem en tres tipus: **NF**, funcions fixes, **1C**, funcions flotants, totes les funcions en un sol centre, **VS**, totes les funcions de base que corresponen al mateix orbital de valència juntes, és a dir, per l'hidrogen tindrem dos centres (*1s,2p*) i per al fluor quatre (*1s,2s,2p,3d*) i per últim, **AF**, cada funció de simetria esfèrica diferents es troba situada en un centre diferent.

L'altre classificació del resultats bé donada per el mètode utilitzat alhora de calcular l'energia d'interacció. El càlcul supermolecular es porta a terme restant del pentàmer la suma de les energies dels monòmers. L'energia d'interacció que correspon a la de dos cossos, no és res més que la suma de les energies dels diferents dímers (partida per dos). Cada dímer tindrà una polarització diferents dintre el pentàmer. En aquests càlculs s'ha corregit el BSSE a partir de la correcció de countepoise.<sup>4,5</sup> Els càlculs electrostàtics s'han portat a terme de dues formes diferents. En el primer, **PC**, s'aproxima la densitat electrònica de cada capa com una càrrega puntual en el seu focus i cada nucli com una altra càrrega puntual en el seu centre. Per càrregues electròniques s'han considerat els valor de la població de Mulliken per a cada orbital. En el segon

mètode,  $qV$ , s'ha calculat a partir del producte de la càrrega de cada posició (nucli o funció) pel camp elèctric que hi creen la resta dels monòmers en aquestes posicions. La població de Mulliken de cada molècula que s'extreu del pentàmer és calculada sense orbitals fantasmes per tal d'assegurar que tota la densitat electrònica de la molècula es tingui en compte.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

S'ha partir d'una geometria lineal per al pentàmer de fluorhídric, la com es mostra a la **Figura 1**. Tots cinc monòmers tenen la mateixa distància F-H, 0.9094 Å, igual que la distància



**Figura 1.** Geometria per al pentàmer de fluorhídric. La numeració dels monòmers es farà de esquerra a dreta.

corresponent al pont d'hidrogen de 1.8273 Å. En la **Taula I** es troben les energies d'interacció calculada de diferents formes. L'energia supermolecular es calcula restant de l'energia total del pentàmer la suma de les energies dels monòmers amb les funcions fixades en la posició que aquestes tenien en el pentàmer. Cada unitat monomèrica tindrà energia una mica diferent degut a que la posició de les funcions de base i dels àtoms fantasmes és diferent. Aquestes energies no inclouen distorsió geomètrica (no s'optimitzen la posició dels nuclis) i tampoc contenen la distorsió energètica que pateixen de passar de estar sols a pertànyer al pentàmer.

Les energies entre parells a dos cossos es calculen per cada possible parella de molècules de fluorhídric amb funcions fantasmes en la resta de les molècules. Les funcions flotants estan fixades en la posició que aquestes prenen en el pentàmer. Les interaccions clàssiques es varen portar a terme de les dues formes explicades anteriorment: interacció entre càrregues puntuals (PC) i interaccions de les càrregues de cada molècula amb el camp creat per les altres quatre ( $qV$ ).

**Taula I.** Energies d'interacció (kcal/mol) per al pentàmer de HF calculat amb diferents mètodes.<sup>a</sup>

	Dos Cossos	qV	PC	Supermolècula
NF				
M1	-4.34	-7.71	-7.60	
M2	-7.56	-12.01	-15.16	
M3	-8.07	-12.99	-16.22	
M4	-7.56	-12.22	-15.41	
M5	-4.34	-5.92	-7.91	
Total/2	-15.93	-25.43	-31.15	-20.51
		1C		
M1	-4.35	-7.73	-6.46	
M2	-7.58	-11.99	-12.74	
M3	-8.09	-13.15	-13.71	
M4	-7.59	-13.11	-12.96	
M5	-4.35	-6.19	-6.75	
Total/2	-15.98	-26.09	-26.31	-20.60
		VS		
M1	-4.96	-7.90	-6.42	
M2	-8.84	-12.85	-11.96	
M3	-9.43	-13.98	-12.46	
M4	-7.91	-13.16	-11.85	
M5	-4.98	-6.4	-6.30	
Total/2	-18.06	-27.15	-24.50	-21.75
		AF		
M1	-3.94	-6.79	-2.15	
M2	-7.12	-14.29	-4.07	
M3	-7.87	-15.13	-5.21	
M4	-7.32	-13.90	-4.38	
M5	-4.14	-7.71	-2.27	
Total/2	-15.20	-28.91	-9.05	-19.80

<sup>a</sup> Els valors per cada monòmer (M1-5) representen la suma de la seva interacció amb la suma de les altres. El valor de la supermolècula representa la supermolècula menys la suma dels cinc monòmers corregit amb BSSE.

El primer que s'observa, és que el fet de flotar la base no comporta una disminució de l'energia d'interacció calculada per la supermolècula tant important com en el cas del pentàmer d'aigua (secció 3.3.1). Tan sols en el cas de permetre una flotació total, és a dir, totes les funcions en centres independents (**AF**) hi ha una disminució una mica rellevant. Això ens fa veure que en aquests sistema el fet de flotar o no la base afecta per igual als monòmers que al pentàmer. A partir dels càlculs de l'energia d'interacció mitjançant la interacció entre dos cossos, es pot tornar a constatar que l'efecte de la polarització i la mútua polarització és semblant quan es flota o quan les funcions es mantenen fixes, ja que aquesta energia sempre es manté el mateix tant per cent per sota de la supermolecular.

El càlcul **PC** torna a seguir la mateixa tendència que tenia en el pentàmer d'aigua. Per als dos primer esquemes de flotació, **NF** i **1C**, es prediu que la interacció és molt més forta que no pas la predita per la supermolècula, fins i tot en el cas de no utilitzar funcions de base flotant (**NF**) la interacció predita per al càlcul **PC** és al voltant d'un 50% més forta. A mesura que es va donant més llibertat a les funcions de base, aquest mètode prediu interaccions més febles. En l'esquema de flotació **VS**, és quan tenim que l'energia s'assembla més a la calculada per la supermolècula. Ara, si donem més llibertat a la base, **AF**, la interacció esdevé quasi 10 Kcal/mol per sota de la predita per al càlcul supermolecular. Això és el mateix que s'observava en el pentàmer d'aigua, quan es donava el màxim de llibertat a les funcions de base, la interacció calculada per **PC** esdevenia molt més feble (8 kcal/mol).

A diferència del pentàmer d'aigua estudiat a la secció anterior, en el pentàmer de fluorhídric el càlcul de les interaccions clàssiques a partir del mètode **qV** no dóna gaire bé. En tots el casos es veu que es comet un error del mateix ordre, fins i tot es pot observar que el fet de flotar la base fa que hi hagi un increment de la diferència en l'energia d'interacció entre **qV** i el mètode de la supermolècula.

Tot seguit passem a discutir sobre les discrepàncies dels valors que s'han trobat. Tal com ja s'ha explicat anteriorment, hi ha tres aproximacions que s'han de tenir en compte alhora de calcular la interacció clàssica entre dues molècules: (a) la definició de cada molècula individualment dintre del pentàmer; (b) la forma en què es calcula les densitats electròniques de l'agregat; (c) la forma en que es calcula la interacció de la densitat electrònica de l'agregat amb cadascuna de les molècules.

La definició de cada molècula dintre l'agregat comporta la mateixa complicació que definir un àtom en una molècula. S'ha de decidir quins electrons són de cadascun. Per tal de poder definir d'alguna forma quina càrrega pertoca a cada àtom s'han utilitzat les poblacions de Mulliken. La densitat electrònica d'una



molècula es solapa amb la resta de la densitat de les altre molècules, per tant els càlculs **PC** subestimen les interaccions intermoleculares, ja que no es té en compte aquesta part de la densitat. El fet de que aquest càlcul predigui energies d'interaccions molt més fortes que les calculades mitjançant la supermolècula tan sols ho poden tornar a explicar per al fet de que aquestes funcions no compleixen el teorema de Hellmann-Feynman.

Una altra de les aproximacions que hem de fer alhora de calcular energies d'interaccions clàssiques, és la d'assignar una densitat electrònica a cadascuna de les molècules que formen l'agregat. Aquest problema és molt semblant al que acaben de descriure abans. La suma de les poblacions de Mulliken sobre tots els àtoms que formen part d'una molècula ens donarà la densitat electrònica d'aquesta. L'error que es comet en els càlculs **PC** és el mateix d'abans, ja que part de la densitat electrònica d'una molècula penetra dintre les altres.

Depenent de com es calculin les interaccions electrostàtiques entre dues molècules, els dos efectes anteriors poden ser més o menys importants. El mètode **PC** es troba molt afectat per aquest tipus de problemes. Això es pot observar en el cas a on es deixa flotar tota la base (**AF**). L'energia és 10 kcal/mol per sota, i això bàsicament és degut (igual que en el cas dels pentàmer d'aigua) al desplaçament que pateixen les funcions *1s-externa* de l'hidrogen cap a l'enllaç d'hidrogen. Aquestes funcions a més causen molta penetració, ja que són molt difuses.

El mètode **qV** elimina l'error de penetració que es pot tenir degut a la penetració. Això és degut al fet de que quan es fa el càlcul la molècula a la qual es calcula la interacció, aquesta s'elimina del càlcul, per tant ja no es té en compte el problema relacionat amb les poblacions solapades entre funcions de base de diferents molècules. Aquest mètode, a diferència del pentàmer d'aigua, no dóna tan bé com els altres. El cas que dóna pitjor és el que correspon a l'esquema de flotació **AF**, a on totes les funcions es troben en centres diferents.

Aquest fet és conseqüència de la posició que prenen les funcions més externes de l'hidrogen que es deixen optimitzar. Aquestes s'aparten molt de l'hidrogen per tant el dímer no queda descrit correctament.

En la **Taula II** es presenten els moments dipolars de les molècules de fluorhídric individuals a diferents tractaments de OM. En tots els casos tan sols es reporten els valors dels moments dipolars totals, els quals corresponen al component a on està orientada la molècula. Igual que en el pentàmer d'aigua, els càlculs **NF**, **1C** i **VS** prediuen moments dipolars més grans que no pas el càlcul **AF**, per al pentàmer i per als monòmers. Si no hi hagués canvis en la densitat electrònica quan s'ajunten les molècules de fluorhídric per formar el pentàmer, o cadascun dels dímers, el moment dipolar d'aquests últims es podria calcular com la suma dels moments dipolars dels monòmers.

A partir de la **Taula II** es pot veure com no es poden obtenir els moments dipolars dels monòmers i dímers a partir de la suma dels moments dipolars dels monòmers corresponents. El moment dipolar és més gran quan es calcula a partir de la suma dels moments dels monòmers que no pas quan es fa el càlcul directament del dímer o pentàmer. Un altre fet que es pot observar a partir dels moments dipolars, és la diferent polarització de cadascun dels monòmers i dímers dintre del pentàmer. Quan es deixen flotar les funcions, aquestes quedaran posicionades de forma diferent depenent de la posició del monòmer en el dímer o pentàmer, i això queda reflectit en el moment dipolar de cada component de l'agregat. El fet de que cada monòmer o dímer estigui polaritzat de forma diferents si es troben o no en el pentàmer, fa que l'energia d'interacció del pentàmer calculada a partir de monòmers i dímers estarà subestimada. Igual que en el pentàmer d'aigua, aquesta discrepància en el càlcul supermolecular o en el d'un parell de cossos és degut bàsicament a la cooperativitat no additiva. Tot i això, el fet de que els moments dipolars entre dos cossos o més no es puguin predir a partir dels moments de les unitats que el formes fa que les interaccions entre dos cossos no estigui ben predita i sigui més forta que el que s'esperava.

En les interaccions  $qV$  en un càlcul amb esquema **NF** es sobreestima l'energia d'interacció electrostàtica. A més, el moment dipolar creix quan es formen els dímers i el pentàmer. Això pot ser degut a una mala definició de les interaccions dipol-dipol a distàncies curtes, ja que si hi ha una penetració important el moment dipolar de l'agregat no serà senzillament la suma de moments dipolars de les unitats.

A mesura que es dóna llibertat a les funcions de base, es veu que la diferència entre el moment dipolar del pentàmer i el calculat a partir de la suma de monòmers o dímers disminueix. Això ens fa pensar a primer cop d'ull que el càlcul electrostàtic de les interaccions serà més coherent que no pas quan no es permet gaire flotació a la base. Aquest fet ve corroborat pels càlculs **PC**, a on es veu una millora importat en el càlcul de l'energia d'interacció a mesura que augmenta la llibertat de les funcions de base (l'esquema de flotació **AF**, té algun problema, bàsicament degut a la posició de les funcions de base un cop s'ha optimitzat).

**Taula II.** Moments dipolar (debye) per als monòmers, dímers, i pentàmer calculats en diferents mètodes.<sup>a</sup>

Total		Total		Total	Diferència
Monòmer		NF Dímer		del monòmer	
M1	2.032	D12	4.465	4.064	-0.401
M2	2.032	D13	4.096	4.064	-0.032
M3	2.032	D14	4.073	4.064	-0.009
M4	2.032	D15	4.067	4.064	-0.003
M5	2.032	D23	4.465	4.064	-0.401
		D24	4.096	4.064	-0.032
		D25	4.073	4.064	-0.009
		D34	4.465	4.064	-0.401
		D35	4.096	4.064	-0.032
		D45	4.465	4.064	-0.401
Pentàmer					
Mon.	10.158				-1.850
Dím.	10.590				-1.418
Super.	12.008				

Taula II (continuació)

Total		Total		Total	Diferència
Monòmer		1C Dímer		del monòmer	
M1	2.034	D12	4.469	4.068	-0.401
M2	2.034	D13	4.101	4.068	-0.033
M3	2.034	D14	4.078	4.068	-0.010
M4	2.034	D15	4.072	4.068	-0.004
M5	2.034	D23	4.469	4.068	-0.401
		D24	4.101	4.068	-0.033
		D25	4.078	4.068	-0.010
		D34	4.469	4.068	-0.401
		D35	4.101	4.068	-0.033
		D45	4.469	4.068	-0.401
Pentàmer					
Mon.	10.170				-1.844
Dím.	10.602				-1.412
Super.	12.014				
Monòmer		VS Dímer		del monòmer	
M1	2.046	D12	4.489	4.101	-0.388
M2	2.055	D13	4.134	4.102	-0.032
M3	2.056	D14	4.108	4.099	-0.009
M4	2.053	D15	4.084	4.079	-0.005
M5	2.033	D23	4.497	4.111	-0.386
		D24	4.140	4.108	-0.032
		D25	4.098	4.088	-0.010
		D34	4.495	4.109	-0.386
		D35	4.122	4.089	-0.033
		D45	4.473	4.086	-0.387
Pentàmer					
Mon.	10.243				-1.766
Dím.	10.660				-1.349
Super.	12.009				
Monòmer		AF Dímer		del monòmer	
M1	1.975	D12	4.355	4.000	-0.355
M2	2.025	D13	4.032	4.002	-0.030
M3	2.027	D14	3.997	3.989	-0.008
M4	2.014	D15	3.925	3.922	-0.003
M5	1.947	D23	4.391	4.052	-0.339
		D24	4.069	4.039	-0.030
		D25	3.980	3.972	-0.008
		D34	4.380	4.041	-0.339
		D35	4.003	3.974	-0.029
		D45	4.301	3.961	-0.340
Pentàmer					
Mon.	9.988				-1.623
Dím.	10.358				-1.253
Super.	11.611				

<sup>a</sup> Els moments dipolars dels dímers es comparen amb la suma dels moments dipolars dels monòmers. Els moment dipolar del pentàmer es compara amb la suma dels monòmers i amb un quart de la suma dels moments dels dímers.

## CONCLUSIONS

Les interaccions moleculares per al pentàmer de fluorhídric es poden calcular com interaccions electrostàtiques de densitats de càrrega basades en la funció d'ona, si aquesta compleix el teorema de Hellmann-Feynman i, si aquesta funció d'ona és la de l'agregat ( no a partir de les unitats monomèriques ni dimèriques). Per tal de que el teorema de Hellmann-Feynman es compleixi, s'utilitzen funcions de base flotant, és a dir, funcions que els seus centres es poden optimitzar. La segona condició, el fet de que s'hagi d'utilitzar la funció d'ona de l'agregat, es deu a que aquesta funció a d'incloure els efectes de polarització i polarització mútua.

En l'estudi del pentàmer de fluorhídric, els resultats ens mostren una millora en els càlculs electrostàtics de l'energia d'interacció a mesura que es dona llibertat a la base, tot i això, en el moment que les funcions s'allunyen massa de l'àtom al qual pertanyen, ens trobem amb un càlcul erroni. Aquest fet és el que s'observa amb l'esquema de flotació **AF**.

## REFERÈNCIES

1. (a) Hellmann, *Einfuehrung in die Quantenchemie*; Franz Deuticke; Liepzig, 1937, (b) Feynman, *R. P. Phys. Rev.* **56**,340 (1939).
2. (a) Epstein, S.T.; Hurley, A.C.; Wyatt, R.E.; Parr, R.G. *J Chem Phys*, **47**, 1275 (1967). (b) Epstein, S.T. *The Variation Method in Quantum Chemistry*; Academic Press; New York, 1994. (c) Hurley, A.C. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*; Academic Press: London, 1976. (d) Nakatsuji, H. *J. Amer. Chem. Soc.* **199**, 1528 (1978). (e) Helgaker, T. I Almlof, J. *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988). (f) Hirao, K. I Mogi, K. *J. Comput. Chem.* **13**, 457 (1992). (g) Simon, S. i Duran, M. Per ser publicat.
3. Gaussian 92, Gaussian Inc: Pitsburg, PA.
4. S.F. Boys i Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970); (b) A. Meunier, B. Levy, i G. Berthier, *Theor. Chim. Acta* **29**, 49 (1973); (c) H.B. Jansen i P. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 40 (1969).
5. D. W. Schwenke i D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **82**, 2418 (1984); (b) M.J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, and H.F. Schaefer III, *ibid*, **84**, 2279 (1986); (c) K. Szalewicz, S. J. Cole, W. Kolos, i R. J. Bartlett, *ibid*, **89**, 3662 (1988); (d) Hobza, P. I Zahradník, *R. Chem. Rev.* **88**, 871 (1988) (e) L. Turi i J.J. Dannenberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 2488 (1993); (f) J.H. van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, edited by K. P. Lawley (Wiley, New York, 1987), Vol. II, (g) M Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **98**, 4728 (1993); (h) D.B. Cook, J.A. Sordo, and T.L. Sordo, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 375 (1993); (i) F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van Rijdt, i F.B. van Duijneveldt, i J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).

## **4. DISCUSSIÓ GENERAL**





## 4 - DISCUSSIÓ GENERAL

### 4.1 FUNCIONS FLOTANTS

Tal com s'ha vist, la part corresponent a la utilització de les funcions de base flotant és més extensa que no pas la resta. Aquestes funcions les hem utilitzat per estudiar diferents camps: optimització de la posició de les funcions,<sup>1</sup> canvis de densitats deguts a la flotació de la base i/o al camp elèctric,<sup>2</sup> propietats elèctriques,<sup>3</sup> reactivitat,<sup>4</sup> etc. Aquestes funcions han estat aplicades degut al comportament que presenten, molt semblant al de les funcions de polarització. Una altra de les avantatges que presenten aquestes funcions, és que compleixen el teorema de Hellmann-Feynman.<sup>5</sup> El compliment d'aquest teorema ens ha permès calcular energia d'interaccions mitjançant l'aproximació electrostàtics. (Secció 3.2)<sup>6</sup>

El primer pas per tal de poder treballar amb funcions de base flotant, va ser trobar un algorisme que ens permetés la seva optimització sense que esdevingués una feina molt feixuga. El mètode que es va utilitzar va ser el DIIS, proposat per Pulay i Császár.<sup>7</sup> Tal com es descriu a la **Secció 3.1.2**, els resultats varen estar bastant esperançadors, ja que tan sols es necessitava menys del doble d'iteracions per tal de convergir un càlcul basat en funcions de base flotant. Hem de pensar que com a mínim, en un càlcul de funcions de base flotant, ens trobem amb el doble de paràmetres a optimitzar (cas en que totes les funcions de cada àtom es troben sobre una mateixa posició). Quan s'aplica un esquema de flotació en el qual es dóna el màxim de llibertat a les funcions, el nombre de centres a optimitzar esdevé realment gran. Aquest és el cas del pentàmer d'aigua estudiat a la **Secció 3.3.1**, en el qual es trobaven uns 80 centres per optimitzar.

En un principi, s'utilitzava el programa *ab initio* MICROMOL,<sup>8</sup> el qual ens va fer molt i molt de servei alhora de comprovar quin comportament tenien aquestes funcions. Per poder treballar amb funcions de base flotant, es va incorporar el mètode d'optimització GDIIS, el qual tenia diferents opcions: optimització normal (base fixa), només flotació de la base (geometria fixa) i optimització de nuclis i funcions alhora (funcions flotants). També s'hi va incorporar l'efecte del camp elèctric, ja que aquest era necessari per tal de poder calcular propietats elèctriques. Les integrals de moment dipolar es varen codificar a partir de l'algorisme recursiu d'Obara en Saika.<sup>9</sup> Ja per acabar d'arrodonir el programa, s'hi va afegir una subrutina amb la qual es podien portar a terme càlculs de freqüències vibracionals amb funcions de base flotant. El càlcul de derivades segones es feia per diferències finites. A cada desplaçament nuclear, es deixava relaxar les funcions per tal de que aquestes tornessin a complir el Teorema de Hellmann-Feynman.

Aquest programa tenia l'avantatge de que es podia fer córrer per PC (PC 386), i per tan a efectes de programació era bastant pràctic. L'inconvenient més important amb el que ens vam trobar, i el que va suposar el seu abandó, va ser que tan sols permetia una dotzena de centres a optimitzar. Aquest fet, que era fàcil de modificar però complicat d'efectuar, ens va portar a buscar altres programes alternatius. Un d'aquest programes va ser el GAUSSIAN 92.<sup>10</sup> El problema es trobava en com incorporàvem les funcions de base flotant en aquest programa. L'opció *massage* (la qual canvia les càrregues nuclear per zero) i els àtoms fantasmes *Bq*, varen ser la solució. Això fa que a partir d'un cert moment tots els càlculs que s'han portat a terme estiguin fets amb aquest paquet de programes.

Una altra de les curiositats que es tenien, era com canviava la densitat electrònica quan s'aplicava una pertorbació, com ara un camp elèctric o es deixava flotar la base, **Secció 3.1.3**. Aquest estudi va servir també per poder aplicar una de les eines més útils alhora de compara densitats, les Mesures de Semblança Molecular Quàntica,<sup>11</sup> desenvolupada en el nostre laboratori pel

Professor R. Carbó. Aquest estudi sobre com canvien les densitat té continuació en un estudi del punt crític d'enllaç per la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , el qual s'exposarà tot seguit, dintre la **Secció 4.1.1**.

Una col·laboració molt profitosa que es va fer dintre del mateix grup, va ser amb el Professor Joan Miró. Aquesta aportació va ser un primer intent d'introduir-nos una mica dintre el camp experimental de la Química-Física, i concretament dintre el camp dels parells iònics.<sup>12</sup> Es va començar a fer un estudi de com afectava l'entorn a dos parells iònics diferents, el NaCl i el KCl, **Secció 3.1.4**. No molt lluny d'aquest tipus d'estudi, va ser el portat a terme sota la direcció dels Professor K. Hirao en la Universitat de Tokio. En aquest cas es va aprofitar el fet de que les funcions de base flotant actuaven com a funcions de polarització. Es va estudiar les reaccions  $\text{S}_{\text{N}}2$ , i es va poder observar que el fet de treballar amb una base sense polarització però amb funcions de base flotant, aquesta es comportava com una base amb polarització.

## 4.1.1 - ANÀLISI DE LA INFLUÈNCIA DE L'ENTORN EN LA DENSITAT MONOELECTRÒNICA EN LA MOLÈCULA DE $H_3O^+$ : EXISTEIX REALMENT UN PUNT CRÍTIC D'ENLLAÇ EN LA MOLÈCULA DE $H_3O^+$ ?

### INTRODUCCIÓ

La teoria de l'estructura molecular proposada per Bader<sup>13,13</sup> utilitza les propietats topològiques de la densitat electrònica per definir certes propietats dels àtoms en les molècules. La densitat de càrrega,  $\rho(\mathbf{r})$ , és una quantitat física que té un valor finit en cada punt de l'espai. Les propietats topològiques estan definides a partir del nombre de punts crítics i del tipus d'aquests, els qual satisfan la condició de  $\nabla\rho=0$ , és a dir, la primera derivada de  $\rho(\mathbf{r})$  s'anul·la. D'aquesta forma es poden determinar les posicions dels extrems de la densitat de càrrega, màxims, mínims o punts de sella.

La interacció enllaçant entre dos àtoms comporta la formació d'un punt crític en la superfície de densitat de càrrega. El punt crític que trobem en el camí d'enllaç (camí entre àtoms enllaçats al llarg del qual la densitat de càrrega és màxima respecte a un desplaçament lateral) s'anomenen punts crítics d'enllaç,  $\mathbf{r}_c$ . La suma de les tres curvatures de  $\rho$  en el punt crític d'enllaç en el punt crític d'enllaç, la quantitat  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ , ens pot ajudar molt alhora de veure de quina forma es distribueix la densitat electrònica en la regió internuclear. La laplaciana ens dirà si la càrrega està localment concentrada ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)<0$ ) o si pel contrari està dispersa ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)>0$ ). Un enllaç químic requereix la creació d'un punt crític d'enllaç, el qual té dues curvatures negatives i una de positiva. La densitat de càrrega és un mínim en la direcció de l'enllaç, mentre que serà màxima en les altres dues direccions perpendiculars. La formació d'un enllaç químic és el resultat de dos efectes competitiu: la concentració radial de la càrrega, i la

seva expansió paral·lela. L'efecte dominant ens vindrà donat pel signe de la laplaciana en aquest punt,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ .

El primer objectiu d'aquest treball, és caracteritzar els punts crítics d'enllaç de la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  utilitzant diferents bases, les quals contindran funcions de polarització i difuses. Edgecombe i Boyd<sup>14</sup> varen investigar quina era la dependència de la base en la posició del punt crític d'enllaç per a diferents hidrurs binaris. Varen poder observar que la base era bastant importat alhora de poder caracteritzar les diferents propietats topològiques. En un article nostre,<sup>15</sup> ja es va investigar quin era l'efecte de l'entorn sobre les diferents propietats topològiques, encara no es va estudiar l'efecte de la base.

Aquesta secció també té un altre objectiu: aplicar un camp elèctric uniforme per tal d'estudiar com canvia la densitat electrònica amb l'entorn, i com aquest camp afecte a les propietats topològiques.

En les següents seccions, es reportarà la metodologia utilitzada, així com una discussió dels resultats obtinguts. Per tal de portar a terme una anàlisi més completa, s'ha dibuixat superfícies d'isodensitats i mapes de relleu..

## METODOLOGIA

S'ha utilitzat el paquet de programes de GAUSSIAN 94<sup>16</sup> per portar a terme els diferents càlculs. Les bases utilitzades vares ser les proposades per Dunning,<sup>17</sup> DZ (doble zeta), D++ (amb difuses), DZ\*\* ( amb funcions de polarització) i D++\*\* (amb funcions difuses i de polarització). Aquestes bases s'ha escollit per tal de poder comparar l'efecte de les funcions de polarització i les difuses en les propietats topològiques. Alguns altres càlculs s'han portat a terme amb el MICROMOL, convenientment retocat en el nostre laboratori.

Per tal de comparar els canvis en la posició del punt crític d'enllaç quan s'hi aplica un camp elèctric, s'ha considerat la mateixa distància d'enllaç en tots el

càlculs. Es consideraran dos efectes diferents, canvi electrònic (sense relaxació nuclear, geometria fixa) i relaxació nuclear parcial (tan sols canvi en l'angle).

Les propietats topològiques de la densitat de càrrega,  $r_c$ ,  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ , així com els mapes de densitats s'han portat a terme amb un programa escrit en el nostre laboratori, ELECTRA.18

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquest secció s'organitza de la següent forma: primer, s'examina la dependència de la posició del punt crític d'enllaç amb la base per la molècula de  $H_3O^+$ ; i segon, es presenta una anàlisi de com canvia la densitat electrònica i les propietats topològiques quan s'apliquen camps elèctrics uniformes de diferents intensitats.

La **Taula I** conté les energies i geometries optimitzades per la molècula de  $H_3O^+$  quan s'utilitzen les quatre bases descrites anteriorment. Potser el fet més important que s'observa, és el canvi de simetria en el moment que s'utilitzen funcions de polarització. Quan la base utilitzada no conté funcions de polarització, la molècula  $H_3O^+$  és plana ( $D_{3h}$ ), mentre que si hi afegim funcions de polarització aquestes canvia la seva geometria molecular per convertir-se en piràmide triangular, ( $C_{3v}$ ). Si es mira l'estructura que tindria aquesta molècula a partir de la teoria VSEPR, degut a que aquesta té un parell lliure, la molècula ha de ser  $C_{3v}$ , per tant es pot veure que al afegir funcions de polarització ens porta a una descripció millor de la geometria molecular.

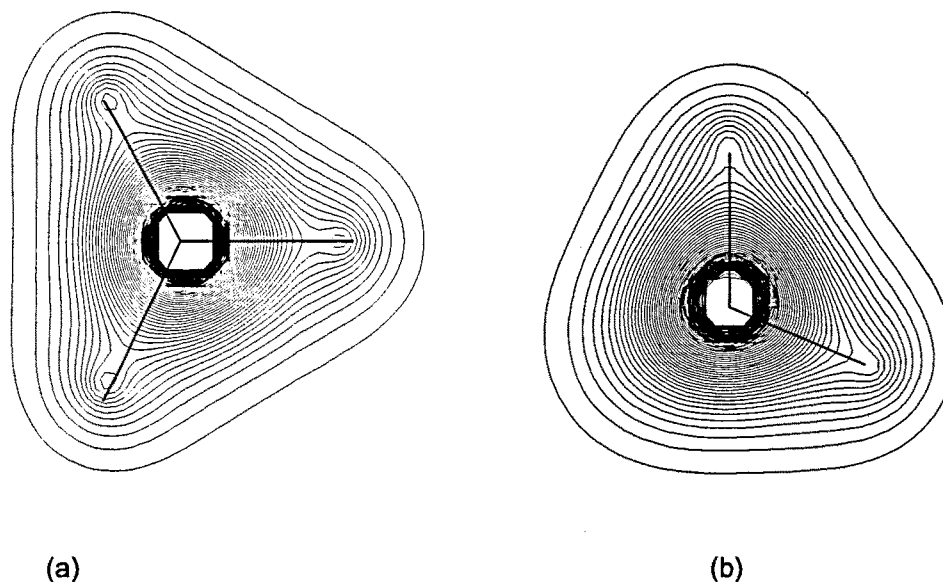
**Taula I** - Energies i geometries optimitzades per les quatre bases.

Base	Energia	$r_{oh}$	$a_{HOH}$	Simetria
DZ	-76.300224	0.9634	120.00	$D_{3h}$
DZ++	-76.300877	0.9628	120.00	$D_{3h}$
DZ**	-76.329844	0.9623	114.16	$C_{3v}$
DZ+++	-76.330223	0.9629	114.08	$C_{3v}$

Les propietats topològiques de l'enllaç O-H, com ara la distància del punt crític d'enllaç, ( $r_c$ ), la densitat electrònica en aquest punt,  $\rho(r_c)$ , i la laplaciana de la densitat de càrrega en aquest punt,  $\nabla^2\rho(r_c)$ , es troben recopilades a la **Taula II**. A més a més, també s'hi troben les components de la laplaciana,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ , ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  perpendiculars a la línia d'enllaç, i  $\lambda_3$  paral·lela), per tal de fer un estudi més profund de les interaccions en la molècula de  $H_3O^+$ . Un punt crític d'enllaç està associat amb un punt en la línia d'enllaç a on la primera derivada de la densitat s'anul·la, és a dir, el gradient de la densitat electrònica serà zero. Es pot observar que quan s'afegeixen funcions de polarització a la base, aquest gradient no és zero, per tant ens porta a fer pensar que no hi haurà punt crític d'enllaç al llarg del camí que connecta l'hidrogen amb l'oxigen. Aquest fet també es pot mostrar a partir dels mapes de isodensitats i els canvis de densitat al llarg de la línia d'enllaç.

**Taula II** - Punt crític d'enllaç (Å), densitat en el punt crític d'enllaç (au), gradient de la densitat en  $r_c$  (au), Laplacian de la  $\rho$  (au), i diferents components of the Laplacian (au), per les quatre bases estudiades.

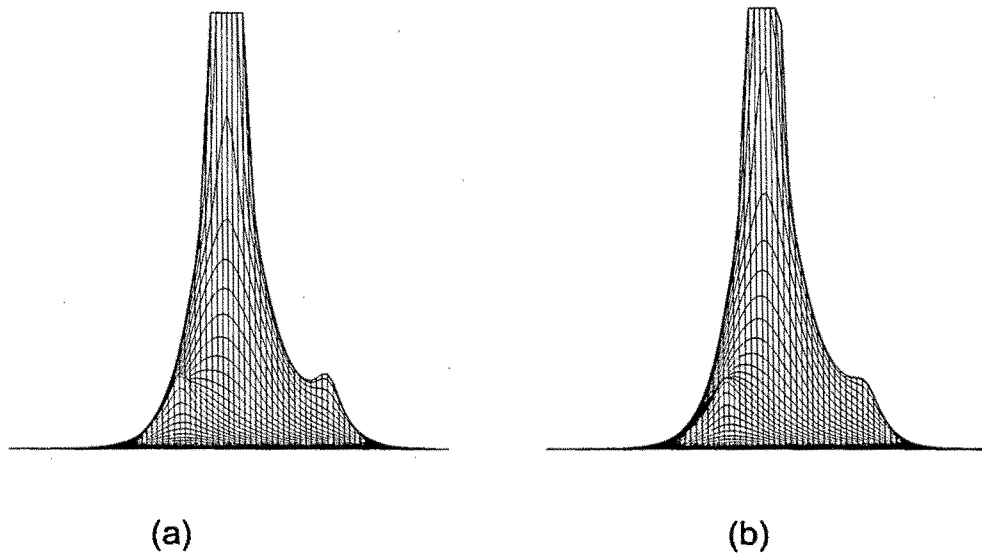
	$r_c$	$\rho(r_c)$	$\nabla\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1/\lambda_3$
DZ	0.7835	0.3130	0.0000	-1.6887	-1.6614	-1.6254	1.5981	1.0442
DZ++	0.7829	0.3140	0.0000	-1.6969	-1.6682	-1.6314	1.6027	1.0588
DZ**	0.7988	0.3458	0.0145	-2.4475	-2.0518	-2.0011	1.6054	1.2781
DZ++**	0.7998	0.3450	0.0144	-2.4500	-2.0478	-1.9970	1.5950	1.2839



**Figura 1.** Mapes de densitat per la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada amb (a) base DZ i (b) base DZ\*\*.

L'absència de punt crític d'enllaç es pot veure millor en les **Figures 1 i 2**. En la primera de les figures, es representen mapes de isodensitats la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada amb dues bases, (a) doble zeta sense polarització ni difuses, i (c) doble zeta amb funcions de polarització. En ambdós casos el pla del paper conté almenys dos àtoms d'hidrogen i el d'oxigen (l'enllaç OH que s'estudia es troba en el pla). Es pot veure que la figura 1(a) revela clarament 3 mínims en la densitat electrònica al llarg de la línia d'enllaç, mentre que en la figura 1(b) aquests mínims no existeixen, la densitat decreix al llarg del camí que porta de l'oxigen a l'hidrogen. Aquest fet es pot veure millor quan es representa la densitat al llarg de la línia d'enllaç. En la **Figura 2** es dibuixen els mapes de relleu utilitzant les mateixes bases que en la **Figura 1**, (a) DZ i (b) DZ\*\*. La **Figura 2** revela que hi ha un mínim quan s'utilitza una base DZ (a) el qual correspon al punt crític d'enllaç, mentre que aquest mínim no es troba quan s'utilitza una base amb funcions de polarització.





**Figura 2.** Mapes relleu de la densitat per la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada amb (a) base DZ i (b) base DZ\*\*.

Analitzant la laplaciana en el punt crític d'enllaç,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ , es pot observar que quan s'utilitzen funcions de polarització, aquesta és més negativa que no pas quan s'utilitza una base sense aquestes funcions. Això ens està dient que la càrrega està més concentrada en la base DZ\*\*; a més el valor  $\lambda_1/\lambda_3$  és més gran quan s'utilitzen funcions de polarització, per tant la component perpendicular ( $\lambda_1$ ) domina sobre la paral·lela ( $\lambda_3$ ). El fet de més concentració de la càrrega en una base DZ\*\*, també es pot constatar amb les poblacions de Mulliken: per una base DZ la càrrega està més concentrada a cada àtom ( $Q_{\text{O}}=-0.7472$  ua,  $Q_{\text{H}}=0.5824$  ua), mentre que quan s'utilitzen funcions de polarització aquesta està més dispersa ( $Q_{\text{O}}=-0.4224$ ua,  $Q_{\text{H}}=0.4741$ ua).

S'ha observat que la utilització d'una base sense funcions de polarització porta a una simetria  $D_{3h}$  (plana), la qual no és d'esperar (aquesta molècula té un parell electrònic que comporta una geometria piramidal triangular). Tots els estudis anterior estan fets en fase gas. Per tal de poder veure com l'entorn afecta a l'estructura i propietats topològiques d'aquesta molècula, s'aplica una camp elèctric uniforme de diferents intensitats ( $F=0,02$  ua,  $0,04$  ua i  $0,1$  ua), en direcció perpendicular al pla forma per H-O-H.

**Taula III** - Energies i geometries de la molècula  $\text{H}_3\text{O}^+$  quan s'hi aplica un camp elèctric uniforme de diferents intensitats. a) sense relaxació nuclear, b) ta sols relaxació de l'angle. En tots el casos la distància d'enllaç  $r_{\text{oh}}$  s'ha obtingut de la geometria optimitzada a camp zero.

		Energia	$r_{\text{oh}}$	$\alpha_{\text{HOH}}$	Simetria
a)	F=0.02	-76.300490	0.9634	120.00	$D_{3h}$
	F=0.04	-76.301287	0.9634	120.00	$D_{3h}$
	F=0.1	-76.306901	0.9634	120.00	$D_{3h}$
b)	F=0.02	-76.311083	0.9634	104.46	$C_{3v}$
	F=0.04	-76.332230	0.9634	110.01	$C_{3v}$
	F=0.1	-76.424244	0.9634	119.14	$C_{3v}$

En la **Taula III** es reporten les energies i geometries quan s'aplica un camp elèctric uniforme de diferents intensitats. S'ha considerat dos tipus d'optimitzacions diferents: a) tan sols relaxació electrònica (geometria nuclear congelada) i b) distància d'enllaç fixe i relaxació de l'angle d'enllaç. El primer que es pot observar, és que quan s'aplica un camp perpendicular al pla de la molècula, (és a dir, paral·lel al parell lliure), la simetria canvia, esdevé  $C_{3v}$ .

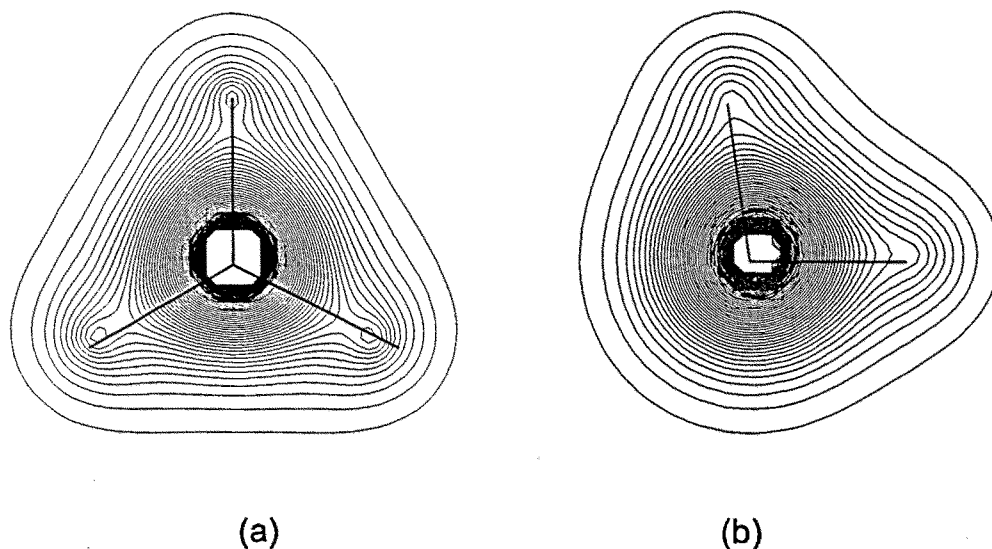
**Taula IV** - Punt crític d'enllaç (Å), densitat en el punt crític d'enllaç (au), gradient de la densitat en  $r_c$  (au), Laplacian de la  $\rho$  (au), i diferents components de la laplaciana (au), quan s'aplica un camp elèctric uniforme de diferents intensitats.

	F	$r_c$	$\rho(r_c)$	$\nabla\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1/\lambda_3$
a)	0.02	0.7836	0.3130	0.0013	-1.6883	-1.6612	-1.6252	1.5981	1.0395
	0.04	0.7836	0.3130	0.0026	-1.6886	-1.6617	-1.6257	1.6886	1.0460
	0.10	0.7837	0.3130	0.0064	-1.6897	-1.6649	-1.6291	1.6043	1.0378
b)	0.02	0.7810	0.3177	0.0026	-1.6879	-1.6658	-1.6355	1.6135	1.0324
	0.04	0.7808	0.3190	0.0004	-1.6941	-1.6701	-1.6456	1.6216	1.0300
	0.10	0.7874	0.3120	0.0087	-1.7308	-1.6799	-1.6677	1.6167	1.0391

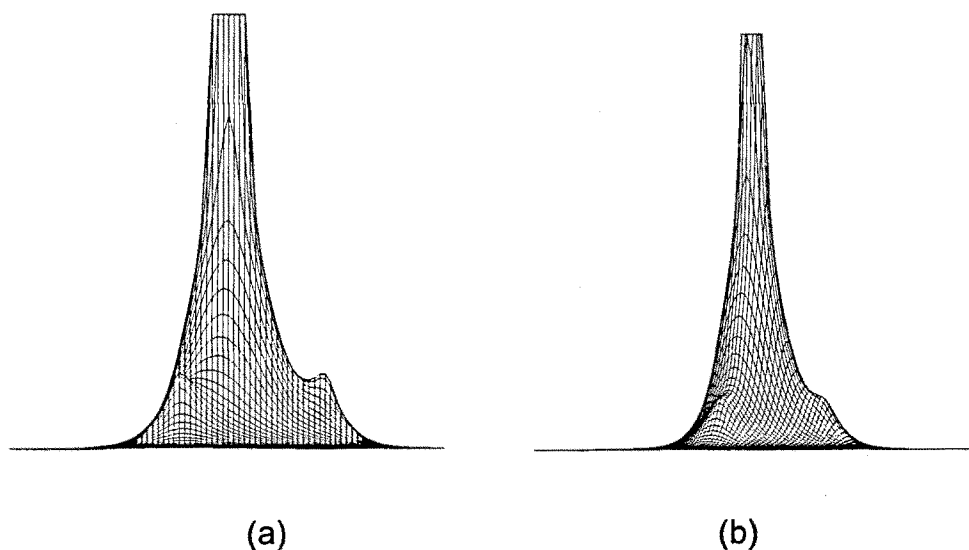
Les propietats topològiques (punt crític d'enllaç, densitat i laplaciana en aquest punt, i les components de la laplaciana) es troben resumides en la **Taula IV** per a diferents intensitats del mateix camp elèctric, utilitzant els dos tipus d'optimització: (a) relaxació electrònica i (b) relaxació de l'angle H-O-H. El principal objectiu d'aquest treball és estudiar què passa amb el punt crític

d'enllaç, és a dir, es pot trobar encara un punt crític d'enllaç (gradient zero) en la base DZ quan s'aplica un camp elèctric? Els gradient de la densitat electrònica en el punt crític d'enllaç ens definirà si aquest existeix. Tal com s'ha dit anteriorment, quan el gradient és nul, és possible trobar un punt crític d'enllaç, però quan aquest és diferent de zero no té cap sentit parlar de punt crític d'enllaç (base DZ\*\* a camp zero). Això és el que es pot observar quan s'aplica un camp elèctric, el gradient deixa de ser zero, per tant no hi ha punt crític d'enllaç.

Les propietats topològiques no canvien molt en aplicar un camp elèctric. En el segon tipus d'optimització (b), hi ha un increment el el valor negatiu de la laplaciana, el qual significa un concentració de càrrega al llarg de l'enllaç. En la resta de propietats topològiques no s'hi observa cap més canvi important.



**Figura 3.** Mapes de densitat per la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una base DZ calculada amb (a) sols relaxació electrònica (b) sols relaxació electrònica i de l'angle d'enllaç.



**Figura 3.** Mapes de relleu de la densitat per la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una base DZ calculada amb (a) sols relaxació electrònica (b) sols relaxació electrònica i de l'angle d'enllaç.

El pròxim treball a fer, és estudiar aquesta molècula dintre el camp de les funcions de base flotant. Com que aquestes funcions tenen la propietat d'actuar com a funcions de polarització, el que s'espera és obtenir resultats semblants als obtinguts per una base DZ\*\*.

## CONCLUSIONS

En aquest estudi sobre si existeix o no punt crític d'enllaç en la molècula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , s'ha observat que la seva existència depèn de la simetria que aquesta prengui. Les bases sense funcions de polarització porten a una simetria plana  $D_{3h}$ , la qual presenta un punt crític d'enllaç entre l'hidrogen i l'oxigen, però en el moment que s'inclouen funcions de polarització, la simetria canvia, essent  $C_{3v}$ , la qual no presenta cap punt crític d'enllaç. Quan s'aplica un camp elèctric perpendicular al pla format pels àtoms, i s'utilitza una base sense funcions de polarització, la simetria canvia a  $C_{3v}$ , el qual comporta una desaparició del punt crític d'enllaç.

## 4.2 ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE

Un segon fil conductor d'aquest Tesi ha estat l'estudi sobre l'error de superposició de base. Aquesta idea va sorgir d'una col·laboració que es va portar amb el professor J.J. Dannenberg de la *City University of New York*. La idea principal era poder construir superfícies de potencial que quedessin lliures de l'error de superposició de base. Les superfícies de potencial corregides amb BSSE es varen calcular a partir de l'optimització de l'energia de la supermolècula corregida amb la funció de Counterpoise proposada per Boys i Bernardi.<sup>19</sup> La idea principal era veure com aquestes superfícies canviaven, és a dir, com canviava la posició del mínim (geometria molecular) i la curvatura d'aquest mínim (freqüències vibracionals). En principi, si el BSSE el que fa és crear una energia d'interacció massa atractiva, la correcció de CP torna el complex menys estable. Aleshores, la distància intermolecular serà més gran quan el complex estigui optimitzat amb la correcció de CP inclosa en l'expressió de l'energia. Tota la metodologia que s'utilitza per tal d'aconseguir aquestes superfícies ja ve explicada en la **Secció 3.2.1**.

Per tal d'investigar aquestes superfícies, s'han estudiat una sèrie de complexes. Aquests estan descrits tant a la **Secció 3.2.1**<sup>20</sup> com a la **Secció 3.2.2**.<sup>21</sup> Els complexes escollits estan relacionats amb treballs anteriors, portats a terme pel Turi *et al*,<sup>22</sup> i Bouitelleur,<sup>23</sup> aquest últim a causa de que l'autor havia fet uns ajustos per tal de trobar els mínims energètics en superfícies de potencial.

Un altre dels estudis que s'han fet ha estat sobre els mètodes de càlcul que basats en teoria de perturbacions, MP2, MP3, MP4, així com amb la teoria del funcional de la densitat, DFT. Per tal de fer aquest estudi es va triar un dímer clàssic, és a dir, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, **Secció 3.2.3**.<sup>24</sup> Per tal de continuar aquest estudi, a la **Secció 4.2.1**, es comença un estudi del dímer HF...H<sub>2</sub>O a diferents nivells de perturbació.

## 4.2.1 ESTUDI DE L'ERROR DE SUPERPOSICIÓ DE BASE UTILITZANT LA TEORIA DE PERTORBACIONS PER AL COMPLEX $\text{HF}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .

### INTRODUCCIÓ

Diferents estudis, han mostrat que el BSSE creix quan es passa de calcular energies d'interacció d'un nivell HF a un nivell MP2 utilitzant la mateixa base. Generalment les energies d'interacció calculades a partir de la teoria de pertorbacions són massa atractives, això fa que el fet de que la correcció de counterpoise sigui més gran estigui totalment justificat. Per altre banda, la validesa de la correcció de counterpoise en els càlculs MP està molt qüestionada, ja que aparentment aquests càlculs utilitzen en les correccions pertorbatives excitacions a orbitals fantasmes que en realitat no existeixen en el dímer.

En la **Secció 3.2.1** ja s'ha fet un estudi del dímer  $\text{HF}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , per tant aquests ens servirà de base alhora d'estudiar com canvia la superfície el fet d'utilitzar diferents nivells de pertorbació. En aquesta mateixa secció també s'explica tot l'aparellam metodològic per tal d'aconseguir superfícies corregides de BSSE.

### METODOLOGIA

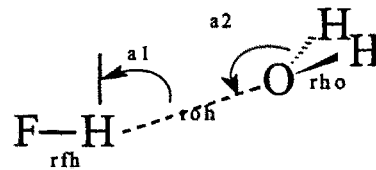
S'han portat a terme càlculs a nivell Hartree-Fock i Møller-Plesset de segon, tercer i quart ordre utilitzant el conjunt de programes de GAUSSIAN 94. Tots quatre nivells de càlcul s'ha fet sobre una base 6-31G(d,p) (amb funcions de polarització). Per tal de calcular les superfícies corregides amb CP, s'han escrit uns programes de comandes amb UNIX i FORTRAN que permeten cridar el GAUSSIAN 94 diferents cops i aprofitar-ne les energies i gradients en els cinc càlculs que s'han de combinar.

La optimització dels paràmetres geomètrics es fa amb l'algorisme GDIIIS proposat per Császár i Pulay. Aquest algorisme ha demostrat anar bé per superfícies de potencial molt planes al voltant de mínim energètic.

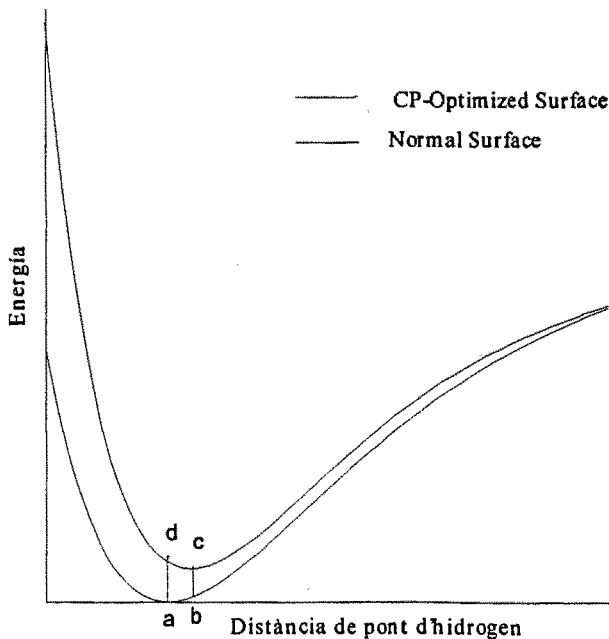
Tots els càlculs MP que s'han portat a terme són a *frozen cor*.

## RESULTATS

Els resultat per al dímer HF/H<sub>2</sub>O es troben recollits a les **Taules I i II**, així com en la **Figura 1**, a on hi ha representats els diferents paràmetres geomètrics estudiats. En la **Secció 3.2.1** ja s'ha discutit com quedava afectada la superfície d'aquest dímer quan se li aplicava la correcció de CP.



**Figura 1** – Paràmetres geomètrics per al dímer HF...H<sub>2</sub>O.



**Figura 2.** Comparació entre les superfícies normal i corregida amb CP. Els punts a i c representen les estructures optimitzades en la superfície normal i la corregida, respectivament, mentre que els punts b i d representen cada geometria optimitzada en l'altre superfície.

En la **Taula I** s'hi recullen els resultats energètics per al complex estudiat. Tal com ja s'ha demostrat en anteriors treballs, en el moment que es passa d'un nivell de càlcul HF a un nivell MP2 l'energia d'interacció augmenta, és a dir, s'estabilitza més el dímer que no pas el monòmer. També la correcció de counterpoise és més gran en un càlcul MP2 que no pas en un càlcul HF, per tant al final, un cop corregida per CP, l'energia d'interacció dels dos mètodes és molt semblant. El fet de que la CP sigui més gran en MP2, ve donat per la incorporació d'excitacions a orbitals fantasmes del monòmer que en realitat no existeixen en el dímer. A mesura que augmentem d'ordre les correccions pertorbatives, hi ha un canvi de direcció en l'energia d'interacció i en la correcció de counterpoise, és a dir, aquesta disminueix respecte la obtinguda a partir de MP2. El dímer està menys estabilitzat respecte el monòmer, si ho comparem amb els càlculs MP2.

**Taula I.** Resultats energètics per al complex HF/H<sub>2</sub>O. L'energia total en hartrees, les altres en kcal/mol.

	HF	MP2	MP3	MP4
Superfície normal				
Mínim <sup>a</sup>	-176.049751	-176.431325	-176.438537	-176.443611
Mínim CP <sup>b</sup>	-176.049607	-176.430828	-176.438126	-176.443137
HF	-100.011691	-100.194639	-100.196401	-100.199116
HCN	-76.023615	-76.219789	-76.226103	-76.228479
Superfície corregida amb CP				
Mínim <sup>c</sup>	-176.048218	-176.427872	-176.435544	-176.440430
Mínim <sup>d</sup> normal	-176.048050	-176.427246	-176.435098	-176.439920
Superfície normal				
E <sub>int</sub>	-9.06	-10.60	-10.06	-10.05
CP corr	1.07	2.56	2.16	2.32
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-8.00	-8.05	-7.90	-7.73
Superfície corregida amb CP				
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup>	-8.97	-10.29	-9.80	-9.75
CP corr	0.87	1.85	1.62	1.70
E <sub>int</sub> <sup>CP</sup> (corr)	-8.10	-8.44	-8.18	-8.05

<sup>a</sup> Punt a en la Figura 2

<sup>b</sup> Punt b en la Figura 2

<sup>c</sup> Punt c en la Figura 2

<sup>d</sup> Punt d en la Figura 2



Una anàlisi sobre els paràmetres geomètrics, Taula II, ens porta a resultats ja esperats: la distància que correspon al pont d'hidrogen,  $r_{OF}$ , segueix la mateixa tendència que l'energia d'interacció: s'escurça quan passa de HF a MP2 i a mesura que s'augmenta l'ordre de la pertorbació torna a augmentar.

**Taula II.** Comparació entre els paràmetres geomètrics de HF/H<sub>2</sub>O en una superfície normal i una optimitzada amb CP. Distàncies en Å.

		HF	MP2	MP3	MP4
$r_{HF}$	Normal	0.910	0.935	0.930	0.932
	CP opt	0.910	0.933	0.928	0.930
$r_{HO}$	Normal	1.811	1.749	1.766	1.777
	CP opt	1.851	1.823	1.842	1.850
$r_{OF}$	Normal	2.718	2.675	2.689	2.695
	CP opt	2.760	2.755	2.767	2.777
$r_{OH}$	Normal	0.944	0.963	0.960	0.962
	CP opt	0.944	0.962	0.959	0.961
$a_1$	Normal	96.2	99.8	98.6	99.0
	CP opt	92.3	93.6	95.1	95.0
$a_2$	Normal	116.3	108.3	110.1	109.5
	CP opt	122.2	117.7	118.1	118.5
$d_1$	Normal	116.4	123.4	122.2	122.7
	CP opt	108.2	116.4	115.5	115.4

Quan aquest complex s'optimitza en la superfície corregida amb BSSE, la tendència d'energies i geometries continua essent la mateixa. És a dir, la relació del BSSE en HF i MP2, MP3 i MP4 continua essent la mateixa. El que es pot observar és que el comportament és el mateix que havíem observat per al dímer d'aigua a la **Secció 3.2.3**.

## 4.2.2 RELAXACIÓ NUCLEAR

### INTRODUCCIÓ

Molt recentment ha aparegut a la literatura alguns comentaris sobre la incorporació de la relaxació nuclear en el càlcul de l'energia d'interacció.<sup>25</sup> Ja en la introducció s'ha discutit aquest tema, el qual va estar molt ben documentat per Xantheas.<sup>26</sup>

L'energia d'interacció entre un sistema A, amb una base  $\alpha$ , i un sistema B amb una base  $\beta$ , s'expressa de la següent forma:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) \quad (1)$$

a on el superíndex ens diu quina base s'està utilitzant per fer el càlcul, el subíndex quina geometria, i el paràmetre entre parèntesis ens diu quina unitat s'està calculant. En aquesta expressió, degut a que els monòmers A i B estan calculats en la geometria que tenen quan es troben sols, hi ha inclosa la part de relaxació nuclear. Aquesta relaxació és deguda a la distorsió geomètrica que pateixen els monòmers al passar d'estar sols a pertànyer al dímer.

Degut a que la base del dímer no és igual que la de cada monòmer, i que per tant les funcions d'una unitat monomèrica afecten a l'altre unitat, apareix l'anomenat error de superposició de base. Tal com Boys i Bernardi al 1970 varen proposar, un forma de corregir l'error de superposició de base és a partir de la correcció de counterpoise, la qual es defineix com:

$$CP = \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^\alpha(A)\} - \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) - E_{AB}^\beta(B)\} \quad (2)$$

és a dir, com la diferència entre l'energia de cada monòmer (amb la geometria del dímer) quan es calcula amb la seva base i amb la base completa del dímer.

Quan aquesta correcció s'aplica sobre l'energia d'interacció s'obté la següent expressió:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = \Delta E - \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha}(A)\} - \{E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\beta}(B)\} \quad (3)$$

que reordenant-la tenim:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) + E_{\text{rel}}^{\alpha}(A) - E_{\text{rel}}^{\beta}(B) \quad (4)$$

a on

$$E_{\text{rel}}^{\alpha}(A) = E_{AB}^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha}(A), \quad E_{\text{rel}}^{\beta}(B) = E_{AB}^{\beta}(B) - E_B^{\beta}(B), \quad (5)$$

que corresponen a les energies de relaxació nuclear per cadascun dels dímers. Per alguns complexos dèbils, aquestes energies de relaxació són bastant petites, tendint a zero. Això fa que es pugui escriure l'expressió per l'energia d'interacció de la següent forma:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) \quad (6)$$

Alguns autors ha recalcat en el fet de que el càlcul d'algunes barreres energètiques no es feia error de superposició de base. Això fa que l'energia que correspon a la barrera sigui la diferència de les energies dels sistemes que s'estan estudiant.

Tot seguit passarem a discutir sobre aquest fet, utilitzant la reacció  $S_N2$  de la **Secció 3.1.5** sobre el fet de considerar o no el BSSE la relaxació nuclear dels fragments.

## METODOLOGIA

S'estudiarà la següent reacció  $S_N2$ :



A nivell HF i utilitzant una base amb funcions de polarització i difuses per els àtoms pesats, 6-31+G\*. El fet de que no s'utilitzessin les tres bases que es varen utilitzar en la **Secció 3.1.5**, és degut a un error en les bases sense polarització quan s'utilitzen àtoms fantasmes, *Bq*, amb l'àtom de clor. Tots els càlculs han estat portats a terme amb el paquet de programes de Gaussian 94. Les superfícies de potencial corregides amb CP s'han calculat amb els programes de comandes escrits en el nostre laboratori, tal com s'expliquen a la **Secció 3.2.1**.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

El perfil d'energia de la reacció que es tem estudiant és el següent:

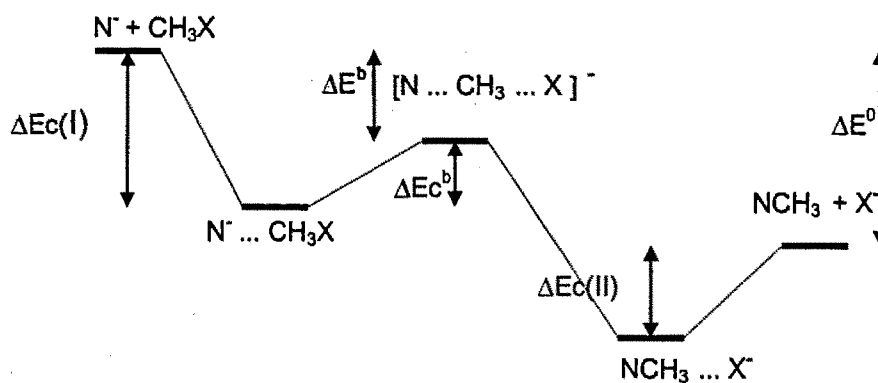


Figura 1. Perfil d'energia per a una reacció  $S_N2$ .

El nostre objectiu és caracteritzar aquesta superfície a partir de càlculs normal, és a dir, sense la correcció de counterpoise, i trobar quina és la superfície quan s'aplica la correcció de counterpoise a cada punt d'ella.

En la **Taula I** es poden trobar les diferents geometries, per totes les espècies que intervenen a la reacció, optimitzades mitjançant una superfície normal i una superfície corregida amb CP (valors en cursiva). Tal com ja havíem vist en altres exemples, quan es corregeix la geometria, la distància intermolecular s'allarga. Això és el que es pot veure en les tres complexes ( $F\cdots ClCH_3$ ,  $FCH_3\cdots Cl$ ,  $[F\cdots CH_3\cdots]$ ).

**Taula 1.** Paràmetres geomètrics per les diferents espècies que prenen part a la reacció. En cursiva els valors corresponents a la superfície optimitzada amb CP.

	$R_{Cl}$	$R_F$	$R_H$	$\alpha$
$ClCH_3$	1.786		1.078	108.4
$F\cdots ClCH_3$	2.585 <i>2.606</i>	1.863 <i>1.860</i>	1.070 <i>1.070</i>	107.0 <i>107.2</i>
$[F\cdots CH_3\cdots]$	2.126 <i>2.122</i>	2.133 <i>2.146</i>	1.062 <i>1.062</i>	97.3 <i>97.0</i>
$FCH_3\cdots Cl$	1.398 <i>1.398</i>	3.423 <i>3.429</i>	1.077 <i>1.077</i>	71.6 <i>71.6</i>
$FCH_3$		1.371	1.081	108.5

La **Taula II** recull les diferents energies considerades a la **Figura 1**. En particular, l'energia que ens interessarà serà la  $\Delta Ec^b$ , la qual ens ve definida com:

$$\Delta Ec^b = E([F\cdots CH_3\cdots Cl]^-) - E(F\cdots ClCH_3) \quad (8)$$

Per tal de que el càlcul fos rigorós, hauríem de tenir en compte l'error de superposició de base de cadascuna de les espècies:

$$\Delta Ec^b = E([F\cdots CH_3\cdots Cl]^-) - E(F\cdots ClCH_3) + CP([F\cdots CH_3\cdots Cl]^-) - CP(F\cdots ClCH_3) \quad (9)$$

la qual cosa és equivalent a calcular les energies en la nova superfície de potencial, la corregida per l'error de superposició de base.

Quan es porta a terme el càlcul de l'energia sense corregir-la pel BSSE aquesta és de 12.51 kcal/mol, mentre que quan es corregeix pel BSSE és de

14.30kcal/mol. Podem observar que s'està fent un error del 15% en el càlcul de la barrera energètica de la reacció.

**Taula II** - Diferències energètiques per la reacció estudiada. Les primeres són les corresponents a la superfície normal amb i sense la correcció de counterpoise puntual, i les segones ses refereixen a la superfície corregida amb CP.

		$\Delta E_c(I)$	$\Delta E_c(II)$	$\Delta E_c^b$	$\Delta E_c^0$	$\Delta E^b$	$\Delta E^0$
Superfície no corregida	No cp	-60.71	-33.63	12.51	-159.70	-48.20	-186.78
	Cp	-58.50	-33.39	14.30	-161.34	-44.52	-186.78
Superfície Corregida	Cp	-58.83	-33.39	14.32	-161.32	-44.51	-186.78

Alguns autors han proposat calcular les barreres energètiques a partir de les energies de les dues espècies que hi prenen lloc.<sup>25</sup> Aquesta forma de calcular barreres es basa en el fet de que en una reacció a on hi ha la formació de diferents intermedis no hi ha error de superposició de base. Això seria veritat sempre que l'error de superposició de base per cadascuna de les dues espècies que hi prenen lloc fos el mateix, i per tant s'anul·larien. Ara bé, de guta a que la geometria dels dos complexos a considerar és diferent, la posició dels orbitals fantasmes també en serà. Això ens portarà a que el BSSE tingui diferent magnitud depenent del complex considerat.

## CONCLUSIONS

Hem demostrat com és necessari afegir la part de relaxació nuclear en el càlcul de les diferències energètiques entre dos agregats. L'error de superposició de base per cadascun del agregats serà diferents, el que fa que la diferència d'energia canviï bastant.

En un futur proper es continuarà investigant amb profunditat dintre d'aquest camp, ja que la relaxació nuclear pot ser un terme important dintre l'energia d'interacció.

### 4.2.3 UNA POSSIBLE EXTENSIÓ ALS COMPLEXOS ORGANOMETÀL.LICS.

En el curs d'aquesta memòria s'ha fet referència en general a compostos orgànics o inorgànics formats per àtoms de la primera fila de la taula periòdica, en l'estat fonamental.

Ara bé, es podria pensar en vàries possibles extensions dels mètodes desenvolupats per corregir les superfícies de potencial que inclouen BSSE. Per exemple, podrien atacar-se els excímers, és a dir, complexos amb interaccions moleculars febles que només existeixen en estats excitats, i que és ben sabut que tenen una especial aplicació en el desenvolupament de la tecnologia de làsers. Igualment, es podria estendre l'aplicació a reaccions que ocorren en estats excitats, com són les transferències d'hidrogen intramoleculars, de gran interès en el disseny de memòries moleculars per a ordinadors.

Un altre tipus d'extensió, més senzill aparentment però més difícil, és a la modelització de complexos organometàl.lics i inorgànics. És més difícil perquè la determinació mecanoquàntica correcta de les energies i geometries és potser més difícil quan hi intervenen àtoms pensats en un sistema, encara que estigui limitat a l'estat electrònic fonamental, que no pas la determinació d'energies de molècules "clàssiques" en estats electrònics excitats.

En aquest apartat es presenta un càlcul puntual d'un sistema inorgànic per poder apuntar les enormes possibilitats que té la metodologia presentada per corregir les superfícies de potencial que contenen BSSE.

En un article recent<sup>28</sup> es va estudiar l'estructura i energètica del  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  i  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ . En aquest treball es va analitzar la importància del BSSE en aquests complexos, i es va comparar els resultats obtinguts en considerar les sis

molècules de CO com a un tot (total 2 fragments) amb els resultats aconseguits en considerar 7 fragments.

Els resultats van ser intrigants, i van indicar que en aquest tipus de sistemes les correccions al BSSE han de ser tractades amb precaució, i poden no ser necessàriament indicadores de deficiències en la descripció de la base dels fragments. Diferents bases van donar lloc a diferents correccions. Fins i tot, la correcció al BSSE augmenta amb el nivell de càlcul emprat. En general, la correcció a l'energia d'enllaç (un sol CO) és de 5 kcal/mol.

En un altre article més recent,<sup>29</sup> es va estudiar l'efecte del BSSE en l'energia de dissociació de varis compostos XCO (X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Aquesta energia decreix substancialment en alguns casos, i a part algunes molècules són lineals i d'altres són no lineals.

Per tal de veure si la geometria i l'energia varia molt amb la correcció de Counterpoise, s'ha procedit a fer un càlcul puntual de la molècula CrCO, amb una base de mida mínima per als tres àtoms, al nivell BP86 (DFT).

Aquesta molècula no és lineal, amb un angle Cr-C-O de 148.6 graus, Distància Cr-C de 2.107 Å i C-O de 1.175 Å. En aplicar la correcció Cp i reoptimitzar la geometria (per determinar el BSSE el fragment Cr es suposa heptublet), l'energia puja de -1152.30874 a -1152.30837 ua, és a dir, 0.22 kcal/mol. L'angle disminueix a 146.0 graus, mentre que les distàncies Cr-C i C-O s'allarguen respectivament a 2.158 i 1.177 Å. Es pot observar, doncs, un apreciable canvi en la distància entre el Crom i l'Oxigen. Encara que el càlcul està realitzat amb una base mínima, això indica que amb bases més grosses, i amb el complex sencer amb 6 lligands CO, la molècula s'expandirà. Naturalment, en aquest complex la simetria octaèdrica continuarà.



La metodologia desenvolupada en aquesta Tesi Doctoral, que permet recalculer geometries sense BSSE no tan sols amb dos fragments sinó també amb varis fragments, permetrà en un futur proper atacar varis problemes de la química organometàlica. Per exemple, s'analitzaran els sistemes amb complexos moleculars d'hidrogen, els complexos amb lligands fosfines, complexos eta-2 amb enllaços C-H, etc. En sistemes d'aquest tipus, amb interaccions febles, és ben segur que la correcció del BSSE, si realment n'hi ha i és important, variarà la geometria i reactivitat dels complexos.

#### **4.2.4 COMPARACIÓ DELS RESULTATS CP-BSSE AMB ELS DEL MÈTODE CHA.**

Com s'ha dit al llarg d'aquesta tesi, l'error de superposició de base (BSSE) és un artefacte matemàtic, degut al fet que en la pràctica els càlculs mecanoquàntics fan servir bases de funcions de mida finita. A més, el BSSE pot dependre fortament de la configuració relativa dels fragments, per la qual cosa les superfícies d'energia potencial poder modificar-se substancialment en corregir-se pel BSSE, tal i com s'ha vist en els apartats anteriors.

La correcció Counterpoise de Boys-Bernardi, utilitzada fins ara en els càlculs presentats en aquesta memòria, és una correcció "a posteriori", perquè l'energia es recalcula a partir de càlculs "normals" de la supermolècula i dels fragments components d'un complex. En cada càlcul, el hamiltonià és el normal no relativista (per a un càlcul no-DFT).

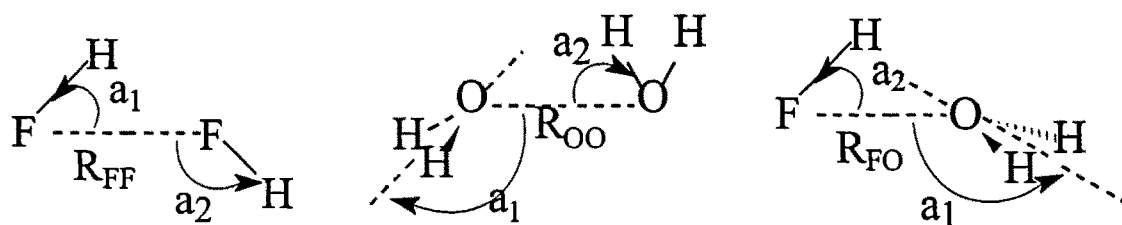
Com s'ha mencionat la introducció, una forma conceptualment diferent d'estalviar-se el BSSE és l'aplicació de l'Aproximació del Hamiltonià Químic (Chemical Hamiltonian Approach, CHA), del qual els seus autors asseguren que elimina els termes sense significat físic del hamiltonià d'interacció entre dos fragments d'un complex. Aquest és doncs un mètode "a priori", perquè només requereix un càlcul semblant a un SCF o MP dels "normals". Mentre que el mètode Counterpoise és un procediment de correcció, el CHA es tracta d'un model que fa que el tractament mecanoquàntic exclogui un possible BSSE.

La diferència important entre la utilització dels dos mètodes, Counterpoise (CP) i CHA, és la facilitat per trobar punts d'interès químic (mínims i estats de transició) en les superfícies d'energia potencial, i de calcular les freqüències vibracionals. Mentre que el mètode CP permet fer servir els programes clàssics disponibles arreu, tal com s'ha mostrat en els diferents articles presentats, el mètode CHA requereix una formulació complicada per determinar analíticament les primeres derivades de l'energia respecte de desplaçaments nuclears, fet

que el fa difícilment viable per trobar mínims en superfícies d'energia potencial amb moltes de variables geomètriques a optimitzar. En particular, i donat que el CHA dóna lloc a unes equacions SCF on les matrius no són simètriques, cal resoldre unes equacions de Hartree-Fock pertorbades-acoblades de primer ordre especials<sup>30</sup>. Fer servir les energies directament en el càlcul numèric de derivades primeres és també molt costós.

Així doncs, cal plantejar-se una comparació dels resultats obtinguts en fer servir els mètodes CHA i CP en un mateix sistema, per tal d'esbrinar si la utilització de la metodologia desenvolupada en aquesta Tesi permet atacar problemes que són difícilment solubles per la via del mètode CHA:

Els resultats que es presenten a continuació corresponen a un treball preliminar de la col.laboració entre el grup de recerca al qual pertany l'autora de la memòria i el Centre de Recerca Alemany per al Càncer (DKFZ) de Heidelberg (Prof. S. Suhai i Dr. B. Paizs). Aquest treball ha estat iniciat en l'última fase de redacció de la Tesi Doctoral.



**Figura 1.** Paràmetres geomètrics pels diferents dimers a optimitzar.

Els càlculs presentats s'han efectuat amb una base 6-31G\*\* i per a una base 6-31+\*\*, és a dir, ambdues amb polarització però només la segona amb difuses, per tal de veure les diferències amb diferent quantitat de BSSE. El nivell de càlcul ha estat tant el SCF com el B3LYP (teoria del funcional de la

densitat amb la parametrització de Becke i de Lee, Yan i Parr per als funcionals de correlació i bescanvi).

Respecte de l'energia d'interacció, els resultats entre els càlculs CHA i els CP no són gaire diferents, tal com s'ha mostrat en els diferents articles sobre el CHA del Grup de Máyer. Aquí ens interessa sobre tot el canvi en la superfície d'energia potencial.

**Taula I** Paràmetres geomètrics per al dímer de HF, en dues bases diferents a nivell SCF i B3LYP, amb la correcció de CHA i CP per cadascun dels càlculs. Distàncies en Å.

		$R_{FF}$	a1	a2
6-31G**	SCF	2.725	14.4	101.7
	CHA/F	2.760	8.3	116.7
	CP SCF	2.811	6.7	120.1
	B3LYP	2.493	46.0	46.9
	CHA/DFT	2.627	7.8	107.5
	CP DFT	2.749	7.0	111.3
6-31++G**	SCF	2.812	8.0	120.0
	CHA/F	2.831	7.4	120.8
	CP SCF	2.842	7.5	120.8
	B3LYP	2.732	7.6	113.1
	CHA/DFT	2.752	7.4	112.5
	CP DFT	2.758	7.7	112.0

En el dímer d'HF, s'observa que les distàncies optimitzades mitjançant el mètode CP són sempre més llargues que les obtingudes amb el mètode CHA, amb les dos bases i amb els dos nivells de càlcul (SCF i DFT). S'observa també que ambdós mètodes es comporten de forma similar quan els valors optimitzats per als angles són molt diferents al trobat per al càlcul que no té el BSSE corregit.

**Taula II** Paràmetres geomètrics per al dímer de H<sub>2</sub>O, en dues bases diferents a nivell SCF i B3LYP, amb la correcció de CHA i CP per cadascun dels càlculs. Distàncies en Å.

		R <sub>oo</sub>	a1	a2
6-31G**	SCF	2.983	117.3	5.2
	CHA/F	2.999	133.1	2.2
	CP SCF	3.017	137.2	1.2
	B3LYP	2.876	94.5	10.9
	CHA/DFT	2.883	116.5	5.6
	CP DFT	2.936	122.4	3.9
6-31++G**	SCF	2.987	136.2	2.6
	CHA/F	3.030	140.6	1.5
	CP SCF	3.046	140.2	1.7
	B3LYP	2.887	128.8	4.2
	CHA/DFT	2.924	128.9	3.7
	CP DFT	2.931	123.4	5.7

Per al dímer d'aigua, amb la base petita els valors obtinguts per a la distància r<sub>oo</sub> pel mètode CHA no difereixen massa dels no corregits, en canvi els calculats pel mètode CP són força diferents. Aquest comportament distint es modifica en fer servir la segona base, més grossa, en què ambdós mètodes tenen comportament parell. Sempre el mètode CP dona distàncies més llargues i diferents de les no corregides que el CHA.

**Taula III** Paràmetres geomètrics per al dímer de HF/H<sub>2</sub>O, en dues bases diferents a nivell SCF i B3LYP, amb la correcció de CHA i CP per cadascun dels càlculs. Distàncies en Å.

		R <sub>FO</sub>	a1	a2
6-31G**	SCF	2,718	135,8	4,0
	CHA/F	2,745	147,4	2,2
	CP SCF	2,761	152,6	1,7
	B3LYP	2,652	109,5	8,7
	CHA/DFT	2,660	126,1	3,3
	CP DFT	2,700	132,4	2,7
6-31++G**	SCF	2,713	151,7	1,6
	CHA/F	2,741	158,1	1,1
	CP SCF	2,753	159,0	1,1
	B3LYP	2,623	133,8	2,4
	CHA/DFT	2,650	135,4	2,0
	CP DFT	2,645	133,9	2,2

En el complex entre el fluorur d'hidrogen i l'aigua les conclusions que es poden extreure són semblants a les anteriors. Els resultats obtinguts per als tres complexos semblen indicar que el mètode CP sobrecorregeix el BSSE, i que porta a distàncies d'enllaç massa llargues. Així i tot, això pot voler dir igualment que el mètode CHA infracorregeix el BSSE. Evidentment, aquestes primeres dades cal ampliar-les amb més bases, més nivells de càlcul i, sobre tot, més sistemes moleculars perquè siguin racionalitzades i generalitzades.

L'estudi preliminar fet en col·laboració amb el DKFZ mostra doncs que ambdós mètodes donen geometries fidedignes fins i tot per a bases de funcions de mida moderada. El comportament respecte de localització relativa de mínims i punts de sella en les superfícies de potencial és semblant qualitativament i quantitativa, i fins i tot els possibles canvis topològics de les superfícies de potencial són provocats pels dos mètodes correctors del BSSE.

Ambdós mètodes es comporten de forma similar, corregint més les energies i distàncies a nivell DFT que les energies i distàncies a nivell SCF. A més, els resultats obtinguts amb els dos mètodes tendeixen a convergir per a bases de gran mida.

En resum, tant la metodologia "a priori" com la metodologia "a posteriori" semblen poder modificar adequadament la forma de les superfícies de potencial, fins i tot per a bases de funcions petites, i per això la recepta Counterpoise de Boys i Bernardi pot aplicar-se amb èxit a l'obtenció de resultats lliures de BSSE.

## REFERÈNCIES

1. S. Simon i M. Duran, *Sci. Ger.* **20**, 95 (1994).
2. S. Simon i M. Duran, *J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997).
3. S. Simon i M. Duran, *Theochem*, acceptat.
4. S. Simon, M. Duran i K. Hirao, enviat.
5. H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Vienna, 1937 p. 285; R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
6. S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **101**, 1549 (1997).
7. P. Császár and P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984).
8. R.D. Amos, S.M. Colwell and A.R. Marshall, *Micromol Mark* **3** (1986).
9. S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3963 (1986), S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1540 (1988).
10. Gaussian 92, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, R. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
11. R. Carbó, M. Arnau and L. Leyda, *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 1185 (1980); R. Carbó and B. Calabuig, *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1681 (1992); R. Carbó, B. Calabuig, L. Vera and E. Besalú, *Adv. Quantum Chem.*, **25**, 253 (1994); E. Besalú, R. Carbó, J. Mestres and M. Solà, *Molecular Similarity. Topics in current Chemistry series*, (Springer-Verlag, Berlin, 1995), Vol. **173**, pp. 31-62; R. Carbó and E. Besalú, *Proceedings of the First Girona Seminar on Molecular Similarity*, (Kluwer Publisher, Dordrecht, 1995), in press. R. Carbó and Ll. Domingo, *Int. J. Quantum Chem.*, **32**, 517 (1987).
12. S. Simon, M. Duran i J. Miró, *Sci. Ger.* **21**, 175 (1995).
13. R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
14. Bader, *Atoms in molecules: A Quantum Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
15. K.E. Edgecombe and R.J. Boyd, *Int. J. Quantum Chem.* **29** 959 (1986).

16. S. Simon i M. Duran, *J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997).
17. Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
18. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
19. J. Mestres, ELECTRA, (Girona, CAT, 1994).
20. S. F. Boys, and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
21. S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, , *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024 (1996).
22. S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, per enviar.
23. L.Turi i J.J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **97**, 7899 (1993).
24. Y. Bouteiller i H. Behrouz, *J. Chem Phys.* **96**, 6033 (1992); (b) J. E. Del Bene and H. D. Mettee, *J. Phys. Chem.* **95**, 5387 (1991); (c) J.M. Leclercq, M. Allavena, i Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.* **78**, 4606 (1983).
25. S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg, per enviar.
26. V. M. Rayón, J.A. Sordo, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 68 (1998).
27. S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **104**, 8821 (1996).
28. L.A. Barnes, B. Liu, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **98**, 3978 (1993).
29. C. Adamo and F. Leij, *J. Chem. Phys.* **103**, 10605 (1995).
30. B. Paizs i I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **220**, 97 (1994).



## CONCLUSIONS

**PRIMERA:** S'ha establert un sistema de càlcul que permet determinar fàcilment funcions d'ona Hartree-Fock basades en funcions gaussianes flotants no centrades sobre els nuclis. La convergència d'aquestes funcions juntament amb el nucli té un cost doble del de la convergència de funcions d'ona flotant, tot i que el nombre de paràmetres a optimitzar és en general més del doble.

**SEGONA:** S'ha pogut demostrar com les funcions de base flotant es comporten com a funcions de polarització. Aquest fet s'ha aprofitat per portar a terme càlculs de les diferents contribucions de les propietats elèctriques.

**TERCERA:** S'ha portat a terme estudis de la densitat electrònica quan s'aplica un camp elèctric i quan es treballa en funcions de base flotant. S'ha pogut observar el compliment del principi de Le Chatelier quàntic. Quan s'aplica una pertorbació que fa que canviï la densitat electrònica en una certa direcció, una posterior relaxació nuclear desplaçarà el sistema en la direcció contrària per tal de compensar el canvi electrònic.

**QUARTA:** S'ha fet un estudi sobre les reaccions de substitució nucleofílica de segon ordre,  $S_N2$ , utilitzant les funcions de base flotant. S'ha tornat a comprovar el comportament que tenen les funcions flotants com a funcions de polarització.

**CINQUENA:** S'ha codificat un algorisme que permet obtenir superfícies corregides amb la correcció de Counterpoise. Aquestes superfícies s'ha calculat per a una sèrie de complexes, trobant les geometries que corresponen al mínim i les noves freqüències de vibració.

**SISENA:** S'ha trobat que les distàncies que corresponen al pont d'hidrogen, quan es troben en una superfície corregida pel BSSE s'allarguen, degut a que la correcció de CP comporta un energia d'interacció menys negativa.

**SETENA:** S'han pogut calcular freqüències vibracionals a partir d'una superfície corregida amb counterpoise. Aquestes ens han permès identificar el tipus de punt estacionari en el que ens trobàvem.

**VUITENA:** S'ha aprofitat una segona avantatge que tenen les funcions d'ona flotants, el compliment de teorema de Hellmann-Feynman. El fet de que compleixin aquest teorema ens ha permès portar a terme càlculs electrostàtics per a dos agregats diferents, els pentàmers d'aigua i de fluorhídric.

**NOVENA:** Els mètodes per corregir el BSSE de Boys i Bernardi (CP) i el Chemical Hamiltonian Approach de Máyer (CHA) donen resultats molt semblants, tant respecte a les energies d'interacció com de les superfícies de potencial corregides. Donat que el mètode CP permet disposar de derivades analítiques, amb una qualitat semblant al CHA la metodologia desenvolupada en aquesta Tesi ens permet obtenir amb un cost raonable superfícies de potencial i freqüències vibracionals corregides pel BSSE.

## ARTICLES PUBLICATS

*Les funcions de base flotants en càlculs ab initio: propietats estructurals, grau de flotació i el teorema del virial.*

S. Simon i M. Duran

*Sci. Ger.* **20**, 95 (1994)

*A Quantum molecular similarity analysis of changes in molecular electron density caused by basis set flotation and electric field application.*

S. Simon i M. Duran

*J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997)

*A floating function, ab initio study of molecular and electrical properties of field-perturbed NaCl and KCl ion-pairs.*

S. Simon, M. Duran i J. Miró

*Sci. Ger.* **21**, 175 (1995)

*How does basis set superpositions error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?*

S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg

*J. Chem. Phys.* **105**, 11024 (1996).

*Electrostatic interactions based upon Floating Basis Ab Initio calculations. The water pentamer.*

J.J. Dannenberg, S. Simon i M. Duran

*J. Phys. Chem.* **101**, 1549 (1997).

*Floating basis functions in Ab initio MO calculations: Performance of the DIIS method and computation of vibrational contribution to electric properties.*

S. Simon i M. Duran

*Theochem*, (1998) per ser publicat.

## ARTICLES PER ENVIAR:

*The effect of basis set superposition error on the water dimer surface calculated at Hartree-Fock, Møller-Plesset, and Density Functional Theory levels.*

S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg

*Analysis of the influence of the environment on the one-electron density in  $H_3O^+$ : is there really a bond critical point in the  $H_3O^+$  molecule ?*

S. Simon i M. Duran

*Electrostatic interactions based upon Floating Basis Ab Initio calculations II. The  $(HF)_5$ .*

J.J. Dannenberg, S. Simon i M. Duran

*A floating function study of  $S_N2$  reactions.*

S. Simon, M. Duran i K. Hirao

*Dimers with C-H...O hydrogen bonds. How does basis set superposition error change the potential energy surfaces?*

S. Simon, M. Duran i J.J. Dannenberg

*Geometry optimization of hydrogen bonded systems in free-BSSE potential energy surfaces. Comparison between CHA and full counterpoise.*

P. Salvador, S. Simon, M. Duran, B. Paizs i S. Suhai



<http://www.udg.edu>

Institut de Química  
Computacional



## Automatic optimization of intermolecular complexes including counterpoise correction for BSSE

It is well known that the interaction energy in intermolecular complexes (including hydrogen-bonded and van der Waals systems) suffers from the so-called **basis set superposition error** (BSSE). The literature has many examples on the importance of such error on energies. However, although indeed not only absolute (interaction) energies change, but also the position of geometric minima and curvatures of potential energy surfaces at those minima (vibrational frequencies), the amount of studies related to non-energy characteristics is very scarce.

To allow for an automatic, straightforward determination of geometric minima and vibrational frequencies **accounting for bsse through the so-called counterpoise method**, we have set up a procedure (script file) written for UNIX machines, which can be easily adapted for any machine. This procedure uses the standard Gaussian-94 code, but repeatedly calling it to calculate forces (or second derivatives), and collecting them in a suitable way to apply the counterpoise method.

### Documentation for the cp-bsse procedure:

- General documentation for the procedure
- Sample input
- Main reference:  
S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg  
"How Does Basis Set Superposition Error Change the Potential Surfaces for Hydrogen Bonded Dimers?"  
*Journal of Chemical Physics* 1996, 105, 11024-11031

If you are interested in having the source code, or the executables for SGI/IBMR6K, send mail to [quel@stark.udg.es](mailto:quel@stark.udg.es).

---

Last Updated: Tuesday 7 October 1997

UdG Web IQC Web Situació Composició Activitats Docència Recerca

Comments to [webmaster@iqc.udg.es](mailto:webmaster@iqc.udg.es). This file was last modified on 23 Apr 98 - Netscape FastTrack Server

---

## DOCUMENTACIÓ DEL MÈTODE CP2D

```
#
# Code to optimize a molecular system including counterpoise correction
# to BSSE using repeatedly the Gaussian system of programs to compute
# energy and energy derivatives. Version 2.
# September 1996
#
# M. Duran and S. Simon,
# Institute of Computational Chemistry, University of Girona, Catalonia, Spain
#
# J.J. Dannenberg, Hunter College, CUNY, NY, USA
#
# Please report bugs and technical questions to quel@stark.udg.es
```

For an example of input files: see file "sample.doc"

```
=====
Documentation for the driving file:
=====
```

Name: name.met

Sections: 3

First section:

```
# METODEDE #####
NVAR: number of optimizing variables
NFRAG: number of fragments, defaults to 2
NDIIS: dimension of DIIS subspace, defaults to 5
TOL: tolerance of optimization, defaults to 0.0005
MAXIT: maximum number of iterations
FCTRMX: maximum step, default 0.005 (this was undocumented before 27.7.97)
# VARTYP #####
For each optimizing variable, tell the optimizer (free-format) whether
it is a bond length (1) or a valence/dihedral angle (2)
```

```
# FRAGS #####
First read free-format the number of atoms for each fragment.
For each fragment, read a line containing free-format array of atoms
belonging to it.
Then, read one line specifying the charge for each fragment
Then, read one line specifying the multiplicity for each fragment
```

```
=====
To run the program:
=====
```

- (a) Put the good.tar file in its own directory. Untar by issuing "tar xvf good.tar".
- (b) If SGI Irix, programs are already compiles. Otherwise, compile with proper FORTRAN compiler, e.g., for IBM AIX in RS6000, with "xlf -o name.exe name.f"
- (c) somewhere in your system, the environment variable CPDIR must be set to the directory where all the stuff is placed
- (d) the right form of the output file of a Gaussian calculation must be specified in the geteg.com script file. Please change as appropriate the output\_file variable.

- (e) the gcom variable in the cpopt.com file must be set to the appropriate Gaussian execution command file in your system
- (f) The name.dat, name.geo and name.met files must be created. Better use another directory!
- (g) the optimization program can be run interactively for instance by typing  
\$CPDIR/cp.com name >&name.log
- (g) the optimization program can be run interactively for instance by typing  
\$CPDIR/cp.com name >&name.log  
or in a command file containing that command

24 Sep 96

The NLINES variable in the "genfiles.com" script must be set equal to the number of lines from the beginning of the Gaussian input file up to the charge/multiplicity line. E.g., for a "normal" calculation (route, title, c+m) NLINES=5.

NEW FEATURES 2 DECEMBER 1996

- (h) the frequency calculation code can be run by typing  
\$CPDIR/cpfreq.com name >&name.log

the final results will be found in file namef-t.res

=====

BUG CORRECTION on 30 DEC 96

(1) Please note, the genfiles.com script has been changed. Now, to allow for general basis set input, there must be a blank line after the @name.geo line. Otherwise, the message instructions will not be understood correctly.

(2) Furthermore, any general basis set input must be separated from the input file (name.dat), for instance as name.gbs, and it must end with a blank line to end the gbs input. In the normal input file, no blank line must thus follow the @name.gbs line.

(3) A small amount of code has been included to deal with user and input errors related directly to the cp-bsse stuff.

G94 BUG CORRECTION ON 5 MARCH 97

Polarized basis sets seem to behave badly with lots of BQ's having no functions.

G94 BUG CORRECTION ON 5 MARCH 97

Polarized basis sets seem to behave badly with lots of BQ's having no functions.

The following instructions should be added to the route generator: int=(rys1e,dsrys)

Probably other alternative ways to compute one-electron integrals should work too.

G94 BUG CORRECTION ON 6 MARCH 97

The following is misunderstood by G94: uhf opt=z-matrix (it thinks of opt=stable)

This was solved by omitting the optimization instructions, and the bug must still be reported to Gaussian, Inc.

CORRECTION ON 27 MARCH 97

Now a different value for the NLINES variable can be specified via the environment, so different calculations can be run requiring different values of the NLINES variable.

Thus, to run a calculation with NLINES=7, execute:  
env NLINES=7 \$CPDIR/cp.com name >&name.log &

27 JULY 97

Now neweg.exe writes BSSE energy to the output file

Hessian file may be read from HES file if HESS=1 parameter is written in the # METODE section of the name.met file

8 sep 97

Dipole moemnt

USEX variable

---

**RESTRICTIONS/KNOWN PROBLEMS**

- (a) The Gaussian input file has a fixed number of lines besides the input geometry deck. See sample.doc.
- (b) If g92 is used instead of g94, the reading of the gradient is erroneous. Skipping a line after looking for (quad) in file geteg.f must be included, and the program recompiled. Thus, after the line reading call `locat1(5,'(Quad)',ierr,linia)` a line `"read(5,*)"` must be inserted. (Just uncomment the line as prepared)
- (c) The codes are tested in SGI Irix 5.2 and IBM RS6000 Aix.
- (d) No cleanup of scratch and temporary files is made.
- (e) Only one calculation can be running for each directory. If two calculations run simultaneously in the same directory, information is messed up. Thus, if calculations must be run synchronously, use different directories.
- (f) The GDIIS method is the only one that can be used right now. Other methods should be available, especially pseudo-newton-raphson methods. Exact Hessian should be available for first, selected or all steps.

=====

**TO DO TO DO TO DO (soon)**

Frequencies (done on 2 dec 96)  
Electric properties  
Improve documentation  
etc.

dkfz: 7/11/97

gendiis should only once generate geometries.

new version of freqchk in g94 rev e2 allows to input directly modified hessian in the name.fchk file.

dft, massage, and x should be made compatible.

- (1) Now vibr freq cannot be calculated automatically for dft
- (2) Could we think in an automated procedure for dft and x atoms in input?
- (3) something about cartesian coordinates or redundant coordinates?



**EXEMPLE DE FITXERS D'ENTRADA**

```
#  
# Code to optimize a molecular system including counterpoise correction  
# to BSSE using repeatedly the Gaussian system of programs to compute  
# energy and energy derivatives. Version 2.  
# September 1996  
#  
# M. Duran and S. Simon,  
# Institute of Computational Chemistry, University of Girona, Catalonia, Spain  
#  
# J.J. Dannenberg, Hunter College, CUNY, NY, USA  
#  
# Please report bugs and technical questions to quel@stark.udg.es
```

**Example of input file:**

3 input files: name.dat, name.geo, name.met (Gaussian file, variables section, cp-opt metodological input)

**Name: h2odimer.dat**

Description: file that contains the route, title, charge, multiplicity, and topological description of the system.

-----  
#rhf 6-31G\*\* 6d nosymm force

dimer h2o

```
0 1  
o  
x 1 1.  
h 1 r1 2 a1  
h 1 r2 3 a2 2 180.  
o 1 roo 2 90. 3 0.  
h 5 r3 1 a3 2 d1  
@h2odimer.geo  
-----
```

Please note: right now the input file must have this exact number of additional lines (one for the call to the geo file.)

In particular, no "constants" section can be places in the input deck"; on the contrary, constants must be specified directly in the z-matrix.

It is very advantageous to use the NOSYMM keyword.

The use of the FORCE keyword is necessary.

Very important: due to the way Gaussian handles dummy atoms and the MESSAGE keyword, no dummy atoms can be specified in the input z-matrix. Instead, one must use the BQ symbols. Since no basis set is associated to BQ, they behave like dummy atoms, yet give no problems with MESSAGE.

**Name: h2odimer.geo**

Description: This file contains the initial values of the geometrical variables. At the end of the optimization process, this file contains the updated values.

Please note that the order of the variables must be coincident with that of the VARTYP array in the name.met file.

```
-----  
r1 0.9474851644659880  
r2 0.9424029097484117  
r3 0.9437919710175087  
roo 3.015491664319769  
a1 95.10964461773413  
a2 105.8818024707370  
a3 111.2309195786408  
d1 59.09100336411445  
-----
```

**Name: h2odimer.met**

Description: File that contains information relevant to the driver program. It consists of three sections: one regarding the optimizer, another regarding the kind of geometrical variables being optimized, and a third one regarding the separation of the molecular aggregate into fragments. For a description of each parameter, see file cp.doc.

```
-----  
# METODEDE #####  
MAXIT=5 TOL=0.0001 NVAR=8 NDIIS=5 NFRAG=2
```

```
# VARTYP ####  
1 1 1 1 2 2 2
```

```
# FRAGS #####  
3 3  
1 3 4  
5 6 7  
0 0 0  
1 1 1  
-----
```

## AGRAÏMENTS

El treball que es troba recollit en aquesta memòria no hauria estat possible sense la col·laboració de tota la gent que intentaré citar a continuació:

Primer de tot al meu Director de Tesi, en Miquel Duran. Sense els seus *ànims* no crec que hagués estat capaç de fer aquest treball. Els seus consells científics han estat d'una ajuda inestimable.

També haig d'agrair al Prof. Dannenberg i al Prof. Hirao, que m'han acollit a la CUNY i a la Universitat de Tokyo respectivament, i m'han ofert tot el seu suport en les corresponents estades.

Haig d'agrair molt especialment tot el suport de la gent de l'Institut de Química Computacional. Per començar al seu Director, al Prof. Ramon Carbó-Dorca, i la secretària la Pilar Del Acebo, la qual és de gran ajuda quan es tracta amb burocràcia. A en Miquel Solà, per tots els consells que m'ha anat donant al llarg d'aquests cinc anys, i com no a en Joan Miró, una part molt important de la nostra àrea. Als meus actual companys de despatx en Pep i l'Emili, i excompany, en Jordi, que han hagut d'aguantar les meves queixes mentre escrivia la memòria. No em puc oblidar d'en Miquel Lobato, que després de onze anys estudiant junts encara no he arribat a entendre com és que ho sap tot. A tothom del grup A i B, en Lluís, en Fredi, la Maricel, en Josep Ma, la Marta (un piló de llargues caminades cap a l'EOI), l'Albert, en Pedro, en Giro i en David.

Per res m'hauria de deixar la meva família. Per començar el meu home, en Joan Ma, i la meva filla, l'Ànnia, que m'ha recolzat en qualsevol moment. També els meus pares, els meus germans i tota la resta de la família.