

La química computacional en el salón de clase

Carlos Amador Bedolla¹ y Carlos Octavio Olvera Bermúdez¹

ABSTRACT (Computational chemistry in the classroom)

The increase in general availability of computing power during the past thirty years represents the fastest and longest sustained technological advance in human history. One of its consequences is that currently we have in our classrooms between twenty and fifty times more computing power than all of the computing power available in the world in 1980. Once this capacity is harnessed to the proper computer codes, it is possible to perform computational chemistry calculations in the personal computers of the undergraduate students of a public university. We report on a recent pedagogical experience along these lines.

KEYWORDS: Computational chemistry, Computer aided teaching, Quantum chemistry

Resumen

El incremento en la disponibilidad generalizada de capacidad de cómputo en los últimos treinta años representa el avance tecnológico sostenido más grande y rápido de la historia de la humanidad. Una de sus consecuencias es que, actualmente, tengamos en el salón de clases entre veinte y cincuenta veces más poder de cómputo que el disponible en el mundo entero en 1980. Combinada con los programas de cómputo adecuados, esta capacidad hace que sea posible hacer química computacional con las computadoras de los estudiantes de licenciatura de una universidad pública. Reportamos esta experiencia didáctica reciente.

El avance tecnológico más grande y más rápido de la historia

La primera premisa en la que se basa el presente reporte es que el poder de cómputo disponible en el salón de clases es muy superior al disponible en todo el mundo cuando algunos de los maestros de la actualidad hicieron sus tesis de posgrado.

Las primeras computadoras personales, que se empezaron a vender en 1986, tenían 512 kilobytes de RAM, no tenían disco duro y la velocidad de su reloj era menor de 1 MHz. Sin embargo su precio, en dinero de aquella época, era de varios miles de dólares. Actualmente se puede conseguir una computadora portátil con 1 Gb de RAM, 80 Gb en disco duro y un reloj de 1.86 GHz, por menos de mil dólares de los de ahora. La comparación anterior entre dos máquinas de capacidades tan distintas es injusta. De hecho, el problema de comparar

los precios de computadoras de distintas épocas, incluyendo una medida de sus capacidades, es un problema abierto en la comunidad de los economistas (Berndt y Rappaport, 2001; Pakes, 2003). Y es que estos dos fenómenos —el incremento sostenido de la capacidad de cómputo disponible y el decremento sostenido en el precio de las computadoras—, desde la aparición de la computadora personal hasta la fecha, constituyen el crecimiento tecnológico más extenso y más veloz de la historia de la humanidad.¹ Desde 1993 se califican las quinientas computadoras más grandes del mundo y los resultados se publican año con año (Meuer *et al.*, 2008). El poder de cómputo acumulado en 2007 por esas quinientas computadoras era de 6.97 PF —petaflops, 10^{15} operaciones de punto flotante por segundo—, mientras que el equivalente acumulado en 1993 era de 1.12 TF —teraflops, 10^{12} operaciones por segundo. El incremento en este poder de cómputo sigue precisamente la ley de Moore² y corresponde a un tiempo de

¹ Considérese que el poder de cómputo se ha duplicado cada dos años durante los últimos cuarenta años, cuando menos, o sea se ha incrementado un millón de veces. Si durante cuarenta años los coches hubieran aumentado su potencia en la misma proporción tendríamos coches de 100 millones de caballos de fuerza, viajando a seis o siete veces la velocidad de la luz. Desde luego, este último ejemplo no es realista, toda vez que existe un límite físico a la velocidad máxima de un objeto. Interesantemente, existen también límites físicos a la densidad de transistores que se pueden empaquetar en un *chip*, pero hemos sido tan afortunados en la carrera computacional de los últimos cuarenta años que todavía no nos hemos topado con esa pared.

² La ley de Moore dice que el número de transistores que se pueden empaquetar en un *chip* —una medida técnica, directamente proporcional al poder de cómputo del *chip*— aumenta exponencialmente con el tiempo, es decir, que se duplica cada cierto periodo fijo. El periodo de duplicación aproximado de esta medida en los últimos cincuenta años ha sido de 24 meses.

¹ Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Correos electrónicos: carlos.amador@unam.mx
carlosoob@gmail.com

Enviado: 6 de febrero de 2008; **aceptado:** 29 de junio de 2008.

duplicación de aproximadamente 14 meses. Si extrapolamos esta conducta hacia el pasado y calculamos cuál era el poder de cómputo de las quinientas computadoras más poderosas en 1980, lo que probablemente equivale al poder total de cómputo de esa época, antes de la llegada de la computadora personal, encontramos un valor de 0.444 GF —gigaflops, 10^9 operaciones por segundo—. La computadora portátil mencionada anteriormente, más o menos accesible, tiene un poder de cómputo de unos 11 GF, es decir que la computadora portátil que podrían llevar nuestros alumnos a clase es veinticinco veces más poderosa que el total disponible en el mundo en 1980.

La segunda premisa es que esta clase de poder de cómputo es, efectivamente, accesible a los estudiantes de licenciatura de las universidades públicas.

La comparación directa del precio de una computadora entre 1986 y la actualidad es incongruente. Por ejemplo, el precio por megabyte de RAM en 1986 era de unos seis mil dólares, mientras que el precio por megabyte de RAM en la actualidad es de un dólar. El problema es que es imposible comprar una máquina, en la actualidad, con un megabyte de RAM. Reducir la incongruencia de estas comparaciones y proporcionar una medida útil es el objetivo de los índices hedonistas de precios (Berndt y Rappaport, 2001; Pakes, 2003). Éstos indican que el costo del cómputo se ha reducido en un factor de cien desde la llegada de la computadora personal. En términos prácticos esto se manifiesta en la observación (asistemática y nada metódica) de que seis de nuestros doce alumnos en el curso de química cuántica —de cuarto semestre— en la licenciatura de química en una universidad pública de América Latina llevaban una computadora portátil a la clase. Desde luego esta observación debe formalizarse, pero para efectos prácticos baste señalar que permitió que todo el grupo trabaje en actividades computacionales en el salón de clase.

La tercera premisa es que existe software especializado de química computacional accesible, tanto en la adquisición del programa, como en la posibilidad de aprender a ser utilizado, a los estudiantes de licenciatura.

La experiencia que se relata está basada en la disponibilidad del código de química cuántica conocido como GAMESS (Schmidt, *et al.*, 1993, Gordon, *et al.*, 2005) en un disco de arranque —bootable— basado en Knoppix (Knopper, 2008) y distribuido bajo una licencia de GNU (General Public License, 2008) por Vigyaan (Agarwal, 2008). La idea de un disco de arranque es fundamental para la experiencia didáctica que se relata. Se trata, como en los inicios del empleo de computadoras personales, de un disco —en esta vuelta un CD— que contenga el sistema operativo y el programa que se quiere emplear. La clave es que de esta manera no hay nada que instalar en las computadoras de los alumnos, ni importa que las configuraciones de sus máquinas sean distintas. Todas ellas funcionan con el sistema operativo contenido en el disco —una versión limitada de Linux, Knoppix— y cuentan inmediatamente con un GAMESS que funciona. Los creadores del

proyecto Vigyaan (Agarwal, 2008) ofrecen una imagen de ese disco que se puede bajar y reproducir fácilmente para proporcionar una copia a cada uno de los alumnos. La distribución opera bajo la licencia general del proyecto de software libre, de tal manera que no hay que pagar derechos y el costo del experimento es simplemente el de la reproducción de los discos. De esta manera, los estudiantes tienen en sus máquinas una copia de un poderoso programa de química computacional que se puede emplear fácilmente.

Si bien los resultados de los cálculos de química computacional pueden emplearse ventajosamente en diversas materias del currículum usual de un licenciado en química, la experiencia reportada en este artículo se limita a su empleo en el curso básico de Química Cuántica, de carácter obligatorio en el cuarto semestre.

Los programas de química computacional en el salón de clase

Los programas de química computacional modernos contienen los avances científicos de la disciplina de las últimas décadas. Su empleo pleno es difícil y requiere del dominio de intrincados aspectos de la química cuántica y computacional. Sin embargo, es posible su empleo limitado para hacer cálculos sencillos con parámetros estándar que funcionan aceptablemente bien en la mayoría de los casos. Por ejemplo, una vez que el estudiante ha cargado el disco con el sistema operativo y el programa, sólo hace falta que cree el archivo siguiente para obtener la estructura electrónica del átomo de nitrógeno

```

$CONTRL SCFTYP=UHF MULT=4 RUNTYP=ENERGY
COORD=CART NPRINT=8 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=6 $END
$DATA
Atomo de nitrogeno en una base minima
C1
N 7.0 0. 0. 0.
$END

```

El programa genera un archivo de salida en donde es relativamente sencillo encontrar resultados acerca de la energía de los orbitales moleculares, su composición, la estructura electrónica y, particularmente, la energía total de este átomo dentro de esta aproximación:

```

TOTAL ENERGY = -54.2491119945
ELECTRON-ELECTRON
POTENTIAL ENERGY = 20.0251897828
NUCLEUS-ELECTRON
POTENTIAL ENERGY = -128.9153045110
NUCLEUS-NUCLEUS
POTENTIAL ENERGY = 0.0000000000
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -108.8901147282
TOTAL KINETIC ENERGY = 54.6410027337
VIRIAL RATIO (V/T) = 1.9928278999

```

Mínimas modificaciones del archivo de entrada —la carga del átomo, la multiplicidad del estado—

```
$CONTRL SCFTYP=UHF MULT=3 RUNTYP=ENERGY
COORD=CART NPRINT=8 ICHARG=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=6 $END
$DATA
Atomo de nitrogeno en una base minima
C1
N 7.0 0. 0. 0.
$END
```

permiten calcular la energía del catión monovalente

```
TOTAL ENERGY = -53.7652037575
```

y, de estos resultados, obtener una aproximación de 13.167 eV para el potencial de ionización del nitrógeno —a comparar con el valor experimental de 14.534 eV (Basic Atomic Spectroscopy Data, 2008). Desde luego se puede seguir la dirección de mejorar la aproximación y realizar un cálculo más sofisticado y más realista, pero lo que se quiere destacar es que con esta herramienta los estudiantes pueden calcular una aproximación a la energía de ionización de un átomo en el salón de clases en minutos.

La disponibilidad de esta herramienta en el salón de clase permite aprovecharla en dos direcciones principales. La primera es para profundizar en los detalles técnicos de la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas atómicos y moleculares y presentar ejemplos específicos cuando se habla, dentro del programa del curso, de multiplicidades, conjuntos de base, aproximaciones, intercambio y correlación, etcétera. Al seguir esta línea se aumenta la profundidad con la que se utiliza el programa de cómputo. La segunda dirección es en el estudio de problemas químicos reales, que permite imaginar innumerables situaciones. Existen algunas propuestas específicas de problemas químicos en los que el uso de esta herramienta proporciona una ventaja didáctica. Presentamos a continuación algunos ejemplos publicados de estas propuestas.

Zeegers (1997) usa MOPAC (Stewart, 2007), un programa gratuito que implementa una aproximación semiempírica, para que los estudiantes calculen, en estaciones de trabajo, la carga en cada uno de los átomos de anillos aromáticos sustituidos para ilustrar conceptos de reactividad. Holme (1999) usa GAMESS en un laboratorio equipado con estaciones de trabajo Sun Ultra para ilustrar las aproximaciones básicas del método Hartree-Fock y las diferencias entre los métodos de mecánica molecular, los semiempíricos y los de primeros principios. Van Haaren *et al.* (2002) usan el software comercial Spartan (Wavefunction, 2008) para estudiar dos isómeros de complejos de Pd(1-Me-alilo) —syn y anti— y calcular geometrías con métodos de mecánica molecular y de teoría de funcionales de la densidad. Barrows y Eberlein (2004) usan también Spartan y una minimización de energía basada en la mecánica molecular (AM1) para estudiar efectos conforma-

cionales en alquenos y en alquenos cíclicos, que les sirven para matizar generalizaciones injustificadas que se encuentran en los libros de texto. Pearson (2007) usa Gaussian 03 (Frisch, 2004) —otro programa comercial, por cierto muy costoso— para que los alumnos calculen constantes rotacionales y constantes de fuerza para una serie de moléculas diatómicas de átomos representativos.

Reiteramos que la solución que se propone en el presente artículo tiene las ventajas inmediatas de que el *software* es gratuito y que los cálculos se realizan en las computadoras de los estudiantes sin modificar las configuraciones de sus máquinas. Esto último es particularmente útil para facilitar la curva de aprendizaje del uso de este tipo de programas y de las habilidades computacionales asociadas —la edición de archivos, la ejecución de comandos, etcétera—, toda vez que el alumno trabaja en un ambiente computacional familiar. Una vez superada esta curva de aprendizaje se puede proceder, desde luego, a realizar cálculos más sofisticados que pudieran requerir recursos de cómputo adicionales —algunas veces costosos— generalmente también disponibles en nuestras universidades.

El trabajo final de los estudiantes del curso donde se aplicó originalmente esta propuesta consistió en el cálculo de energías de ionización, afinidades electrónicas y configuraciones electrónicas de los primeros 54 átomos de la tabla periódica. Los resultados dependen del nivel de teoría que empleó cada equipo, y las diferencias entre ellos provocaron discusiones que contribuyeron a profundizar el aprendizaje. Algunos grupos de estudiantes emprendieron, bajo iniciativa propia, cálculos moleculares más complicados y han seguido realizándolos después de finalizar el curso, sugiriendo la conclusión de que han incorporado esta herramienta a su acervo personal.

Algunas aplicaciones iniciales posibles

El empleo de cálculos modernos de química computacional en el salón de clases que se describe aquí —en este caso en un curso de química cuántica pero que se puede extender a otros cursos del currículum químico— fue empleado en un segundo curso recientemente. En éste se pudieron diseñar ejercicios específicos que ilustran las posibilidades didácticas de este abordaje. A continuación presentamos algunos ejemplos.

1. Cálculo de la estructura electrónica de moléculas diatómicas homonucleares de la primera fila. El cálculo de Hartree-Fock con base mínima permite observar la inversión en el orden energético de los orbitales moleculares entre la molécula de N₂ y la de O₂, como se puede ver en la figura 1.
2. Cálculo de las dos primeras energías de ionización de los átomos de litio y flúor. El objetivo es calcular las energías de ionización de dos elementos de familias radicalmente distintas. Los resultados del cálculo más sencillo posible (Hartree-Fock, base mínima) producen

átomo	Energía (Ha)	PI teo. (kJ/mol)	PI exp. (kJ/mol)
Li	-7.364233	337.10	520.3
Li ⁺	-7.235839	7199.49	7298
Li ²⁺	-4.493698		
F	-99.394158	1514.10	1681
F ⁺	-98.817466	3212.22	3375
F ²⁺	-97.593997		

Este cálculo sencillo produce resultados razonablemente cercanos a los experimentales y reproduce las tendencias periódicas observadas; por ejemplo, que el segundo potencial de ionización de litio es mucho más grande que el segundo potencial de ionización de flúor.

3. Cálculo de la afinidad electrónica del oxígeno atómico. El ión negativo de oxígeno es más estable que el átomo neutro y un electrón. Sin embargo, se requiere un cálculo ligeramente más sofisticado para obtener resultados razonables, ya que una base mínima produce resultados con el signo contrario.

átomo	Energía (Ha)	AE teo. (kJ/mol)	AE exp. (kJ/mol)
O	-74.802496	-150.53	+141
O ⁻	-74.745163	-1319	-844
O ²⁻	-74.242784		

El cambio en las funciones de base, de N311 a TZV modifica los números en la dirección correcta.

átomo	Energía (Ha)	AE teo. (kJ/mol)	AE exp. (kJ/mol)
O	-74.810353	+199.89	+141
O ⁻	-74.886488	-1381.65	-844
O ²⁻	-74.3662444		

4. El cálculo de la energía de combustión del etano, del eteno y del etino. Para calcular la energía de combustión de cada uno de estos compuestos —y comprobar que se libera más energía entre más saturado esté el compuesto— es necesario calcular la energía total de cada uno de los compuestos participantes en la reacción de combustión en su geometría optimizada. El cálculo de Hartree-Fock y base mínima produce:

compuesto	ΔE_{calc} (kJ/mol)	ΔH_{expt} (kJ/mol)
etano	-971.5	-1560
eteno	-906.5	-1411
etino	-894.2	-1300

Se debe discutir en el salón de clases, de nuevo, el origen de las marcadas diferencias entre energías internas y entalpías.

Conclusiones

El objetivo principal de este artículo es el de presentar a la comunidad la existencia de una alternativa sencilla y práctica

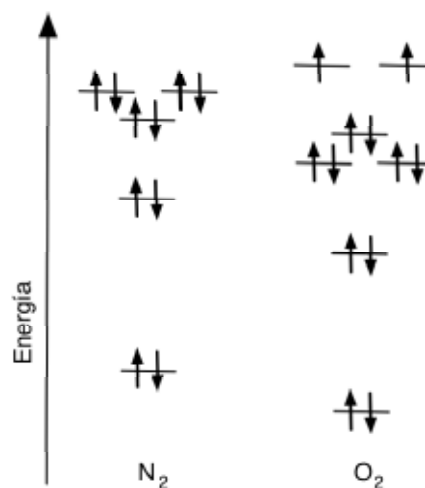


Figura 1. El orden de los orbitales moleculares de las diatómicas homonucleares de la primera fila de la tabla periódica se invierte entre N₂ y O₂.

para realizar cálculos de química computacional modernos —rápidos y precisos— en el salón de clases. El potencial de aplicación de esta tecnología en los distintos cursos del currículum de química es inmenso y podría ser explorado favorablemente por nuestros colegas que adopten esta herramienta.

Agradecimientos

El éxito en la puesta en marcha de este proyecto se debió principalmente al entusiasmo de los estudiantes del curso de Química Cuántica I: D. Alavez; I. Badillo; Y. Flores; A. Hernández; M. I. Leyva; J. A. Martínez; A. F. Ochoa; D. Palma; C. A. Ramírez; M. A. Reyes; C. I. Salas; G. Salazar, y M. E. Vázquez. Agradecemos el apoyo de DGAPA a través del proyecto PAPIIT IN206507.

Referencias

- Agarwal, P.K. Vigyaan, bio/chemical software workbench. <http://www.vigyaancd.org> (consultado en febrero de 2008).
- Basic Atomic Spectroscopy Data. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/nitrogentable1.htm> (consultado en febrero de 2008).
- Barrows, S.E., Eberlein, T.H., Cis and Trans Isomerization in Cyclic Alkenes: A Topic for Discovery Using the Results of Molecular Modeling, *Journal of Chemical Education*, 81(10), 1529-1532, 2004.
- Berndt, E.R., Rappaport, N.J., Price and Quality of Desktop and Mobile Personal Computers: A Quarter-Century Historical Overview, *American Economic Review*, 91(2), 268-273, 2001.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., J.A. Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani,

- G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- General Public License, GPU, <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html> (consultado en febrero de 2008).
- Gordon M.S., Schmidt, M. En *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Dykstra, C., Frenking, G., Kim, K., Scuseria, G., eds., Elsevier: Amsterdam, 2005, pp. 1167–1189.
- Holme, T., The Art Of Molecular Graphics, What Does A Molecule Look Like?, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **17**(3-4), 244–247, 1999.
- Knopper, K., <http://www.knoppix.net> (consultado en febrero de 2008).
- Meuer, H., Strohmaier, E., Dongarra, J., Simon, H., Top500 Supercomputer Sites. <http://www.top500.org> (consultado en febrero de 2008).
- Pakes, A., A Reconsideration of Hedonic Price Indexes with an Application to PC's, *American Economic Review*, **93**(5), 1578–1596, 2003.
- Pearson, J.K., Introducing the Practical Aspects of Computational Chemistry to Undergraduate Chemistry Students, *Journal of Chemical Education*, **84**(8), 1323-1325, 2007.
- Schmidt, M.W., Baldridge, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguney, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A., *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347-1363, 1993.
- Stewart, J.P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2007).
- Van Haaren, R. J., Reek, J. N. H., Oevering, H., Coussens, B. B., Van Strijdonck, G.P.F., Kamer, P.C.J., Van Leeuwen, P. W.N.M., Teaching Bonding in Organometallic Chemistry Using Computational Chemistry, *Journal of Chemical Education*, **79**(5), 588-591, 2002.
- Wavefunction, Inc., 18401 Von Karma, Suite 370, Irvine, CA, 91612. <http://www.wavefun.com>
- Zeegers, P., The Use of MO Calculations To Teach Students Some Concepts of Aromatic Substitution Reactions, *Journal of Chemical Education*, **74**(3), 299–301, 1997.