

Universidad Autónoma Metropolitana

Departamento de Química

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)

# **Interacción y Reactividad Química de Especies Cargadas en el Marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad.**

por

**Álvaro Vázquez Mayagoitia**

Asesor: Dr. Jorge Garza Olguín

Iztapalapa 2008



*A mi familia, en especial a mis abuelas (Laura y Socorro) que me han enseñado que: trabajo, amor y fe, son los elementos que hacen todo valga la pena.*

*A María Magdalena -gracias.*



---

# Índice general

---

Índice general	I
Prefacio	v
Agradecimientos	vii
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	4
1.1.1. Potencial de Intercambio y Correlación . . . . .	6
1.1.2. Conjuntos de Base . . . . .	11
1.2. Índices de Reactividad . . . . .	12
1.2.1. Potencias Electroaceptora y Electrodonadora . . . . .	13
1.2.2. Funciones de Fukui que Distinguen de Cambios de Espín Electrónico . . . . .	16
1.3. Densidad de Espín y Acoplamiento Hiperfino . . . . .	16
1.4. Modelos de Solvente . . . . .	17
1.4.1. Solvente Explícito . . . . .	19
1.4.2. Solvente Continuo . . . . .	20
<b>2 Contribución del Intercambio de Hartree-Fock</b>	<b>25</b>
2.1. Funcionales Híbridos LDA y GGA . . . . .	25
2.2. El Efecto en Orbitales y Energías al Utilizar el SIC-OEP . . . . .	31

2.2.1.	Orbitales Atómicos . . . . .	33
2.2.2.	Orbitales Moleculares . . . . .	44
2.3.	Conclusiones . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Cúmulos de Dianiones y Aniones con moléculas polares</b>	<b>47</b>
3.1.	Interacción del Dianión Carbonato y Agua . . . . .	49
3.2.	Interacción del Dianión Carbonato y Metanol . . . . .	56
3.3.	Interacción del Dianión de la Benzoquinona y Agua . . . . .	59
3.4.	Interacción del Dianión de la Benzoquinona y Metanol . . . . .	61
3.5.	Interacción entre Bicarbonato y Agua . . . . .	64
3.6.	Conclusiones . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Reactividad de Compuestos Quinoides</b>	<b>69</b>
4.1.	Efecto del Sustituyente . . . . .	69
4.1.1.	Energías de Ionización y Afinidad electrónica . . . . .	72
4.1.2.	Reproducción de Tendencias de Potenciales de Media Onda . . . . .	77
4.2.	Región de Retención de Electrones . . . . .	78
4.3.	Potencia Electroaceptora Local, $\omega^+(\vec{r})$ . . . . .	82
4.4.	Estudios Acoplamiento Hiperfino y Densidad de Espín . . . . .	86
4.5.	Transferencia de Protón en el Anión 5,8-dihidroxi-naftoquinona, $DHNQ^-$ . . . . .	94
4.6.	Conclusiones . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Error por Superposición de la Base en Interacciones Débiles</b>	<b>99</b>
5.1.	Teoría . . . . .	99
5.2.	Desarrollo . . . . .	102
5.3.	Ejemplos . . . . .	104
5.3.1.	Sistemas de Dos Fragmentos Enlazados . . . . .	105
5.3.2.	Interacción Alcohol y Agua . . . . .	109
5.3.3.	Cúmulos de FH, Ejemplo de Varios Fragmentos . . . . .	111
5.3.4.	Interacción $\pi \cdots H - N$ . . . . .	114

5.3.5. Interacción $\pi \cdots \pi$ , Dímeros de Piridina . . . . .	116
5.4. Conclusiones . . . . .	119
<b>6 Conclusiones</b>	<b>121</b>
<b>7 Perspectivas</b>	<b>125</b>
7.1. Modelos Híbridos de Solvatación . . . . .	125
7.2. Estudio de Quinonas . . . . .	127
7.3. Orbitales Atómicos . . . . .	127
7.4. Propiedades Dinámicas . . . . .	128
<b>Apéndices</b>	<b>129</b>
<b>A Campo de Reacción en el Solvente Continuo</b>	<b>131</b>
<b>B Relación Excitación Singulete-Triplete y la Diferencia HOMO-LUMO</b>	<b>139</b>
<b>C Análisis de Población de Hirshfeld</b>	<b>151</b>
<b>D Implementación de la Optimización sobre la CBSSE-PES.</b>	<b>153</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>163</b>
<b>Lista de símbolos y Abreviaturas</b>	<b>177</b>



---

# Prefacio

---

Este trabajo de investigación fue desarrollado durante el periodo mayo-2003 y junio-2007 en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I). La primera versión de este trabajo fue entregado al Comisión del Posgrado Divisional de Ciencias Básicas e Ingeniería el 13 de noviembre del 2007. La discusión y defensa de este trabajo con un grupo de evaluadores (sinodales) expertos en la materia es requisito para aspirar al grado de Doctor en Ciencias. Los sinodales de este trabajo fueron:

- Dra. Annik Vivier (UAM-I),
- Dr. Alberto Vela Amieva (CINVESTAV),
- Dr. Jesús Hernández-Trujillo (UNAM),
- Dr. Martín Gomez Hernández (UAM-X) y
- Dr. Joel Ireta Moreno (UAM-I).

Aquí he reunido la mayor parte de resultados en distintos experimentos, *in silico*, realizados principalmente en el Laboratorio de Supercómputo y Visualización de la UAM y en menor medida en el cúmulo de computadoras del Área de Físicoquímica Teórica del Departamento de Química de la UAM.

Los objetos de estudio del presente trabajo son principalmente la estructura electrónica y reactividad de especies orgánicas negativamente cargadas y su interacción con moléculas neutras. El trabajo

fue motivado por el intercambio de ideas con investigadores experimentales del Área de Electroquímica de la UAM y del Oak Ridge National Laboratory en EUA.

Este trabajo de tesis está dividido en siete capítulos y cuatro apéndices. El **Capítulo 1** contiene la motivación y una introducción breve a los conceptos básicos y metodología utilizados. En las secciones de este capítulo hago referencia al funcional de intercambio y correlación y a la reactividad química entorno a la Teoría de Funcionales de la Densidad, además comento la importancia del efecto del solvente y cómo se podría modelar para estudiar la estructura electrónica. En el **Capítulo 2** estudio las consecuencias por mezclar el funcional el intercambio de Hartree-Fock en un funcional GGA y por considerar la autointeracción electrónica en el comportamiento y energía total y orbital en sistemas atómicos y moleculares. En el **Capítulo 3** muestro un estudio conformacional y energético de la interacción de dianiones con moléculas como agua y metanol. El **Capítulo 4** trata sobre especies quinoides y su reactividad. En el **Capítulo 5** abordo el efecto del error de la superposición de la base (BSSE) presente en interacciones entre moléculas. En el **Capítulo 6** recojo las conclusiones generales. Y finalmente el séptimo capítulo describo algunas de las perspectivas y abordo de forma breve la teoría que sería utilizada.

En el **Apéndice A** he incluido un desarrollo sobre el modelo del solvente continuo en el Hamiltoniano electrónico. El **Apéndice B** incluyo un estudio sobre la relación en energías de excitación y la diferencia de energía en los orbitales frontera. En los **Apéndices C** y **D** explico la implementación de dos metodologías, en el programa de química computacional NWChem, ambas novedosas dentro del código y ahora disponibles a partir de la versión 5.1 de este programa. Esta programación e implementación involucró la exploración de la superficie energía potencial corregida por el BSSE y el análisis de población Hirshfeld.

---

# Agradecimientos

---

Agradezco a los sinodales de esta tesis por la atención y el tiempo que dedicaron en revisar el texto y discutirlo de forma personal y por escrito.

Así mismo, quisiera agradecer a mi asesor el Dr. Jorge Garza por su guía y amistad.

Reconozco y agradezco la decisiva participación de la Dra. Rubicelia Vargas en mi formación. Los frutos de este trabajo de tesis no hubieran sido posibles sin los comentarios y el invaluable apoyo de los profesores del Área de Físicoquímica Teórica: Dr. Andrés Cedillo, Dr. Marcelo Galván, Dr. José Luis Gazquez y Dr. Joel Ireta. Además, del apoyo del Ing. Juan Carlos Rosas, a cargo del Laboratorio de Supercomputo, y a sus colaboradores.

Muchos de los datos presentados e ideas son producto de la discusiones con el grupo de trabajo del Dr. Ignacio Gonzalez, en especial con el Dr. Carlos Frontana.

Agradezco con afecto, por los comentarios (y criticas), a mis compañeros de área: Alejandra, Nelly, Mirna, Zeferino, Felipe, Alejandro, Juan, Mariano, Cicerón, Jorge Alberto y Guillermo.

Quisiera expresar mi reconocimiento a los doctores que de alguna manera participaron directamente ó impartíendome algún curso en mis estudios de posgrado: Fernando Rojas, Pratim K. Chatarraj, Robert J. Harrison, Miguel Fuentes C., Bobby G. Sumpter, Jeffrey Nichols y Frank Forstmann.

Finalmente agradezco a mi familia por su amor y apoyo incondicional. Y agradezco a Ma. Magdalena por todo su apoyo, cariño y compañía desde el inicio de mi Doctorado.

La mayor parte de mi formación fue apoyada económicamente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y por los recursos materiales y financieros aportados UAM.



## Capítulo 1

---

# Introducción

---

En la química teórica, para poder simular a cualquier especie química es deseable considerar las condiciones en las que se encontraría en la naturaleza. Generalmente al calcular la estructura electrónica de una molécula, esta se considera en fase gas y en una posición fija en el vacío. Esta aproximación es buena si lo que se quiere es obtener una estimación del comportamiento de la molécula en la fase gas a baja temperatura y presión. Sin embargo, en la naturaleza la mayoría de las sustancias se encuentran inmersas en entornos con los cuales el sistema interactúa, sin que necesariamente ocurra transferencia de carga entre el sistema y el entorno, pero que sí se modifican significativamente las propiedades de las especies involucradas. Entre las propiedades que podrían verse alteradas por considerar las interacciones con el entorno se pueden señalar las siguientes: cambios conformacionales, energías de formación, energías de excitación, distribución de la densidad de carga, reactividad química, etc. Cada propiedad es afectada dependiendo de las características de las interacciones con el entorno. La clasificación de estas interacciones dependerá de la naturaleza y la magnitud de cada uno de los efectos que contribuyan a estabilizar al sistema.[1] Sobre la naturaleza de las interacciones no covalentes que pueden sufrir las moléculas, se distinguen principalmente los efectos electrostáticos de los efectos de dispersión. En especial, sobresalen las interacciones conocidas como puente de hidrógeno.

La descripción de los enlaces tipo puente de hidrógeno son de interés en la química por su relevancia

y su complejidad.[2] Por otra parte los puentes de hidrógeno cobran importancia en aplicaciones tecnológicas y en sistemas biológicos. Ya que influyen en la estructura y actividad de los compuestos en los que están presentes. Por ejemplo, los puentes de hidrógenos son los principales responsables de establecer la estructura de proteínas y de cadenas de bases del código genético. El puente de hidrógeno se caracteriza por la interacción de un átomo  $B$  donador de electrones (base de Lewis), que actúa como aceptor del puente de hidrógeno, frente a un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente con un átomo  $A$ , que actúa como donador de puente de hidrógeno. La interacción entre el átomo de hidrógeno y el átomo  $B$  se da en una región rica en electrones. La evidencia experimental muestra que en una interacción de puente de hidrógeno  $A - H \cdots B$  posee la suma de las distancias  $A \cdots B$  más corta que la suma de sus radios de van der Waals, [3] un alargamiento del enlace  $A - H$  y un corrimiento al azul en espectros infrarrojo.

Por otra parte, el número y tipo de interacciones que puede tener el soluto con el solvente depende sustancialmente de sus las características en su distribución electrónica y de la disposición espacial de sus átomos. Por ejemplo, si el soluto es una especie iónica, las interacciones serán de mayor fuerza con solventes polares, el soluto y solvente modificarán su geometría y densidades electrónicas de tal manera, que al llegar al equilibrio, al soluto lo rodeará el solvente en las regiones expuestas con más carga, disminuyendo el momento dipolar.

En particular, es de nuestro interés el estudio de especies cargadas, principalmente aniónicas, ya que su descripción es un reto para la química teórica ya que juegan un papel relevante en muchos fenómenos, principalmente en sistemas biológicos. El reto radica en la escasez de datos experimentales en fase gas con los cuales se puedan hacer comparaciones, además que computacionalmente no es simple obtener en los aniones una densidad electrónica correcta.

Experimentalmente hay evidencia de que casi todos los átomos pueden ser estables como aniones (excepto  $N$ ,  $Be$  y  $Mg$ ). Generalmente los aniones se encuentran en fase condensada y líquida, formando complejos con moléculas neutras o con sus contraiones (especies con carga positiva). En moléculas, sólo se conocen dos casos que en fase condensada no pueden retener un electrón de más,  $N_2^-$  y  $CO^-$ . [4]

En los últimos años ha surgido el interés en los aniones con múltiples cargas (MCA, por sus siglas en inglés). [5] Estos compuestos se encuentran en la naturaleza en sistemas biológicos y en cristales. [6, 7] Su estudio permite comprender su papel en procesos catalíticos y de transferencia

de carga. Una de las características de los MCA es su alta energía e inestabilidad, esto se debe a la gran repulsión coulombica que presentan.[8] Aunque no se ha observado a ningún átomo en forma de dianión en ninguna fase, en sistemas moleculares existen varios ejemplos ( $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $C_{60}^{2-}$ , etc.).[9] En fase gas, se ha observado que los dianiones se degradan facilmente emitiendo electrones de forma espontanea ó mediante la formación de fragmentos, esto debido ya sea por una explosión coulombica ó por un decaimiento termodinámico, [10] por lo que el tiempo de vida de los dianiones en fase gas es muy corto. [11, 12] Por otra parte, es relativamente sencillo predecir su estabilidad evaluando su potencial de ionización vertical. [13] La estabilidad de las especies MCA depende de su tamaño y de la capacidad electronegativa de sus átomos. Una alternativa para estudiar estas moléculas es solvatándolas con algunas moléculas neutras (microsolvatación). [14] En estas especies, el solvente les proporciona estabilidad para su correcta descripción, además de que interactuando con otros sistemas es la forma más común de encontrarlas en la naturaleza, formando claramente nanocúmulos. [15, 16] Dos ejemplos interesantes son el dianión del oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ) [17, 18] y el dianión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), [19, 20] ambos sistemas se han estudiado tanto de forma experimental como teórica, y se ha encontrado que alcanzan su estabilidad al ser rodeadas con un mínimo de 3 moléculas de agua. En sistemas más grandes, como el succinato ( $O_2C(CH_2)_3CO_2^{2-}$ ), es suficiente una molécula de agua para estabilizar al sistema. [21, 22]

La interacción de las especies negativamente cargadas con moléculas donadoras de  $H$  forman puentes de hidrógeno iónicos ( $A-H \cdots B^-$ ). [23] Estos puentes tienen algunas características distintas a los puentes de hidrógeno convencionales, poseen energías de enlace más altas, en algunos casos de un tercio de un enlace covalente; además presentan pozos planos en energías potenciales en las coordenadas de los aductos. [24] Además es común la formación de ciclos en las interacciones entre las demás moléculas con las que interactúa. [25] Es importante aclarar que no es evidente que una especie doblemente cargada retire protones de las otras moléculas, ya que la acidez y algunas reacciones de transferencia de protón en fase gas pueden ser muy distintas que en solución. [26] Las primeras moléculas de solvente son las principales responsables de las estabilidad de las especies aniónicas, por lo que su orientación y tipo de interacciones son determinantes para controlar la degradación. [27]

En la formación de cúmulos de moléculas neutras y especies cargadas es importante considerar el hecho que no necesariamente el soluto se encuentra dentro de la matriz del solvente. Por ejemplo, se

ha obtenido mediante métodos teóricos que los átomos  $I^-$  [28, 29] y  $Cl^-$  [30, 31] prefieren situarse en la superficie del cúmulo. Sin embargo, se ha observado regularmente que los sistemas orgánicos con carga son rodeadas totalmente por las moléculas del solvente.

La solvatación es un proceso complejo donde participan distintos subprocesos que aportan una fracción de energía al cambio total de su energía libre. [32, 33] Algunas de las posibles aportaciones a la energía total del proceso de solvatación provienen del acomodo de las moléculas de solvente para recibir al soluto, orientaciones dipolares, energías isotrópicas de interacción electrostática y de dispersión, y energías de interacción anisotrópicas, por ej. puentes de hidrógeno. [34, 35, 36, 37] Algunas de estas etapas aún son complicadas para describirlas con métodos de estructura electrónica, para ello se ha recurrido de a la dinámica molecular y termodinámica. Estas teorías están circunscritas en la química teórica pero no son abordadas en este trabajo de investigación. Experimentalmente la energía de solvatación está definida como el cambio en la energía libre de Gibbs cuando un ión o molécula es transferida del gas a un solvente. Donde el solvente se encuentra en un número mayor que el soluto.

El objetivo general del presente trabajo es el estudio de las interacciones débiles entre moléculas cargadas y solventes polares, en particular en dianiones como el carbonato y la *p*-benzoquinona, y el anión bicarbonato. Además, se propuso estudiar la estructura y reactividad de especies quinoides que son estables como especies cargadas, dada su capacidad para recibir y donar carga. Para cumplir con estos objetivos se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad, haciendo un análisis en el comportamiento del potencial de intercambio y correlación al ser corregido por la autointeracción y por aumentar la contribución del intercambio de Hartree-Fock en funcionales híbridos.

## 1.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

El objetivo esencial en la química cuántica es describir la interacción entre electrones, electrones y núcleos y los núcleos con núcleos. Por lo que el número de los objetos de distinta naturaleza a estudiar es relativamente pequeño. Sin embargo, aún no existen, de forma analítica, las ecuaciones que permitan dar solución al problema de más de dos cuerpos. Una aproximación a la solución del problema de la interacción de muchos cuerpos se hace considerando al sistema independiente del

tiempo y sin incluir efectos relativistas, para plantear un problema de valores propios descrito por la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

donde  $\hat{H}$  representa a un operador Hamiltoniano, que contiene información particular del sistema a tratar,  $\Psi$  es una función de onda y  $E$  la energía del sistema. Así mismo, el operador  $\hat{H}$  es separable en operadores de energía cinética  $\hat{T}$  y potencial  $\hat{V}$ ,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (1.2)$$

Para un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones, en ausencia de campos magnéticos y eléctricos, es factible considerar que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que los núcleos, debido a su diferencia en masa, de manera que los núcleos se mantienen estáticos (aproximación *Born-Oppenheimer*), y aislando la interacción que existe entre ellos, finalmente se puede definir un Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (1.3)$$

De esta última ecuación, el valor propio del Hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}_{ele}$ , provee la contribución electrónica a la energía  $E_{ele}$ . Este Hamiltoniano electrónico está compuesto por la energía cinética de los electrones  $\hat{T}$ , el potencial entre núcleos y electrones  $\hat{V}_{ne}$  y el potencial de la interacción entre electrones  $\hat{V}_{ee}$ . Así, la energía total es la suma de  $E_{ele}$  más la contribución energética del potencial electrostático (repulsivo) de los núcleos ( $E_{nuc}$ ),  $E_{tot} = E_{nuc} + E_{ele}$ . Se han realizado diversas aproximaciones para resolver el problema  $\hat{H}_{ele}\Psi = E_{ele}\Psi$ , entre las que podemos mencionar a los métodos *ab initio*. Entre estos métodos se encuentra el de Hartree-Fock (HF) donde la función de onda antisimétrica es representada como un determinante de Slater. Para determinar correctamente interacciones débiles es necesario incluir la correlación electrónica, que en el método HF no es incluida. Para considerar la contribución energética de la correlación se han realizado propuestas más elaboradas, que se pueden dividir en métodos de función de onda (post-Hartree-Fock) y métodos de densidad electrónica. Aunque la mayoría de los métodos post-Hartree-Fock poseen una precisión superior a los métodos de densidad electrónica, también tienen un costo computacional mayor, lo que hace su uso prohibitivo a partir de sistemas de tamaño mediano. En los últimos años la Teoría de

Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [38, 39] en el esquema de Kohn-Sham (KS) [40] ha ayudado a resolver una gran cantidad de problemas de interés químico y físico, esto se debe principalmente a que su formulación es en principio exacta, tomado en cuenta la correlación electrónica. La DFT-KS requiere menor costo computacional que otros métodos que proporcionan resultados con una precisión similar. De hecho, actualmente la DFT es el método más usado para el estudio de la estructura electrónica en distintos campos de la ciencia.

### 1.1.1. Potencial de Intercambio y Correlación

En términos generales, en la DFT se propone utilizar la densidad electrónica como variable fundamental para describir la estructura electrónica del sistema. En la DFT-KS se construye la densidad electrónica a través de la suma del módulo cuadrado de  $N_{occ}$  funciones orbitales,

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} \sum_s |\psi_i(\vec{x})|^2, \quad (1.4)$$

donde los elementos de la suma se conocen como los *orbitales de Kohn-Sham*. Así, tomando la densidad como variable y utilizando el primer teorema de Hohenberg-Kohn [39] es posible construir un funcional de la densidad que proporcione la energía del sistema

$$E[\rho(\vec{r})]_{KS} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (1.5)$$

donde  $T_s[\rho]$  es el funcional de energía cinética de partículas no interactuantes,  $J[\rho]$  es el funcional de la interacción coulombica;  $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$  es el funcional de intercambio y correlación en las ecuaciones de KS, correspondiente a las diferencias entre las energías cinética  $T$  y de interacción electrónica  $V_{ee}$  exactas para el estado basal y los funcionales  $T_s$  y  $J[\rho]$ ; finalmente el término  $V_{ne}[\rho]$  que refiere a la energía proveniente del funcional del potencial de la interacción núcleo-electrón.

Utilizando el método variacional y restringiendo que los orbitales de Kohn-Sham sean normalizados,  $\int d\vec{r} |\varphi_i(\vec{r})| = 1$ , es posible obtener un conjunto de ecuaciones monoeléctricas de valores

propios

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} - \sum_A^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right] \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \\ & \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Donde  $V_{eff}$  es conocido como un potencial efectivo, y empleando como funciones propias los orbitales  $\varphi_i$ , provenientes de los espín-orbitales  $\psi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r})\sigma(\vec{s})$ , y los valores propios  $\varepsilon_i$  son las energías de cada orbital. El problema se reduce a buscar los orbitales que minimicen la energía  $E_{ele}$  a través de un procedimiento variacional fundamentado en el segundo teorema de Hohenberg-Kohn. [39] El potencial de intercambio y correlación,  $V_{xc}$ , proviene de la primer derivada funcional de  $E_{xc}$ ,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (1.7)$$

Esta forma aproximada de resolver el problema de valores propios tiene ventajas desde el punto de vista computacional, ya que la implementación para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con conjuntos de base localizadas aprovecha algunos de los esfuerzos realizados con anterioridad en códigos de autoconsistencia que realizan cálculos monodeterminantales.

El mayor problema en la aplicación de DFT-KS radica en que se desconoce el funcional de intercambio y correlación construido en términos de la densidad electrónica. Para aproximar el funcional  $E_{xc}$  se han propuesto varios funcionales que se pueden clasificar en tres grandes grupos: \* 1) aproxima-

---

\* En los últimos años ha decrecido el número de investigaciones que involucran el desarrollo de nuevos funcionales. Sin embargo, en este campo aún no se ha dicho la última palabra. Se han propuesto nuevos funcionales de la densidad los cuales se pueden catalogar de tercera generación llamados meta-GGA que dependen explícitamente en la energía orbital, incluso se han propuesto de cuarta generación hiper-GGA, los cuales tienen dependencia en el intercambio exacto de HF. Una propuesta para obtener la  $E_{xc}$  a través del kernel de respuesta lineal, [41, 42]

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2 \lim_{\tau \rightarrow 0} \sum_q \left( \frac{\xi_q(\vec{r})\xi_q(\vec{r}')}{\omega - \omega_q + i\tau} - \frac{\xi_q(\vec{r}')\xi_q(\vec{r})}{\omega + \omega_q - i\tau} \right),$$

donde  $\omega_q = \varepsilon_a - \varepsilon_i$  es una frecuencia requerida para la promoción de un electrón de un orbital ocupado,  $i$ , a uno virtual,  $a$ . Y  $\xi_q(\vec{r}) = \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_a(\vec{r})$  es el producto entre orbitales. La expresión para obtener la energía de intercambio y correlación resulta como :

$$E_{xc}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \times \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \left( \chi_{KS}[\rho_0](\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \rho_0(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') \right).$$

ción de la densidad local (LDA), 2) aproximación de gradientes generalizados (GGA) y 3) funcionales híbridos. [43] Los funcionales LDA, basados en el modelo del gas de electrones, representan la estructura electrónica de átomos en su estado basal como un gas uniforme y sin perturbaciones externas. El método LDA es una buena aproximación para obtener geometrías en cálculos moleculares, frecuencias de modos normales de vibración y en general para obtener una descripción cualitativa de energías de enlace. Sin embargo, el método LDA no describe lo suficientemente bien a la densidad, en particular cuando ésta presenta cambios sobre enlaces covalentes y frente a interacciones débiles. Generalmente sobrestima energías enlazantes lo que resulta en distancias de enlace más cortas en geometrías en equilibrio. La familia de funcionales GGA, proporciona mejores resultados que LDA en moléculas aisladas y cúmulos sencillos de moléculas, ya que en su representación los funcionales GGA incluyen términos de gradientes de la densidad, la inclusión de estos términos favorecen el estudio de interacciones débiles. La tercer familia, los funcionales híbridos, pueden tomar parte de los métodos LDA y GGA, y se combinan con una fracción del intercambio de HF,  $E_x^{HF}$ , [44] que contribuye disminuyendo la energía total y en ciertos casos favoreciendo a que los orbitales ocupados mas ligados. [45] Para reproducir determinadas propiedades de un conjunto de moléculas se parametriza la fracción de  $E_x^{HF}$  que se adiciona al funcional híbrido de intercambio y correlación. Aunque existe un gran número de funcionales híbridos, el funcional B3LYP [46] destaca por la calidad en la transferibilidad en la predicción de geometrías y energías de atomización en sistemas orgánicos. Este funcional depende de 3 parámetros ( $a, b$  y  $c$ ) que ponderan las contribuciones del funcionales de intercambio ( $E_x$ ) y de correlación ( $E_c$ ),  $E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA}$ . Los parámetros fueron ajustados para poder reproducir propiedades como energías de atomización, de ionización, etc. El funcional B3LYP es el más usado en cálculos de moléculas orgánicas, principalmente a que difiere en  $\pm 2kcal/mol$  al ser comparado con la base de datos G2. \*\*

La autointeracción proviene de evaluar la interacción coulombica de un electrón con él mismo  $J[|\varphi_i|^2] \neq 0$ , este término es cancelado de forma exacta por el intercambio  $K[|\varphi_i|^2]$ , en las ecuaciones

---

\*\*La base de datos G2 está elaborada con resultados de cálculos realizados sistemáticamente para reproducir con precisión datos termoquímicos, con un error de  $\pm 1kcal/mol$ . Actualmente existen varias bases de datos con un mayor número de especies químicas representativas estudiadas con métodos *ab initio* de alta calidad.[47] De hecho, geometrías B3LYP son utilizadas para bases de datos termoquímicos como la Weizmann-1.[48]

de HF, es decir  $J[|\varphi_i|^2] - K[|\varphi_i|^2] = 0$ . Por lo que en las ecuaciones de DFT-KS el funcional coulombico se evalúa de forma espuria la autointeracción de un sólo electrón y no es cancelado correctamente por aproximaciones de  $E_{xc}[|\varphi_i|^2]$  más usadas para representar la energía de interacción electrónica exacta

$$V_{ee}[|\varphi_i|^2] = 0. \quad (1.8)$$

Este es uno de los puntos donde falla el empleo de los funcionales de intercambio y correlación propuestos, ya que al cancelar incorrectamente la autointeracción, el potencial  $V_{xc}$  presenta un comportamiento asintótico erróneo que en principio debería tener la forma

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = -\frac{1}{|\vec{r}|} + EI + \varepsilon_{max}, \quad (1.9)$$

donde  $EI$  es la energía de la primera ionización y  $\varepsilon_{max}$  la energía del orbital ocupado con más alta energía. El comportamiento erróneo de  $V_{xc}$  a distancias lejanas a los núcleos lleva a no obtener buenos resultados para la descripción de interacciones débiles, estructura electrónica de aniones, afinidades electrónicas, polarizabilidades, entre otras propiedades. [49] Los funcionales híbridos, que toman en cuenta una fracción del intercambio de HF, tienen como consecuencia mejorar el comportamiento asintótico, aunque esto no es del todo satisfactorio.

Existen varios métodos para evaluar la corrección a la autointeracción (SIC, por sus siglas en inglés). Perdew y Zunger, [50, 51] han propuesto un método que aproxima la solución a este problema de forma satisfactoria, sin embargo, este método no es sencillo de implementar en códigos que emplean funciones de bases localizadas debido a que presentan ecuaciones diferenciales complicadas de resolver y que sólo se ha implementado en esquemas perturbativos y de espacio recíproco. Por otro lado, se ha hecho ha propuesto evaluar el SIC inspirado en la propuesta de Perdew y Zunger con la finalidad de utilizar un potencial local.[52, 51] El potencial efectivo optimizado (OEP) ha dado resultados satisfactorios para átomos y moléculas. Una versión modificada del método SIC-OEP fue propuesta por Kriger, Li e Iafate. [53, 54, 55] A grandes rasgos, el método SIC-OEP se basa en obtener un potencial local de intercambio y correlación optimizado que contenga la información de  $N_{occ}$  orbitales ocupados, de manera que el problema se resuelve iterativamente.

La correcta descripción del comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación afecta en primera instancia a los orbitales en su comportamiento y en su energía, y en consecuencia

modifica directamente a la densidad electrónica. Contrariamente a los orbitales de HF, los orbitales de KS no poseen un significado físico. En el método de HF las energías del orbital ocupado de mayor energía, *HOMO*, y el orbital desocupado de más baja energía, *LUMO*, sí están relacionados con el negativo de la primera energía de ionización (*EI*) y con la energía de afinidad electrónica (*EA*), respectivamente, descrito en el teorema de Koopmans. [56] En este sentido, en DFT-KS se ha probado que sólo tiene relación la energía del orbital ocupado de mayor energía,  $\varepsilon_H$ , con el negativo de la primera energía de ionización. [57] Esto cobra importancia ya que se sabe que el decaimiento de la densidad electrónica está controlado por la primera energía de ionización por medio de la expresión:  $\exp[-2\sqrt{2EI}|\vec{r}|]$ , [58, 59, 60] para distancias de  $|\vec{r}|$  grandes respecto a los núcleos. En el caso de HF la densidad decae como  $\rho_{HF} \sim \exp[-2\sqrt{-2\varepsilon_H}|\vec{r}|]$ , en virtud del teorema de Koopmans ( $-\varepsilon_H = EI$ ). Así la energía del *HOMO* determina la forma del comportamiento correcto de la densidad al alejarse de los núcleos. De manera que es indispensable describir correctamente el comportamiento de los orbitales.

En la literatura se pueden encontrar algunos resultados en átomos y en moléculas con cálculos KS considerando el SIC, [61] donde se mencionan algunos efectos como los siguientes: 1) las energías orbitales son de menor energía con respecto a funcionales tradicionales, 2) la energía del orbital *HOMO* del SIC se acerca más a la energía *HOMO* proveniente de HF, 3) la energía del orbital *LUMO* sufre tal cambio que puede pasar de un estado no ligado a uno ligado, 4) la contribución de la autointeracción afecta en mayor medida a orbitales internos que a los externos. Además, se pueden encontrar trabajos donde se estudia el efecto del LDA-SIC-OEP sobre el potencial  $V_{xc}$  cambiando el número  $N_{occ}$  de orbitales ocupados a considerar y la relación que tiene sobre las energías orbitales. [62] Algunas conclusiones de estos estudios comentan que con sólo tomar el *HOMO* ó algunos cuantos estados ocupados de más alta energía en el método SIC-OEP se puede obtener un comportamiento asintótico correcto del  $V_{xc}$ . Esto permite obtener un *HOMO* muy similar al caso cuando se consideran todos los orbitales para el SIC-OEP, por otra parte se ha observado que los cambios de energía más significativos los sufren los orbitales externos. [63, 64] Adicionalmente se puede encontrar una relación lineal entre cálculos LDA y LDA-SIC-OEP en energías orbitales.

### 1.1.2. Conjuntos de Base

En el caso de DFT-KS ya se ha mencionado que la densidad se modela como la suma de la densidad de orbitales de  $N_{occ}$  orbitales. En el método KS la energía de cada orbital se plantea como un problema monoeléctrico, ec. 1.6. Utilizando un esquema variacional se buscan los orbitales ( $\varphi_i$ ) que minimicen la energía del sistema. En la química computacional es común el uso de funciones localizadas en los núcleos. Estas son modeladas como una combinación finita de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés),  $\varphi_i = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \psi_{\nu}$ . El número y tipo de orbitales o funciones electrónicas  $k$  en el LCAO se conoce como el conjunto de base. Dado un conjunto de base se buscan los mejores coeficientes  $c_{\nu i}$  que minimicen a la energía del sistema, que cumplan  $\partial E / \partial c_{\nu i} = 0$  con la restricción de mantener las  $\varphi_i$  normalizadas. Así, el problema de la búsqueda de estos coeficientes es del tamaño del conjunto de base a utilizar. La densidad electrónica debe cumplir con propiedades como: 1) no existir la derivada sobre los núcleos, propiedad de *cúspide*, y 2) decaer suavemente al alejarse de los núcleos. Para satisfacer aproximadamente las propiedades de la densidad es necesario el uso de un gran número de funciones gaussianas.

Para los fines de la química teórica, este esquema tiene ventajas sobre otras aproximaciones, ya que principalmente los electrones se localizan alrededor de los núcleos. Esta propuesta facilita el estudio de la transferencia de carga entre núcleos y el uso de descriptores de reactividad. Es decir, el uso de orbitales localizados recupera mucha de la información química del sistema a estudiar. Los conjuntos de base localizados usualmente se componen en términos de funciones gaussianas,  $g_s = x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2)$ , [65, 66] y en funciones tipo hidrogenoides, conocidas como orbitales tipo Slater. En la práctica, en cálculos moleculares de sistemas aislados se prefiere el uso de funciones gaussianas.

Por otra parte, en el diseño de funciones de base, los exponentes  $\alpha$  de cada función gaussiana se optimizan utilizando generalmente los orbitales provenientes del estado basal de cálculos atómicos HF, [67] y en ocasiones, utilizando métodos correlacionados, como MP2. [68] Este no es un procedimiento estándar ya que el costo computacional para optimizar  $\alpha$ 's es muy alto. Una limitante en el estudio de sistemas químicos con conjuntos de base es la transferibilidad es decir, lo que funciona en un átomo aislado no necesariamente lo hará para una molécula, y podría ser un problema en la descripción de

interacciones de largo alcance. En particular, en la descripción de interacciones débiles, y en el estudio de especies cargadas negativamente es necesario incluir funciones atómicas con gran momento angular (polarizadas) y funciones difusas, para permitir a los orbitales un decaimiento asintótico más suave cuando  $|r| \rightarrow \infty$ .

La cantidad y el tipo de funciones de base se eligen como un compromiso entre precisión y conveniencia del cálculo a realizar. La elección incorrecta de un conjunto de base puede llevar a errores en la descripción de algunas interacciones *inter-* e *intra-* moleculares. El número de funciones gaussianas posee una limitante para realizar cálculos de estructura electrónica con muchos electrones, ya que para  $N$  funciones de base en la construcción de la matriz de Fock usualmente se requiere realizar alrededor  $N^4/8$  integrales bielectrónicas.

## 1.2. Índices de Reactividad

La DFT ha sido útil para encontrar de forma aproximada, vía el método de KS, la energía  $E_{ele}$  y la densidad electrónica de átomos, moléculas y sólidos. Sin embargo, sus alcances son más amplios. La DFT tiene como objetivo analizar la densidad electrónica y sus propiedades sin importar cómo es obtenida. Es decir, también es válida en el análisis de la densidad electrónica proveniente de métodos semiempíricos y post-Hartree-Fock, ya sean métodos multideterminantales o de teoría de perturbaciones.

La DFT provee un conjunto de descriptores que permiten el estudio de la reactividad y selectividad química. [69] Para esto se considera que un sistema de electrones es representable mediante el conjunto  $\{N, v(\vec{r})\}$  compuesto por  $N$  electrones y el potencial externo,  $v(\vec{r})$ . El potencial externo representa el potencial que no es generado por los electrones, es decir, el generado por los núcleos y campos externos. De manera que el cambio de primer orden de la energía del estado basal  $E = E[N, v(\vec{r})]$ , está dado por,

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.10)$$

donde el potencial químico es el cambio de la energía respecto al número de electrones

$$\mu = \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \right]_v. \quad (1.11)$$

Así mismo, es posible obtener la densidad electrónica con la derivada funcional del  $E$  respecto a  $v(\vec{r})$ ,

$$\rho(\vec{r}) = \left[ \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right]_N. \quad (1.12)$$

Ahora bien, si de forma similar a la ec. 1.10 tomamos la diferencial de primer orden del potencial químico en un sistema en equilibrio,  $\mu = \mu[N, \vec{r}] = cte.$ , tenemos

$$d\mu = \eta dN + \int f(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.13)$$

donde la variación del potencial químico  $\mu$  (o de la electronegatividad  $\chi$  a través de  $\mu = -\chi$  [38]) respecto al número de electrones con el potencial externo fijo, lleva a obtener la definición de la dureza,

$$\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_v, \quad (1.14)$$

que al relacionarla con la ec. 1.11 conduce a

$$\eta = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_v. \quad (1.15)$$

El cambio del potencial químico respecto al potencial externo con el número de electrones fijo lleva a obtener la función de Fukui

$$f(\vec{r}) = \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[ \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta N} \right]_\mu. \quad (1.16)$$

A través de estos índices se propone obtener descriptores de reactividad química. Aunque los índices mostrados no son todos los que se han establecido, los subsecuentes se obtienen con ecuaciones diferenciales de mayor orden, que poseen fundamentos análogos a los ya mostrados. Los índices de reactividad bien pueden ser globales como el potencial químico y la dureza; y locales como la densidad electrónica y la función de Fukui.

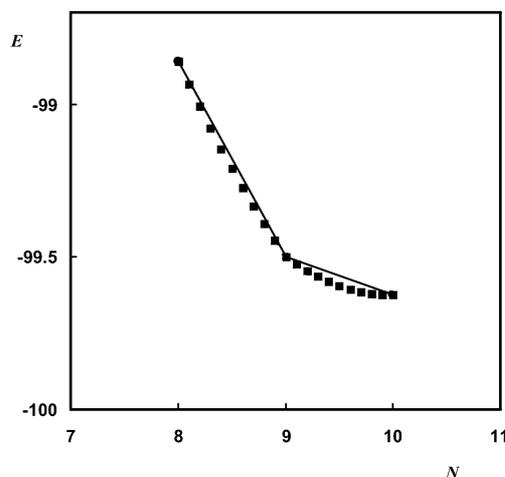
### 1.2.1. Potencias Electroceptora y Electrodonadora [70]

El principal interés en los índices de reactividad es predecir la respuesta de un sistema dando o recibiendo carga, así como conocer las regiones más susceptibles a reaccionar dada la naturaleza de

los átomos que componen y rodean estas regiones. Dado un potencial externo fijo,  $v(\vec{r})$ , la energía se puede escribir como un desarrollo en series truncado a segundo orden

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2. \quad (1.17)$$

El cambio en el número de electrones no necesariamente es un proceso discreto, sin embargo, para estudiar la reducción u oxidación de una especie química es conveniente representar cambios discretos. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de energía *versus* número de electrones para el átomo de Flúor. De esta figura, partiendo del caso neutro, la pérdida de un electrón es desfavorable y la ganancia favorable. Una aproximación a  $(\partial E / \partial N)_v$  se realiza mediante funciones interpoladoras. En la Figura 1.1 se muestra una interpolación lineal (líneas rectas) y una interpolación cuadrática (denotada por puntos).



**Figura 1.1.** Energía (u.a.) *versus* número de electrones para el átomo de flúor. La línea recta representa la trayectoria por diferencias finitas, los cuadros negros la interpolación cuadrática.

Al aproximar  $(\partial E / \partial N)_v$  por diferencias finitas, el cambio de  $E(N) \rightarrow E(N + 1)$  es la afinidad electrónica  $EA$ , y  $E(N) \rightarrow E(N - 1)$  el potencial de la primera ionización  $EI$ . Por lo que en diferencias finitas podemos aproximar a la ec. 1.11 como

$$\mu = -\frac{(EI + EA)}{2}; \quad (1.18)$$

y a la ec. 1.14 como

$$\eta = EI - EA. \quad (1.19)$$

Ambas representaciones poseen información tanto de  $EA$  como de  $EI$ . Así, la magnitud de  $EA$  está relacionada directamente con la facilidad con que el sistema acepta carga y  $EI$  se relaciona con qué tan fácil se desprende de carga negativa. El profesor Robert G. Parr *et al* [71] introdujo la electrofilia  $\omega$ , como un índice de reactividad y no un parámetro energético, que determinará qué tan dispuesto está el sistema para aceptar electrones, y su ecuación en términos de  $\mu$  y  $\eta$  se escribe como

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (1.20)$$

al sustituir las ecuaciones 1.18 y 1.19, resulta de forma aproximada que

$$\omega \approx \frac{(EI + EA)^2}{8(EI - EA)}. \quad (1.21)$$

Por otra parte, considerando cambios de la energía discretos, la dirección en que se realizan sus derivadas son importantes. En la aproximación lineal, la derivada por la derecha o por la izquierda a un punto de la gráfica 1.1 tendrá un sentido físico distinto,  $\mu^+ = (\partial E / \partial N)_v^+ = -EA$  y  $\mu^- = (\partial E / \partial N)_v^- = -EI$ . Para discernir entre estas dos derivadas, manteniendo  $v(\vec{r})$  constante para un proceso de reducción y mediante una interpolación de tres parámetros, se propone obtener el término de potencia electroaceptora

$$\omega^+ \equiv \frac{(\mu^+)^2}{2\eta} \approx \frac{(EI + 3EA)^2}{16(EI - EA)}. \quad (1.22)$$

La propuesta de distinguir entre derivadas por la derecha o izquierda está fundamentada en el mismo espíritu de las funciones de Fukui [72]  $f^+$  y  $f^-$ , para ataque electrófilos y nucleófilos respectivamente, ver ec. 1.16.

En el caso de la potencia electroaceptora local,

$$\omega^+(\vec{r}) = f^+(\vec{r})\omega^+, \quad (1.23)$$

es escrita en terminos de la función de  $f^+$  que corresponde a la función de Fukui que representa el proceso donde es aceptada carga negativa por el sistema,  $N \rightarrow N + 1$ ,

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v, N \rightarrow N + 1. \quad (1.24)$$

### 1.2.2. Funciones de Fukui que Distinguen de Cambios de Espín Electrónico

La función de Fukui, ec. 1.16, explícitamente provee información de los cambios de la densidad debido al cambio en el número de electrones, y es particularmente útil para distinguir las regiones más propensas a ceder o recibir un electrón, y posee la propiedad de estar normalizada.  $\int d\vec{r}f(\vec{r}) = 1$ . Dada la ec. 1.16 la  $f(\vec{r})$  conceptualmente mide la sensibilidad de una región del sistema para sufrir una perturbación externa. Por estas razones, la función de Fukui es de especial utilidad para el estudio de propiedades locales en moléculas.

Aunque el número de electrones del sistema puede aumentar o disminuir, podrían ocurrir cambios en la densidad por el cambio en el número de electrones de un determinado espín. Así, es posible establecer funciones de Fukui "distintas" para cada proceso que se quiere representar. Por ejemplo, se puede evaluar el cambio de electrones con espín alfa,  $N_\alpha \rightarrow N_\alpha + 1$ , manteniendo  $v(\vec{r})$  y el número de electrones con espín beta,  $N_\beta$  constantes. [73]

$$f_{\alpha\alpha}^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N_\alpha} \right)_{v, N_\beta}, \quad (1.25)$$

y otras funciones de Fukui similares con otras combinaciones de espín.

## 1.3. Densidad de Espín y Acoplamiento Hiperfino

El cambio en el número de electrones puede llevar a un cambio en la multiplicidad. Cuando se tienen sistemas donde hay una diferencia entre electrones  $\alpha$  y  $\beta$  es posible estudiar la densidad de espín,

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r}), \quad (1.26)$$

la cual proporciona información de las regiones donde un electrón con distinto espín puede localizarse. Esto es útil para contrastar con resultados experimentales donde sea posible detectar los cambios magnéticos en los núcleos.

Una herramienta útil para caracterizar sistemas químicos con electrones desapareados es a través del estudio de sus propiedades magnéticas es la resonancia de espín-electrón (ESR, electron spin resonance). La ESR es más limitada que la resonancia magnética de núcleos (NMR), ya que la

primera se puede aplicar sólo a sistemas donde existan electrones desapareados. En especial es útil para estudiar moléculas en estados triplete, radicales, y iones. Sinónimos de ESR son la resonancia electrónica paramagnética (EPR) y resonancia electrónica magnética (EMR).

Dado un campo magnético externo, la interacción de los momentos magnéticos nucleares,  $\mu_N$ , con el momento magnético de espín de los electrones desapareados,  $\mu_e$ , da como resultado cambios en la energía de los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ , de manera que sus niveles de energía se separan. Esto se conoce como acoplamiento hiperfino y que está directamente relacionado con el patrón de multipletes del espectro ESR.

Entre las principales contribuciones en el acoplamiento hiperfino está el término de contacto de Fermi que se obtiene con la función de onda evaluada en  $r = 0$  y los operadores de los momento magnéticos dipolares de los núcleos  $\vec{\mu}_N$  y de momento magnético de los electrones  $\vec{\mu}_e$  y su operador se escribe como

$$\hat{H}_c = -\frac{8\pi}{3}|\varphi(0)|^2\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_N. \quad (1.27)$$

La energía de contacto de Fermi es la parte isotrópica de este acoplamiento. Una segunda contribución al acoplamiento es la interacción de dipolos magnéticos,  $\mu_N$  y  $\mu_e$ , relacionada con  $r^3$ , aportando los términos anisotrópicos. La técnica de EPR es especialmente útil para comparar algunos resultados teóricos con experimentales en moléculas que han ganado electrones y que su estado final posee electrones desapareados.

## 1.4. Modelos de Solvente

Si bien en la actualidad el poder de cómputo permite obtener la estructura electrónica de sistemas cada vez más grandes, aún existen limitaciones en las capacidades de cálculo para simular el medio donde se encuentran inmersos. Especialmente cuando se trata con soluciones en donde se requiere determinar las propiedades del soluto y su interacción con el solvente. Si consideramos que el número de moléculas del solvente puede ser de varios miles, entonces los cálculos de estructura electrónica del soluto y todo el solvente son imprácticos. Entre las propiedades electrónicas y estructurales que se pueden ver modificadas al despreciar los efecto del medio sobre el soluto están:

- cambios en el comportamiento de los orbitales frontera,

- variaciones en las energías orbitales,
- modificaciones en la geometría de mínima energía,
- estabilidad de confórmeros,
- energía de interacción con otros sistemas y
- energías de excitación.

Para abordar el problema de la interacción del soluto con el solvente y su efecto en las propiedades electrónicas del soluto existen diversas aproximaciones para incluir el efecto de solvente en los estudios de estructura electrónica, los cuales se pueden dividir en tres grupos: métodos explícitos, métodos implícitos y métodos híbridos. Los métodos explícitos pueden requerir el cálculo de la estructura tanto del solvente como del soluto. [74] En la mayoría de los casos el método explícito es prohibitivo e impráctico, ya que el número de moléculas para describir al solvente puede ser de miles, esto se debe a que en ocasiones es insuficiente considerar solamente una primera esfera de solvatación. En los métodos continuos, [75, 76, 77] se considera al soluto embebido dentro de una cavidad rodeada por un material dieléctrico polarizable infinito. Los cálculos de este tipo son menos costosos computacionalmente pero tienen la desventaja de no predecir sitios específicos de solvatación y para obtener energías de solvatación total se requiere hacer numerosas aproximaciones sobre la naturaleza del solvente. Los métodos híbridos, pueden ser combinaciones de distintas aproximaciones como métodos de mecánica cuántica, mecánica molecular (QM/MM) y métodos continuos [78, 79, 80] y métodos con distintos niveles de teoría, [81] etc. Además del ahorro computacional, los métodos híbridos tienen las siguientes ventajas: la predicción de sitios de solvatación, mayor precisión en energías de solvatación, cambios conformacionales en la estructura del solvente por la presencia del soluto y sus efectos a largo alcance. A continuación se hace una breve revisión de los modelos continuo y discreto.

### 1.4.1. Solvente Explícito

#### Modelo de Supermolécula

El concepto de supermolécula surge a partir de que en un cálculo mecánico cuántico de un sistema conformado por dos o más moléculas (submoléculas) se determina la estructura electrónica de todo el sistema. [82] Esto implica que una función de onda antisimétrica describe a todas las moléculas constituyentes de la supermolécula. De manera que es posible evaluar la energía de interacción  $\Delta E$  si conocemos la energía de la supermolécula  $AB$  y posteriormente sustraemos la energía de las submoléculas aisladas,  $A$  y  $B$ , en su geometría de mínima energía,

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B). \quad (1.28)$$

Es posible utilizar la aproximación de supermolécula con cualquier tipo de interacción. La precisión de los cálculos está supeditada al tamaño, calidad y flexibilidad del conjunto de funciones de base y a la descripción de la correlación electrónica del nivel de teoría a utilizar. En los sistemas con enlaces más débiles que los covalentes, la correlación electrónica tiene un efecto importante.

#### Error por Superposición de la Base

En la práctica, en el esquema LCAO no es posible emplear conjuntos de base completos. Las energías de las submoléculas aisladas,  $E_A$  y  $E_B$ , se obtienen usualmente con los conjuntos de base  $\chi_A$  y  $\chi_B$ , respectivamente, y a la energía de la supermolécula  $E_{AB}$  con las funciones de los conjuntos de base de ambos sistemas,  $\chi_{AB} = \chi_A \cup \chi_B$ . Esto lleva a que las submoléculas se calculen con más funciones de base en la interacción que en los cálculos por separado, lo que implica que en el fragmento o submolécula  $A$ , aprovecha el conjunto de base de  $B$ , y viceversa. Esta complicación por el uso de conjuntos de base limitados es conocida como “error por superposición de la base” [83, 82, 84, 85, 86, 87] (BSSE, por sus siglas en inglés), y su efecto es sobrestimar la energía de interacción, debido a que si el fragmento  $A$  aprovecha las funciones de  $B$  entonces  $A$  poseerá una menor energía respecto a  $A(\chi_A)$ . En la literatura se pueden encontrar varios autores que sugieren diversos planteamientos para evitar este error. [86, 87] Algunos de ellos proponen aumentar el tamaño de la base. Sin embargo, aún en cálculos correlacionados con conjuntos de base muy grandes no

evitan por completo el BSSE; otros métodos sugieren evitar el BSSE realizando el cálculo de la supermolécula utilizando el conjunto de base de cada submolécula por separado. Este método no posee características que representen una ventaja real y no ha sido implementada en la mayoría de programas computacionales. Uno de los métodos más utilizados para evitar el BSSE es conocido como método del “contrapeso” o CP.[83, 85] Esta metodología sugiere que el BSSE se puede determinar como:

$$BSSE \cong \delta^A + \delta^B = [E_A(\chi_A) - E_A(\chi_{AB})] + [E_B(\chi_B) - E_B(\chi_{AB})], \quad (1.29)$$

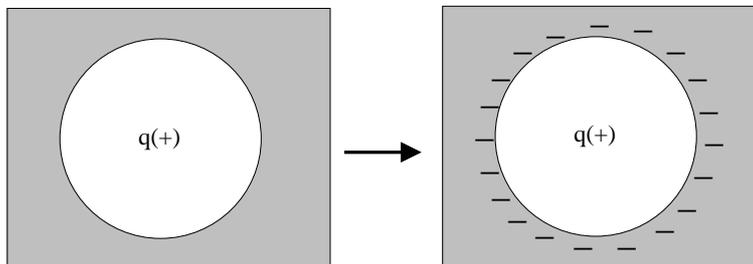
donde  $E_A(\chi_{AB})$  es la energía del fragmento  $A$  en la geometría del complejo utilizando el conjunto de base de la supermolécula, y lo mismo para  $E_B(\chi_{AB})$ . Aunque existen algunas variantes del método CP, la forma más común en la literatura y que generalmente ofrece una manera práctica de estimar el BSSE es la presentada en la ecuación 1.29 utilizando todas las funciones de base de los cálculos de  $A$  y  $B$ , también conocida como método del “contrapeso completo” (FCP, por sus siglas en inglés).[83] Finalmente la energía de interacción entre dos moléculas se puede escribir como:

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) + BSSE. \quad (1.30)$$

Es claro que al considerar al soluto y algunas moléculas explícitas del solvente el BSSE tendrá un impacto importante. Sobre este tema se hará una extensa discusión en el **Capítulo 5**.

### 1.4.2. Solvente Continuo

El modelo continuo proviene de aproximar al solvente como un ensamble donde sus propiedades y efectos se pueden tomar como un promedio descrito por una función continua,  $g_s$ . Este nuevo objeto se caracteriza por la constante dieléctrica del solvente,  $\epsilon$ , es decir un medio continuo e isotrópico. Así que el solvente se considera como un componente sin electrones ni estructura, y que por lo tanto en ningún momento puede existir transferencia de carga ni del soluto al medio y viceversa. La única forma en que responden, uno por la presencia del otro, es polarizándose, generando un campo electrostático ( $\phi_\sigma$ ) que perturba a ambos, ver Figura 1.2. A este campo generado por la respuesta se le conoce como *campo de reacción*. En este contexto el principal problema es poder conocer el campo de reacción. Este tema se aborda en el **Apéndice A**.



**Figura 1.2.** Un material dieléctrico frente a una carga reacciona polarizándose generando una carga superficial.

Con las consideraciones antes señaladas el solvente sólo actúa como un espectador físico, que no modifica el número de partícula del sistema (electrones y núcleos). Es importante señalar que si se requiere estudiar el efecto en la estructura electrónica de una molécula del solvente debido a la presencia del soluto en la solución, es necesario representarla explícitamente.

Aunque existen diversas aproximaciones para modelar al solvente continuo, se discutirá la aproximación de la Carga Imagen en la propuesta del Prof. A. Klamt mejor conocida como COSMO (Conductor like Screening Model), [88] que es un método fácil de implementar y que se ha parametrizado para describir lo mejor posible energías de solvatación y ha mostrado buenos resultados en la solvatación de especies cargadas.

### Método de Solvatación COSMO

El método COSMO obtiene la carga superficial de la cavidad tratando al medio inicialmente como un conductor. Para ello se toma al potencial electrostático total en el Hamiltoniano como:

$$\begin{aligned}\Phi_{total}(\vec{r}) &= \int \frac{\rho_{ele}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \int_C \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \\ &= \phi_s(\vec{r}) + \phi_{\sigma}(\vec{r})\end{aligned}\quad (1.31)$$

donde los primeros dos términos corresponden al potencial generado por el soluto ( $\phi_s$ ) y el tercer término a la carga en el solvente ( $\phi_{\sigma}$ ),  $C$  es el área superficial de la cavidad. Si evaluamos en un punto  $\vec{r}$  sobre la superficie de la cavidad y considerando al exterior como un conductor (constante dieléctrica  $\varepsilon = \infty$ ), resulta que:  $\Phi_{total}(\vec{r}) = 0$ . La superficie  $C$  se divide en  $M$  partes, formando un conjunto  $\{\lambda\}$  elementos que poseen un área  $S_{\lambda}$  y carga total aproximadamente a  $q_{\lambda}$ , la carga se

considera centrada en cada uno de ellos en el punto  $\vec{t}_\lambda$ . De manera que  $\sigma(\vec{r})$  se discretiza. Con estas aproximaciones, se construye una matriz  $\mathbf{A}$ , de dimensión  $M \times M$ , que describe las interacciones entre fragmentos los elementos de esta matriz se escriben como

$$\begin{aligned} A_{\mu,\nu} &\approx \frac{1}{|\vec{t}_\mu - \vec{t}_\nu|}, \mu \neq \nu \\ A_{\mu,\mu} &= 1,07 \sqrt{\frac{4\pi}{S_\mu}}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Una matriz  $\mathbf{B}$  de dimensión  $M \times N$  que posee la información del potencial generado por los  $N$  núcleos del sistema, cuyos componentes están dados por

$$B_{v,l} \approx \frac{1}{t_v - R_l}, \quad (1.33)$$

y una matriz columna  $\mathbf{c}$  de dimensión  $M \times 1$ , con el potencial generado por la densidad electrónica en la superficie de la cavidad, donde cada valor de este vector se escribe como

$$c_v \approx \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{t}_v|} d\vec{r} \quad (1.34)$$

El conjunto de las cargas  $\{q_\lambda\}$  se obtiene con un sistema de  $M$  ecuaciones mediante una simple inversión de la matriz  $\mathbf{A}$ .

De esta manera se obtiene la distribución de carga en la superficie de la cavidad de forma discreta de la siguiente forma:

$$\vec{q}^0 = -\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{B}\vec{Z} + \mathbf{c}) \quad (1.35)$$

donde  $\vec{Z}$  son las cargas nucleares y  $\vec{q}^0$  corresponde a las cargas correspondientes a un material conductor frente a una densidad de carga. De manera, que para obtener las cargas de un dieléctrico continuo polarizable este conjunto se multiplica por un factor empírico,

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1/2}, \quad (1.36)$$

que depende de la constante dieléctrica del solvente ( $\varepsilon$ ), para obtener  $\vec{q} = f(\varepsilon)\vec{q}^0$ . Los resultados obtenidos por COSMO son comparables con otros métodos de solvatación implícita (cómo PCM,

entre otros). COSMO no posee el formalismo de otras metodologías mucho más elaboradas (ver las revisiones de la literatura en las referencias [75] y [76]). COSMO representa una buena alternativa para estudios de solvatación de especies cargadas. [89] En general el desbordamiento de carga, que ocurre al no confinar correctamente la densidad electrónica dentro de la cavidad, es una de las razones por las cuales el método continuo posee una gran incertidumbre. Existen algoritmos para disminuir este efecto. [90, 91, 92] Sin embargo, COSMO posee la propiedad de no sufrir dramáticamente del desbordamiento de carga. COSMO ofrece la ventaja de ser implementado en algoritmos computacionales en paralelo con un buen escalamiento tamaño del sistema *vs* número de procesadores,  $O(M^3)$ .



## Capítulo 2

---

# Contribución del Intercambio de Hartree-Fock

---

### 2.1. Funcionales Híbridos LDA y GGA

En la descripción de interacciones intra- e inter-moleculares es importante la correlación electrónica. [84, 93] La inclusión de este término permite el estudio correcto de interacciones que no son puramente dipolares. El empleo de la DFT-KS permite estudiar la estructura electrónica de un sistema incluyendo la correlación electrónica pero con menor costo computacional respecto a otros métodos basados en la función de onda. En la búsqueda de una correcta descripción de un sistema con carga neta negativa a través de un esquema de campos efectivos de una partícula o de un cuerpo, como lo es el método de KS, se tiene la posibilidad de obtener orbitales ocupados con energía positiva. Por otra parte, las funciones orbitales no son observables y provienen de los métodos para describir ya sea la densidad o la función de onda del sistema. Sin embargo, las densidades orbitales claramente contienen información de las regiones donde un electrón se localizaría con mayor probabilidad. Independientemente del significado físico de los orbitales, en un planteamiento general, la energía del orbital ocupado de mayor energía,  $\varepsilon_{HOMO}$ , determinará el comportamiento a largo alcance de todos

los orbitales  $\varphi_{HOMO}$  (ver discusión en la página 10):

$$\varphi_{HOMO} \sim \exp[-2\sqrt{-2\varepsilon_{HOMO}}|\vec{r}|], \quad (2.1)$$

Así, un correcto decaimiento asintótico de los orbitales permitirá obtener integrales sobre la densidad electrónica no divergentes. En el mismo contexto, los orbitales frontera aportan información de la reactividad del sistema. De manera que si un orbital ocupado posee energía negativa, indica que este se encuentra ligado al sistema.

La deficiencia en la descripción de los orbitales ocupados de mayor energía se puede deber a diversas fuentes como lo son: la inestabilidad del sistema en fase gas, el tamaño y tipo de las funciones de base y el incorrecto comportamiento asintótico del potencial de Kohn-Sham debido a no cancelar correctamente la autointeracción. Para cada una de estas fuentes que imposibilitan la correcta descripción de la distribución de electrones se proponen metodologías que permitan subsanar las deficiencias del método. En el caso de inestabilidad de un anión en fase gas, el problema se puede resolver a través de un modelo de solvatación que establezca la densidad electrónica del soluto. Por otra parte, cuando el error proviene por el empleo del conjunto de funciones de base, es necesario elegir conjuntos que contengan funciones polarizadas y en muchos casos funciones difusas.[94]

El problema que representa el incorrecto comportamiento del potencial de KS es un tema activo en el diseño de funcionales de intercambio y correlación. Actualmente el empleo de funcionales híbridos es extendido, es decir funcionales que son la combinación de funcionales convencionales de intercambio y correlación con el término de intercambio de Hartree-Fock.[95]

Si bien los funcionales híbridos no poseen explícitamente el mismo sentido físico que los funcionales puros, LDA y GGA, Levy y Görling [96] han argumentado la validez de hacer combinaciones entre funcionales puros y el intercambio proveniente del método Hartree-Fock (HF).[44] Los funcionales híbridos se caracterizan por obtener geometrías y de energías con precisión comparable a métodos más costosos. Por ejemplo, en energías de enlace, los valores pueden llegar a ser cercanos a los proporcionados por teoría de perturbaciones a segundo orden de Møller-Plesset. [95]

En general, los funcionales híbridos pueden estar elaborados a partir de la suma ponderada de funcionales GGA, LDA y el intercambio exacto de HF,  $E_x^{HF}$ . Los valores con los que se ponderan provienen de aproximar la ruta de la conexión adiabática [97] o de parámetros obtenidos con datos

experimentales [46] como son las energías de ionización, afinidad electrónica, energía de asociación protónica y energías de atomización. Se a observado que se pueden obtener valores consistentes para otros sistemas similares.

El potencial generado por el funcional  $E_x^{HF}$  proporciona una disminución de la energía del sistema cancelando algunos efectos que no permiten la correcta descripción del potencial de intercambio y correlación. Este efecto puede lograr que orbitales que no eran ligados por el potencial de KS ahora posean una energía negativa. En este capítulo, en forma general, se estudia la contribución del intercambio de HF en un funcionales híbridos. Los funcionales híbridos estudiados están compuestos utilizando la combinación de funcionales LDA y GGA, de acuerdo a la conexión adiabática. El funcional propuesto se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{xc} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA-GGA} + E_c, \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que mide la contribución del intercambio de HF. Para el caso LDA no se utilizó únicamente el intercambio de Slater y sin correlación. Para el caso GGA se empleo el intercambio de Becke [98] con y sin correlación de LYP. [99] Además se estudia la contribución del error por autointeracción en la forma y en la energía de orbitales atómicos y moleculares.

Se estudiaron los cambios en la energía de los orbitales frontera, *HOMO* y *LUMO*, proveniente de los siguientes tres funcionales híbridos:

- a.  $E_X^{LDA-Hib.}[\rho] = \alpha E_X^{HF}[\rho] + (1 - \alpha) E_X^{Slater}[\rho]$ .
- b.  $E_X^{GGA-Hib.}[\rho] = \alpha E_X^{HF}[\rho] + (1 - \alpha) E_X^{Becke88}[\rho]$ .
- c.  $E_{XC}^{GGA-Hib.}[\rho] = \alpha E_X^{HF}[\rho] + (1 - \alpha) E_X^{Becke88}[\rho] + E_C^{LYP}[\rho]$ .

Con estos tres funcionales se genera el potencial total de KS, en el caso de a) y b) no incluyen la contribución a la correlación electrónica.

### Energía Total y de los Orbitales Frontera del *HCOOH*

Se estudiaron las energías totales y de los orbitales frontera de un carbóxido, *HCOOH*. Las geometrías empleadas se optimizaron utilizando los funcionales a), b) y c), en estos tres casos con

$\alpha=1.0$ . Posteriormente se obtuvieron las energías orbitales tomando distintos valores de  $\alpha$  en un intervalo de 0.0 a 1.0, a geometría fija. También se comparó con las energías provenientes de B3LYP. Se utilizó el conjunto de bases aug-cc-pVTZ.

En la Figura 2.1, se muestran los cambios en energía del *HOMO*. En esta figura es posible observar que al aumentar  $\alpha$  la energía de este orbital tiende a disminuir y al llegar a  $\alpha = 1,0$  toma el valor mínimo. Las energías de funcionales sin correlación son muy cercanas entre ellas. Para este sistema, la energía del orbital ocupado disminuye al incluir la correlación en el funcional GGA. Por otra parte, en la misma gráfica se puede observar cómo para  $\alpha$  mayor que 0.21, en el funcional con correlación, la energía orbital es muy parecida a B3LYP. Esto es razonable si se considera que el factor que pondera a el intercambio de HF en B3LYP es de 0.20 (parámetro  $a$  en ecuación del funcional B3LYP en la página 8). Así, que si se requiere obtener energías orbitales más profundos que B3LYP en este sistema será necesario tomar valores de  $\alpha$  mayores a 0.21.

En la Figura 2.2 se presenta el comportamiento de la energía del *LUMO* como función del parámetro  $\alpha$ . Contrario al orbital ocupado, el orbital *LUMO* se desestabiliza al aumentar los valores de  $\alpha$ . La contribución de la correlación electrónica, LYP, provee de menor energía al *LUMO*. En particular, para el *HCOOH*, la energía del *LUMO* proveniente de funcionales GGA o LDA pero sin  $E_c$  es similar cuando  $\alpha$  es igual a 0, aunque inicialmente  $\varepsilon_{LUMO}$  aumenta más rápido en LDA.

Adicionalmente al análisis en los cambios en las energías orbitales, se estudiaron las diferencias en la energía de intercambio en los funcionales a) y b) respecto a HF. En las Figuras 2.3 y 2.4 se esquematiza este análisis mostrando la diferencia porcentual de la energía de intercambio con ambos funcionales a diferentes valores de  $\alpha$  respecto a  $\alpha= 1.0$ . Las diferencias en el funcional  $E_x^{LDA-hib}$  decaen iniciando en 10 %, Para el caso GGA las diferencias porcentuales no son mayores al 0.18 %, y en  $\alpha =0.5$  es nula, aunque aumenta ligeramente después de este valor para finalmente tomar completo el intercambio de HF. De esta gráfica se concluye, que para el *HCOOH*, la descripción en la energía de intercambio total no es lo suficientemente sensible a la inclusión del intercambio de HF en el funcional GGA, caso distinto a la descripción de las energías orbitales.

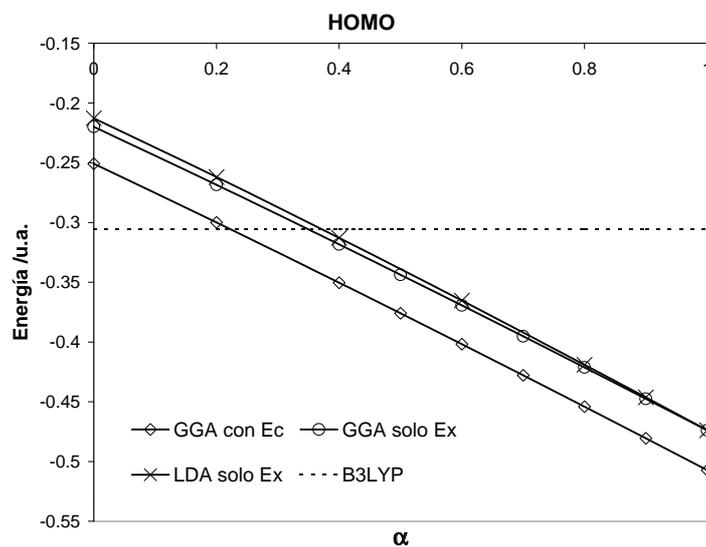


Figura 2.1. Gráfica de la energía del *HOMO* vs  $\alpha$ , para el  $HCOOH$ , con distintos funcionales híbridos.

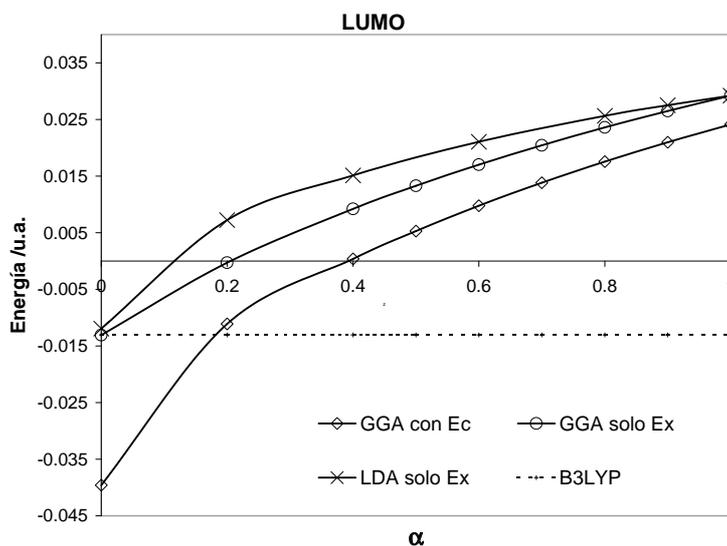


Figura 2.2. Gráfica de la energía del *LUMO* vs  $\alpha$ , para el  $HCOOH$ , con distintos funcionales híbridos.

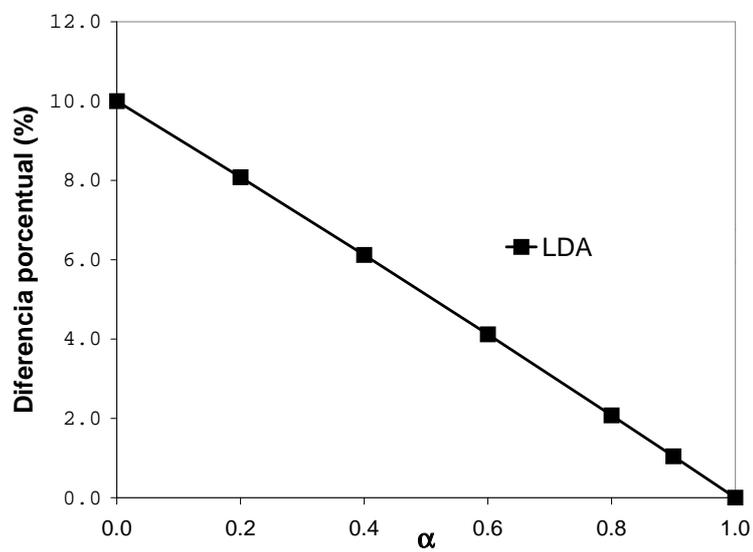


Figura 2.3. Diferencia en la energía de intercambio de LDA respecto  $\alpha=1.0$

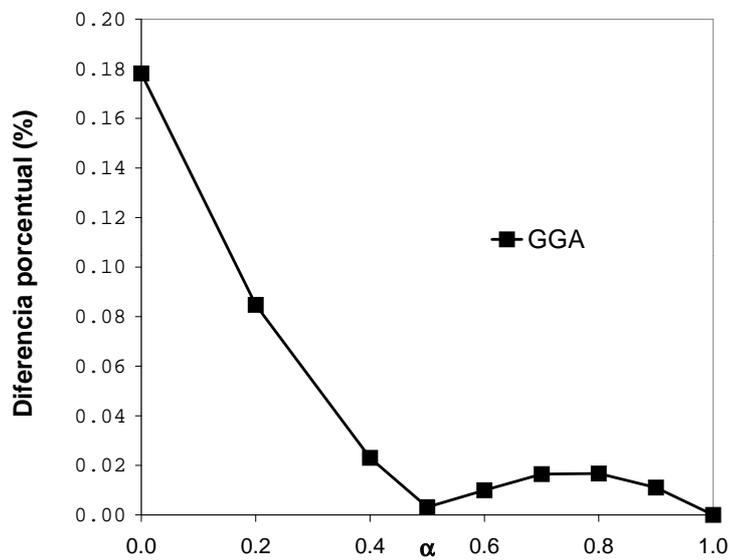


Figura 2.4. Diferencia en la energía de intercambio en el funcional GGA respecto a  $\alpha=1.0$

### Energía total y de los Orbitales frontera del Anión p-benzoquinona

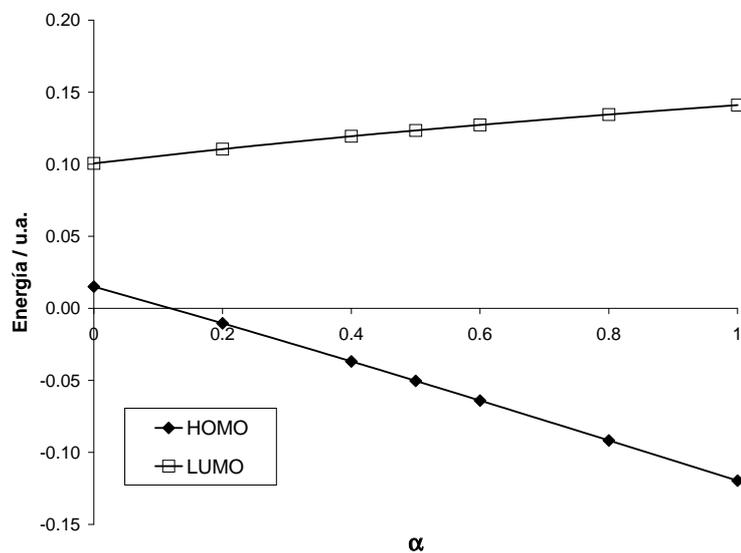
Como se ha visto, el funcional BLYP,  $\alpha = 0.0$ , proporciona energías orbitales del *HOMO* menos ligadas y *LUMO* menores. En esta sección se estudia el caso del anión de la p-benzoquinona,  $BQ^{\cdot-}$ . En cálculos convencionales con el funcional LDA o BLYP, los orbitales frontera de esta molécula no toman valores negativos. Utilizando el funcional c), se optimizó la geometría del sistema, sin imponer simetría, para distintos valores de  $\alpha$  y se obtuvieron sus energías orbitales, *HOMO* y *LUMO*. La metodología es similar a la sección anterior.

En la Figura 2.5 se presentan los valores de la energía del *HOMO* y *LUMO*. De esta figura se observa que después de 0.20 las energías del *HOMO* ya son ligadas hasta llegar a un mínimo en  $\alpha = 1.0$ . Para el *LUMO*, existe un efecto contrario al que sufre el *HOMO*, al aumentar  $\alpha$  aumenta la energía, pero con una variación más lenta.

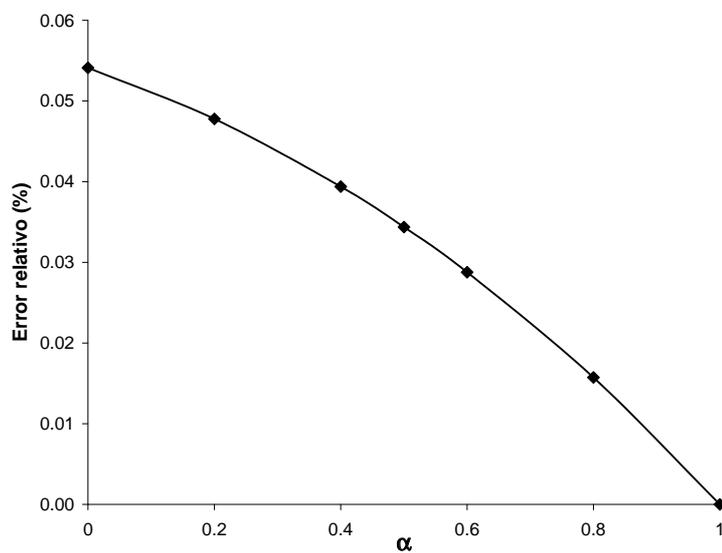
La diferencia porcentual de la energía total al cambiar el parámetro  $\alpha$  en el funcional c), respecto al caso  $E_{xc} = E_x^{HF} + E_c^{LYP}$ , se muestra en la Figura 2.6. Aquí se puede observar que al aumentar la contribución del intercambio de HF disminuye la energía total del sistema. Y la diferencia porcentual respecto a  $\alpha = 1.0$  en ningún caso es mayor a 0.05 %.

## 2.2. El Efecto en Orbitales y Energías al Utilizar el SIC-OEP

Como se comentó en la sección 1.1, el comportamiento incorrecto del potencial de intercambio y correlación ( $V_{xc}$ ) en parte se debe a la incorrecta cancelación de los términos de autointeracción electrónica. En la literatura se pueden encontrar referencias [61] de cálculos KS considerando el SIC donde se mencionan algunos efectos como: 1) la energía orbital toma valores menos negativos con respecto a funcionales tradicionales, 2) la energía orbital *HOMO* del SIC se acerca más a la energía *HOMO* proveniente de HF, 3) la energía del *LUMO* sufre tal cambio que puede cambiar de ser un estado no ligado a uno ligado, 4) la contribución de la autointeracción afecta en mayor medida a orbitales internos que a los externos. Además se pueden encontrar trabajos [62] donde se estudia el efecto del LDA-SIC-OEP sobre el potencial tomando cantidades distintas de orbitales ocupados,  $N_{occ}$ , y la relación que tiene el cambio de este potencial sobre la energía orbital. En algunas conclusiones de estos estudios se comenta que con sólo tomar el *HOMO* se puede tener un comportamiento asintótico



**Figura 2.5.** Energía de los orbitales HOMO y LUMO para  $BQ^-$  al modificar el parámetro  $\alpha$  en el funcional GGA, funcional c) ver página 27.



**Figura 2.6.** Diferencia porcentual en la energía total, respecto a  $\alpha=1.0$ , al aumentar el intercambio de HF en el funcional BHLYP.

correcto del  $V_{xc}$ , y que la energía del *HOMO* es muy similar al caso donde se toman todos los orbitales para el SIC-OEP, y que los orbitales internos sufren los cambios de energía mayores.[64, 63] Adicionalmente, estos estudios encuentran una relación lineal entre los cálculos de energía LDA y los LDA-SIC-OEP.

Es de nuestro interés estudiar el efecto del SIC-OEP en orbitales atómicos y moleculares en su forma y energía con funcionales LDA de intercambio y correlación. Esto con la finalidad de discernir cómo y a qué distancias afecta a los distintos orbitales el considerar y no el SIC, y conocer cómo cambian las propiedades que dependen de los valores esperados de las potencias de  $r^n$ .

Para los cálculos atómicos se usó una versión modificada para cálculos DFT del código generado por Hellman y Skillman, [100] que resuelve el problema de valores propios de forma numérica mediante diferencias finitas. Con el método LDA, un funcional de Dirac (Slater en el intercambio) [101] y PW92 [102] en la correlación. Los cálculos moleculares se realizaron en un sólo punto empleando la geometría experimental de cada molécula. [93] Para ello se empleó el programa NWChem [103] con Slater en el intercambio y PW91 [104] en la correlación y los conjuntos de base 6-311G, 6-311G\*\*, 6-311++G\*\*, cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ, en todos los casos. Para corregir la autointeracción se usó el método SIC-OEP en el esquema de espín polarizado.

### 2.2.1. Orbitales Atómicos

El átomo de hidrógeno es el único sistema atómico con solución analítica. En la Figura 2.7 se compara la distribución radial del orbital 1s exacto del átomo de hidrógeno, junto con los obtenidos con LDA y LDA-SIC-OEP, este último se denotará en adelante SIC. En primera instancia, la forma del orbital SIC y el exacto prácticamente se encuentran superpuestos con excepción de la región cercana al núcleo, donde el orbital proveniente del SIC se encuentra ligeramente por abajo del exacto. En el caso del LDA se observa que la amplitud en el máximo es menor que los otros dos orbitales. Al integrar cualquiera de estas funciones el resultado es 1. Así, el orbital LDA compensa la disminución de la altura del pico máximo con un decaimiento mucho más lento. La energía total del sistema exacto es -0.50000, LDA -0.47871 y SIC -0.50000 u.a.

La diferencia en el decaimiento de los orbitales puede verse reflejada al evaluar su producto con

potencias de  $r$ . Se comparó el producto del cuadrado de la diferencia entre el orbital exacto con las diferentes productos con  $r^n$  donde  $n = 0, 3, 6$ , productos relacionados con los valores esperados de las potencias de  $r^n$  y que permiten conocer a qué distancias es más importante la contribución de las diferencias en estos valores esperados. En la Figura 2.8 es posible observar que existe una mayor diferencia entre el exacto y SIC a distancias cortas, aunque conforme crece la distancia las dos diferencias se comportan de manera similar.

En la Figura 2.9 se esquematiza la función del producto de  $r^3$  con el cuadrado de la diferencia de orbitales LDA y SIC. Es posible apreciar que la diferencia en estas dos curvas no es tan grande. Lo más notable es el desfase entre estas dos funciones. Las curvas de LDA y SIC exhiben cualitativamente un comportamiento similar. En particular el valor esperado de  $r^3$  es de interés ya que está relacionado con la polarizabilidad.[105]

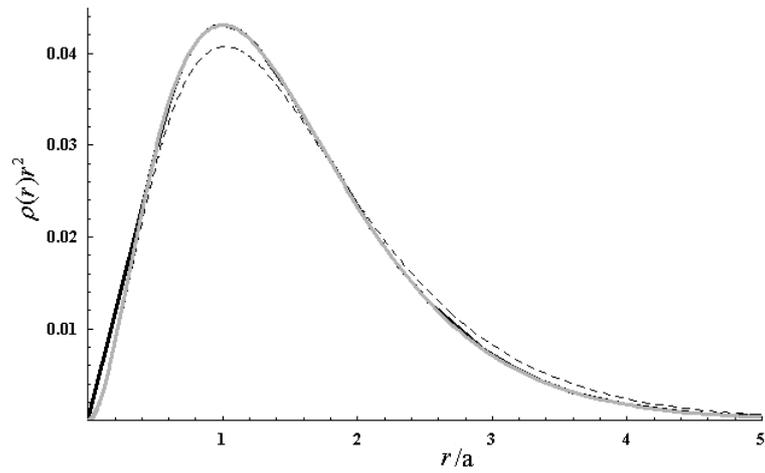
En el producto con  $r^6$ , Figura 2.10, se incrementa la diferencia a distancias más grandes. El orbital proveniente de LDA continúa por arriba del SIC. La diferencia entre las dos curvas es más grande respecto a las figuras anteriores 2.8 y 2.9, además de un desplazamiento del pico máximo a distancias mayores.

Para el resto de cálculos atómicos se consideraron los elementos H, He, Li, Be, B, N, C, O, F, Ne, Mg y Ar, cada uno se estudió en su estado basal. Se realizaron cálculos LDA y SIC tomando todos los orbitales ocupados, que en adelante llamaremos SIC-Completo, y cálculos tomando sólo el orbital HOMO, que llamaremos SIC-HOMO. Para realizar las comparaciones se tomaron como referencia los resultados provenientes de SIC-Completo. Las diferencias porcentuales de la propiedades calculadas (A) se obtuvieron de la siguiente forma:

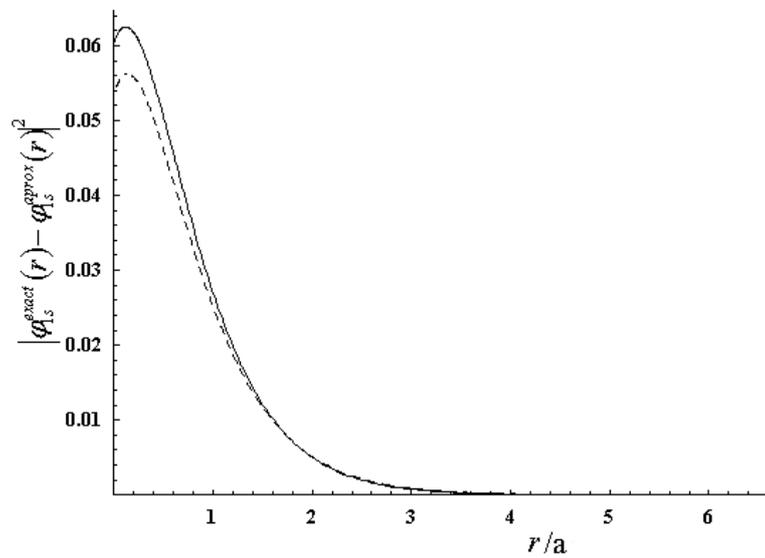
$$diferencia \% = \frac{A^{aprox} - A^{SIC-Completo}}{A^{SIC-Completo}} \times 100 \% \quad (2.3)$$

En la Figura 2.11 se esquematizan los cambios en la energía total. El método LDA, respecto a SIC-HOMO, presenta diferencias ligeramente por arriba con la mayoría de átomos estudiados. Para los primeros tres átomos las diferencias son más significativa. Conforme se aumenta el número de electrones ambos cálculos presentan valores similares, con una tendencia a disminuir.

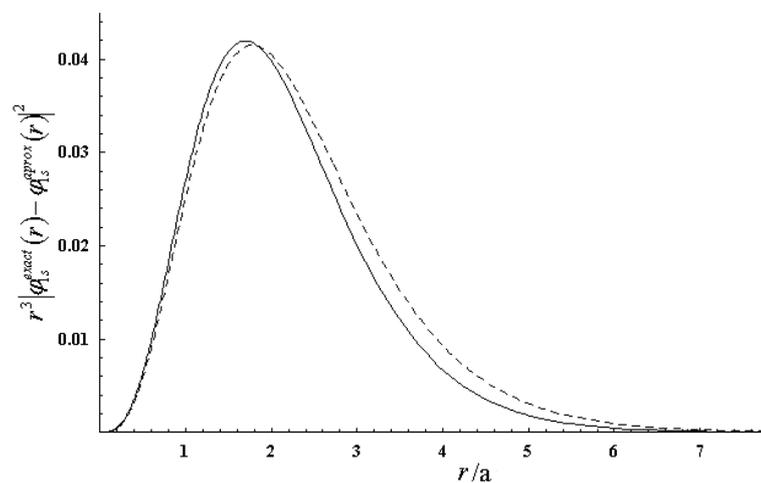
Garza et al. [62] muestran el efecto del SIC considerando distintos orbitales ocupados de mayor energía para el cálculo de sistemas de capa cerrada, con orbitales  $s$  y  $p$  en su capa de valencia. En



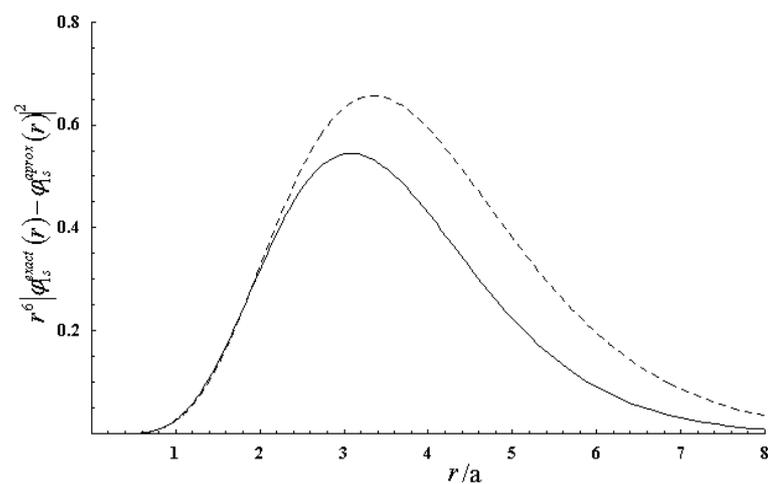
**Figura 2.7.** Distribución radial del orbital 1s del H. Exacto (curva negra), SIC-OEP (gris) y LDA (punteada)



**Figura 2.8.** Cuadrado de la diferencia del orbital exacto y LDA (curva punteada) y orbital exacto y LDA-SIC-OEP (curva continua).



**Figura 2.9.** Producto de  $r^3$  con el cuadrado de la diferencia del orbital exacto y del LDA (punteada) y orbital exacto y SIC (continua).



**Figura 2.10.** Producto de  $r^6$  con el cuadrado de la diferencia del orbital exacto y del LDA (punteada) y el orbital exacto y SIC (continua).

cualesquiera de los casos, al considerar sólo el *HOMO* ó los electrones de valencia, la energía del *HOMO* es relativamente más parecida al SIC-Completo. El cambio de la energía del *HOMO* es representativo del cambio en el potencial  $V_{xc}$ . En la Figura 2.12 se muestra la diferencia en la energía del *HOMO*. Como es de esperarse la diferencia en el método SIC-*HOMO* es considerablemente menor que el LDA. La diferencia es significativamente mayor en los sistemas con orbitales *p* en su valencia.

Los cambios en la densidad electrónica proveniente de los distintos métodos se pueden observar a través de las desviaciones de los valores esperados de potencias de  $r$ . En las Figuras 2.13, 2.14 y 2.15 presentamos las gráficas de las diferencias en los valores esperados de  $r^n$  con  $n = 1, 3, 6$ . Por la forma en que evaluamos las diferencias porcentuales, las cantidades negativas significan que los valores esperados del SIC-Completo son mayores que los del método referido. De manera que es posible observar los cambios en la descripción de la densidad con los distintos métodos y su dependencia con la distancia. Los valores esperados con potencias de  $r$  están relacionados con el comportamiento de la densidad a distancias mayores. De estas figuras se aprecia que al aumentar el número de electrones LDA y SIC-*HOMO* presentan diferencias relativamente pequeñas, y que la desviación que presentan frente al SIC-Completo se incrementa al aumentar la potencia de  $r$  en el valor esperado. El comportamiento en los cambios son cualitativamente similares en las tres figuras.

Del estudio de potencias de la distancia, se analizó la diferencia entre orbitales. Así, se evaluaron las funciones del cuadrado de la diferencia entre orbitales tomando como referencia los del SIC-Completo. En particular, el *HOMO* siempre muestra en cada uno de los sistemas los cambios más grandes, siendo el método LDA el que presenta mayor diferencia que el SIC-*HOMO*. En potencias y distancias más grandes es donde se aprecian las diferencias mayores.

En las Figuras 2.16, 2.17 y 2.18 se muestran las funciones obtenidas del producto de cada una de las potencias de  $r$  con el cuadrado de la diferencia para el átomo de Ar. En las funciones presentadas se observa cómo en potencias grandes en  $r^n$  la diferencia aumenta en varios ordenes de magnitud. En el caso de SIC-*HOMO* las diferencias son más chicas respecto a LDA, lo que muestra una mejora considerable en la descripción del *HOMO*.

A partir de las densidades obtenidas de cada sistema, se estudió la forma de cada orbital y cómo estos contribuyen a propiedades del sistema como la polarizabilidad y  $\langle r^n \rangle$  a través de la partición de la densidad como la suma de la densidad de todos los orbitales ocupados,  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\varphi_i|^2$ .

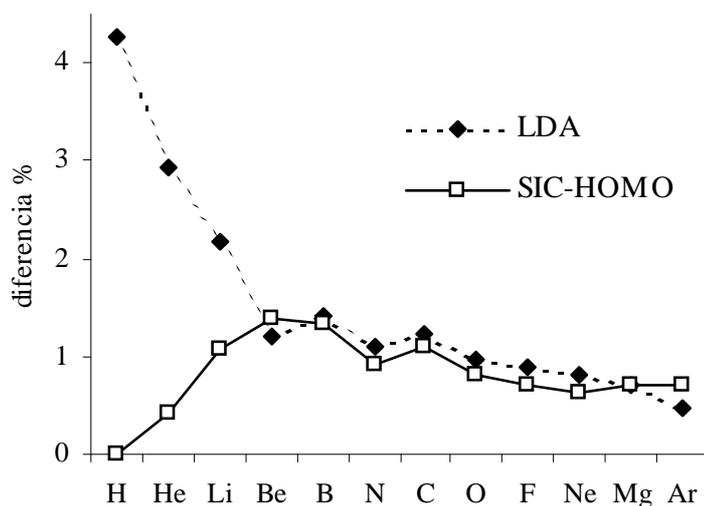


Figura 2.11. Diferencia en energía total respecto a LDA-SIC-OEP tomando todos los orbitales ocupados

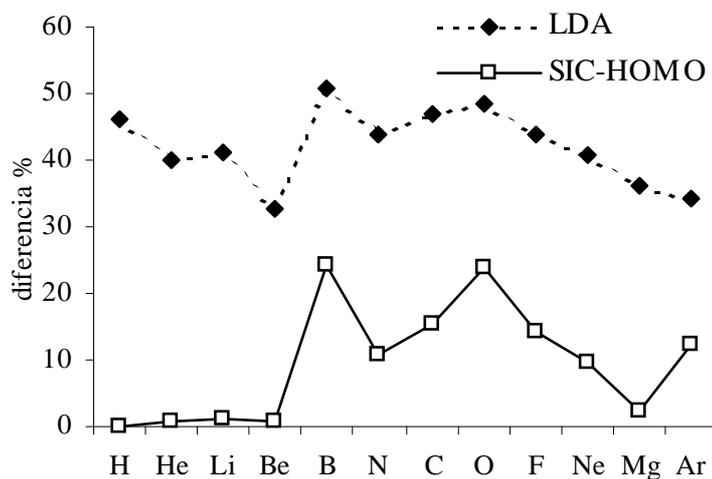
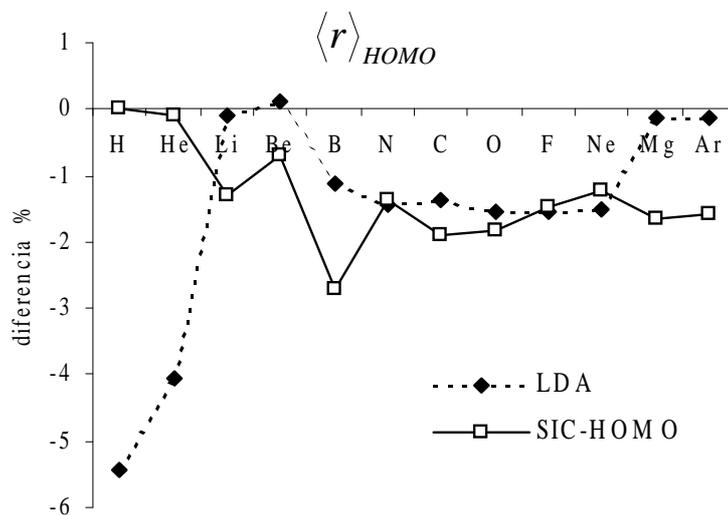
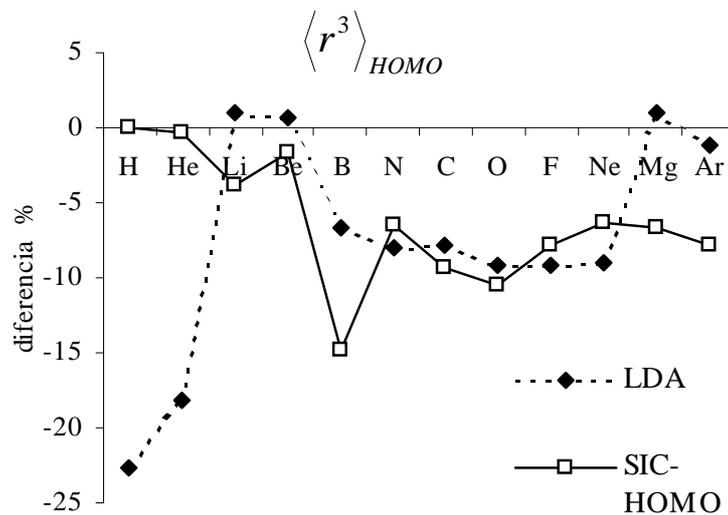


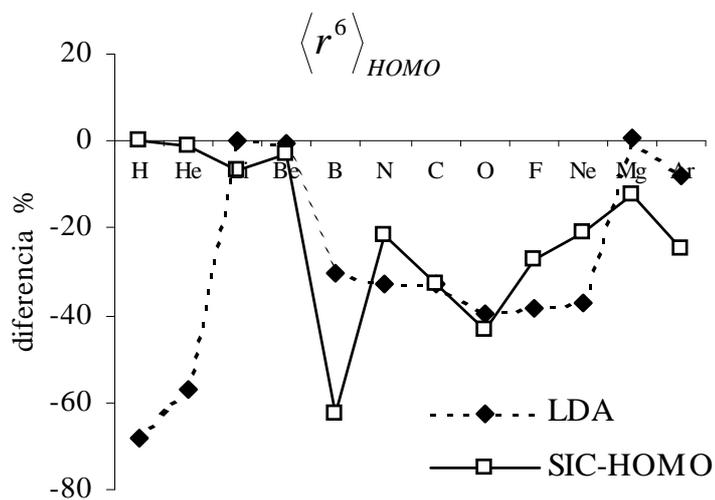
Figura 2.12. Diferencia en la energía del *HOMO* respecto a SIC-Completo, cuando se toman todos los orbitales ocupados.



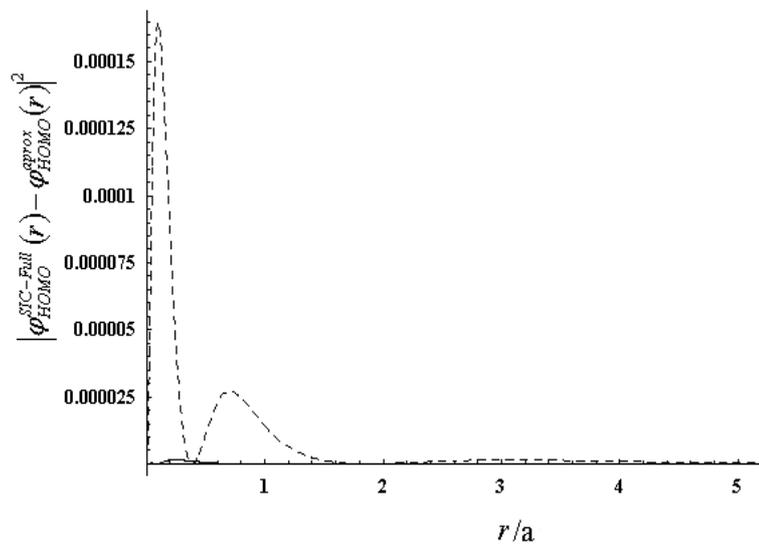
**Figura 2.13.** Diferencia del valor esperado de  $r$  entre los métodos LDA y SIC- Completo (línea punteada) y SIC-HOMO y SIC-Completo (línea continua).



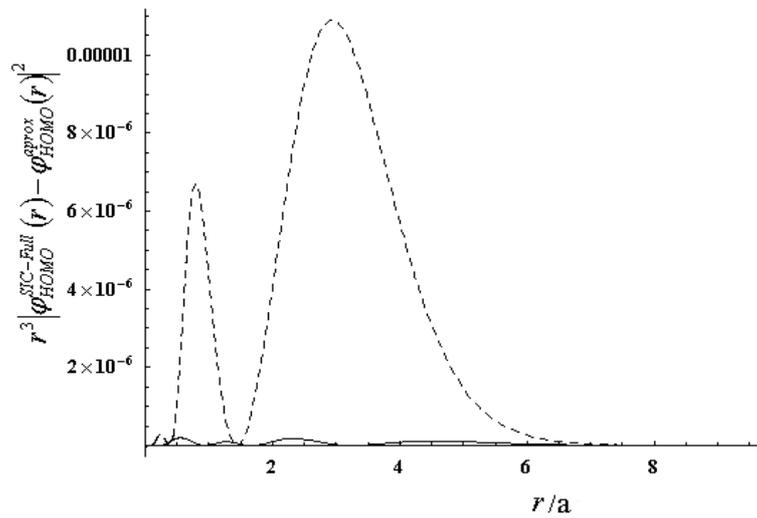
**Figura 2.14.** Diferencia del valor esperado de  $r^3$  entre los métodos LDA y SIC- Completo (línea punteada) y SIC-HOMO y SIC-Completo (línea continua).



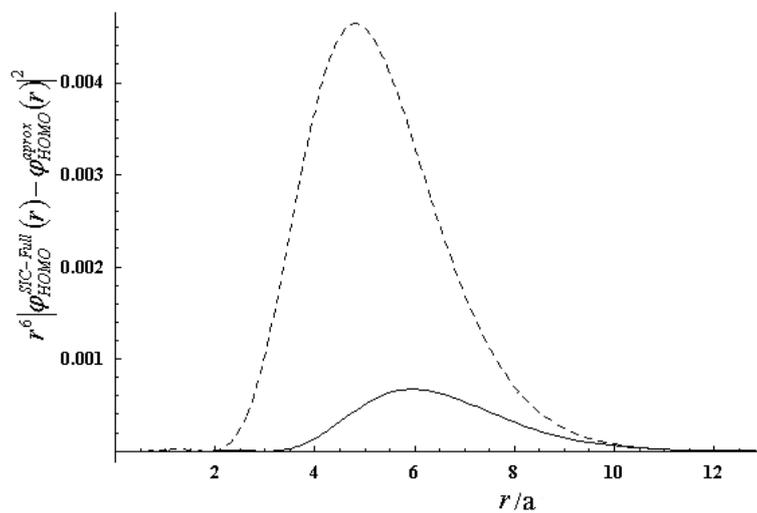
**Figura 2.15.** Diferencia del valor esperado de  $r^6$  entre los métodos LDA y SIC- Completo (línea punteada) y SIC-HOMO y SIC-Completo (línea continua).



**Figura 2.16.** Productos de  $r$  con el cuadrado de las diferencias orbitales con los métodos SIC-Completo y LDA(curva punteada) , SIC-Completo y SIC-HOMO (continua).



**Figura 2.17.** Productos de  $r^3$  con el cuadrado de las diferencias orbitales con los métodos SIC-Completo y LDA(curva punteada), SIC-Completo y SIC-HOMO (continua).



**Figura 2.18.** Productos de  $r^6$  con el cuadrado de las diferencias orbitales con los métodos SIC-Completo y LDA(curva punteada), SIC-Completo y SIC-HOMO (continua).

La polarizabilidad es una propiedad observable y conceptualmente está relacionada con qué tanto se ve modificada la densidad electrónica frente a un campo eléctrico externo al sistema. Formalmente se evalúa mediante la segunda derivada de la densidad respecto a un campo eléctrico externo y el campo eléctrico generado por los núcleos, lo que resulta en un tensor. Stott y Zaremba [106] propusieron evaluar la polarizabilidad y obtener una función de ésta mediante el formalismo de la DFT con la teoría de respuesta lineal, obteniendo resultados satisfactorios para gases nobles y de magnitudes comparables con experimentos. Estos autores al comparar sus resultados con datos experimentales del He, atribuyen que las principales diferencias son consecuencia de que LDA no trata adecuadamente el intercambio de 2 electrones, además comparan con el método HF, resultando que ambos métodos son una buena aproximación pero ninguno es contundente.

Para evaluar la polarizabilidad en este trabajo se tomó la expresión aproximada por Garza y Robles [105] para un modelo atómico con distribución radial. Aproximación que describe cualitativamente bien el comportamiento de la polarizabilidad, la expresión se escribe como:

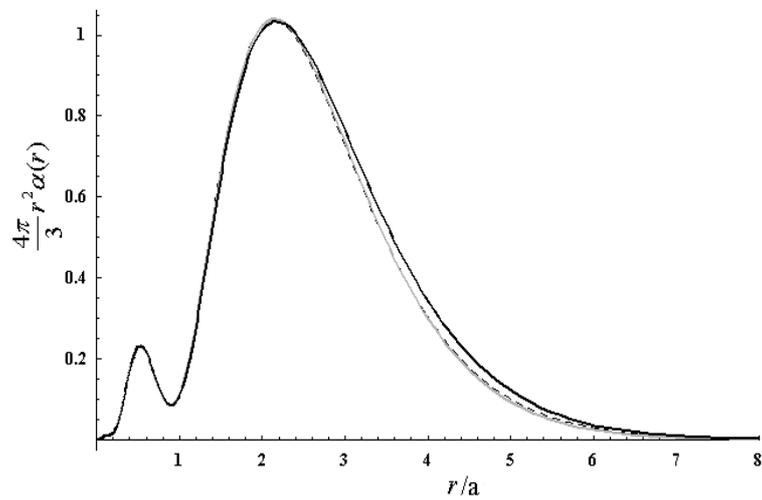
$$\alpha = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr \alpha(r) r^3 = \frac{2}{Z} \langle r^3 \rangle, \quad (2.4)$$

donde el integrando se conoce como el momento dipolar radialmente inducido,  $y(r) = (4\pi/3)r^2\alpha(r)$ , el cual depende de la polarizabilidad local  $\alpha(r)$  y que en este modelo se puede escribir como

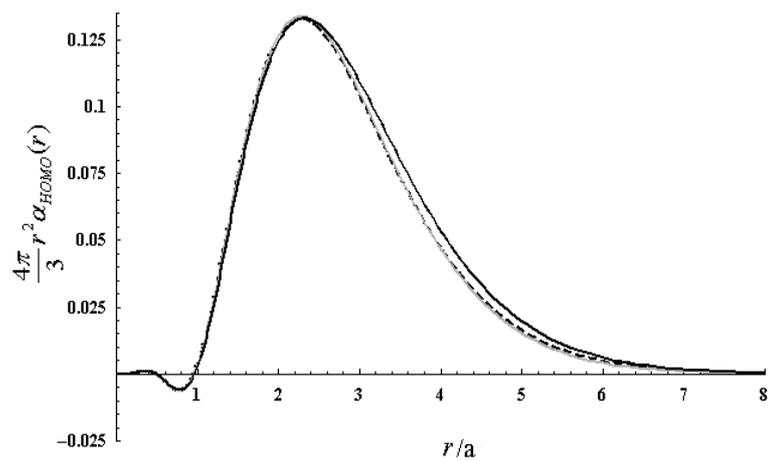
$$\alpha(r) = -\frac{1}{Z} r^3 \frac{\partial \rho(r)}{\partial r}. \quad (2.5)$$

Con las expresiones anteriores se obtuvo la  $y(r)$  para cada átomo con los distintos métodos LDA, SIC-Completo y SIC-HOMO. En la Figura 2.19 se muestra el integrando de la polarizabilidad del argón (Ar). Las diferencias entre los métodos es muy pequeña y sólo se puede apreciar a distancias grandes. Los orbitales más internos contribuyen con la función de  $y(r)$  a distancias cercanas al núcleo, cada una de las contribuciones orbitales generalmente aparecen como hombros de la función de  $y(r)$ .

Los orbitales de valencia contribuyen en mayor proporción a la función  $y(r)$ , de manera que son los principales responsables de la polarizabilidad. Así, estos orbitales son los más afectados por el SIC. El caso extremo lo sufre el *HOMO*, en la Figura 2.20 mostramos la contribución a  $y(r)$  del *HOMO* para el Ar.



**Figura 2.19.** Momento dipolar radialmente inducido para el Argón obtenido con LDA (curva punteada), SIC-Completo (gris) y SIC-HOMO (negra).

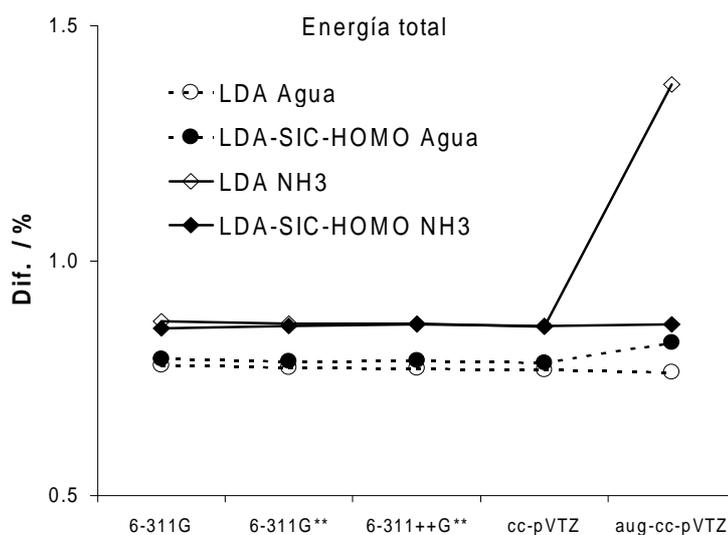


**Figura 2.20.** Momento dipolar radialmente inducido para el Argón obtenido del HOMO con LDA (curva punteada), SIC-Completo (gris) y SIC-HOMO (negra).

### 2.2.2. Orbitales Moleculares

Los sistemas moleculares estudiados fueron amoníaco y agua, en la geometría experimental,[93] estudiados con los métodos LDA, SIC-Completo y SIC-HOMO, misma nomenclatura utilizada anteriormente. Las bases de Pople utilizadas, se eligieron de manera que aumentaran en funciones polarizadas y difusas, en el caso de funciones tipo Dunning que aumentaran en funciones difusas. Las diferencias mostrados para cada propiedad se evaluaron utilizando la ecuación 2.3 en cada nivel de teoría.

En la Figura 2.21 se esquematiza el efecto de la base en la energía total tomando como referencia SIC-Completo. Los cambios en energías totales son muy pequeños, siendo con la base aug-cc-pVTZ los que presentan variaciones más extensas.



**Figura 2.21.** Diferencia en la energía total molecular respecto a SIC-Completo.

Similar al caso de átomos, se espera que si bien los cambios en la energía total no son muy grandes, serán significativos los cambios que puedan sufrir los orbitales. Las diferencias en la energía *HOMO* y en el valor esperado  $\langle r^2 \rangle_{HOMO}$  se muestran en la Figura 2.22. Las diferencias LDA y SIC-HOMO para las dos moléculas son notablemente mayores, el *HOMO* proveniente del SIC-HOMO se parece relativamente más al SIC-Completo. Con los conjuntos que incluyen funciones difusas la tendencia

es a disminuir la diferencia en la energía *HOMO* y aumentar en su valor esperado en la potencia cuadrática.

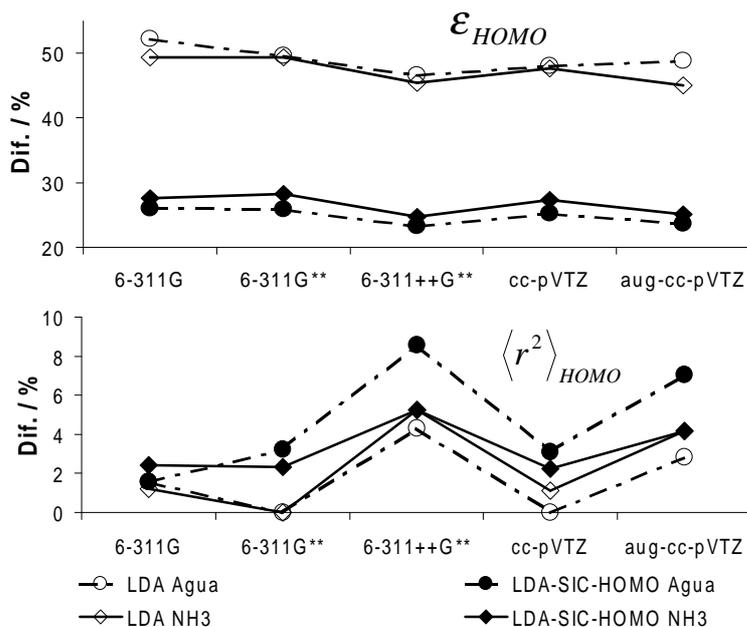


Figura 2.22. Energía y valor esperado  $r^2$  del orbital *HOMO*

En el primer orbital virtual, *LUMO*, los efectos del SIC son mucho mayores, esto se puede apreciar de la Figura 2.23. Donde los conjuntos con funciones difusas presentan energías relativamente menores pero diferencias mayores en el valor esperado de  $r^2$ .

### 2.3. Conclusiones

En el presente capítulo se estudiaron los efectos del SIC sobre orbitales provenientes de cálculos LDA en sistemas neutros. Se mostró que los cambios en energías totales son relativamente pequeños comparados con los cambios en energías orbitales. Para el funcional LDA, la corrección a la autointeracción considerando el HOMO, SIC-HOMO, es muy parecido al caso considerando todos los orbitales, SIC-Completo. En el método SIC-HOMO los átomos con orbitales *p* en su valencia presentan

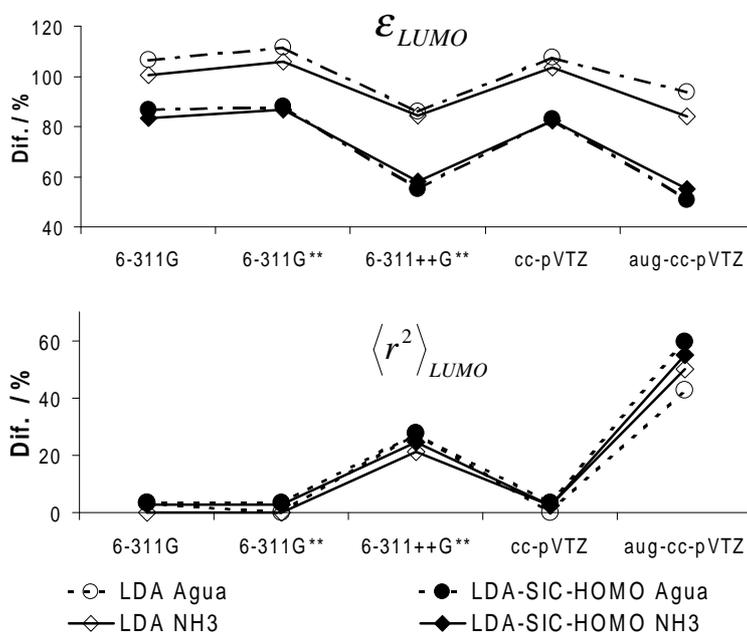


Figura 2.23. Energía y valor esperado  $r^2$  del orbital  $LUMO$

diferencias de mayor magnitud respecto a SIC-Completo. Los cambios más significativos, independientemente del método, se ven reflejados en propiedades que dependen de potencias grandes de la distancia. Los orbitales internos sufren más cambios en su energía pero menos en su forma al ser evaluados en cualquier esquema de SIC. En orbitales moleculares, la energía total no sufre cambios tan grandes como lo que sufren sus orbitales tanto energéticamente como en sus valores esperados. Como se mencionó, existen cambios significativos en los orbitales atómicos cuando se considera SIC. Los cambios son percibidos en la forma y la energía de estos orbitales. El comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación mejora al considerarse el SIC. Al incluir el intercambio de HF aumenta la profundidad del potencial de intercambio y correlación, lo que lleva a obtener energías más profundas cancelando parcialmente el SIC. En el anión de la benzoquinona al adicionar 0.20 de intercambio de HF es suficiente para que el funcional BLYP ligue al orbital HOMO.

## Capítulo 3

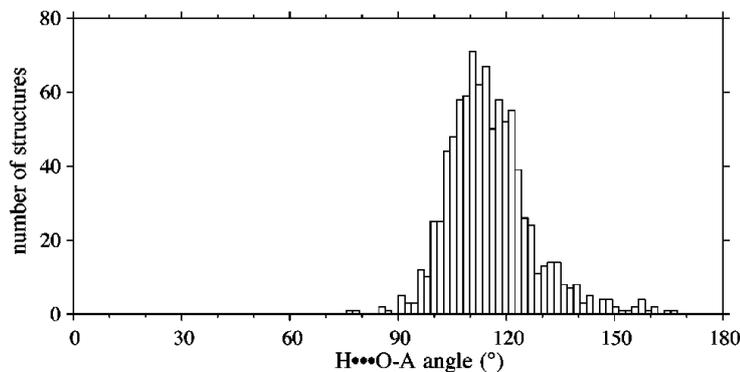
---

# Cúmulos de Dianiones y Aniones con moléculas polares

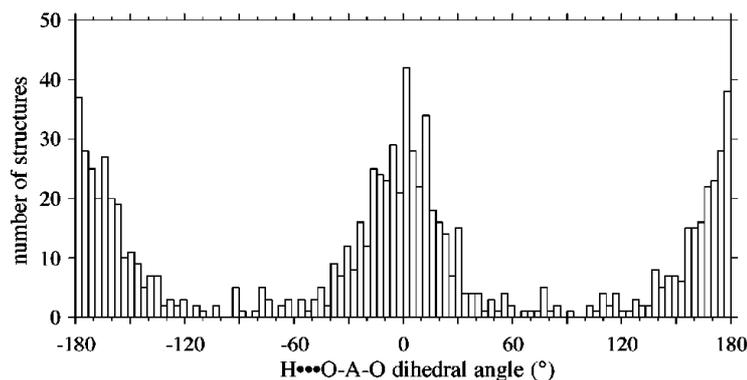
---

### Cúmulos de Oxianiones con Moléculas Polares

Los oxianiones son de interés en estudios ambientales, industriales y de la salud. Algunos de ellos, como los oxianiones inorgánicos ( $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$ ), forman complejos selectivos. En general, tienen un papel relevante como receptores de puentes de hidrógeno, y por ser especies cargadas, la interacción con moléculas polares tiende a ser de mayor fuerza que entre moléculas neutras. [89] Estos sistemas pueden presentar geometrías trigonales planas y tetrahédricas. Entre las moléculas con las que pueden formar puentes de hidrógeno, con fuerzas que pueden ir de débiles a moderadas, están las cetonas, aldehidos, éteres, epóxidos y alcoholes. En estudios cristalográficos se ha observado que se presenta una clara direccionalidad en la formación del puente de hidrógeno con el oxígeno actuando como aceptor. Hay y col. [107] realizaron una extensa búsqueda en bases de datos de estructuras cristalinas, reportando que las distancias  $H \cdots O$  dependen de la naturaleza de los donadores de puentes de hidrógeno ( $D - H$ ) y de los aceptores ( $A - O$ ). La búsqueda de Hay se restringió en sales de oxianiones con una determinada distancia, entre 1.3 y 2.0 Å. Para 907 oxianiones trigonales planos ( $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $NO_3^-$ ), el ángulo  $A - O \cdots H$  promedio es de  $105 \pm 12^\circ$  (Figura 3.1) y



**Figura 3.1.** Distribución de ángulos  $A - O \cdots H$  para oxianiones en geometrías trigonales planas, tomado de Ref. [107]

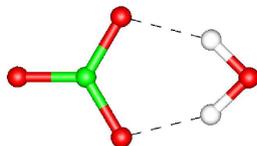


**Figura 3.2.** Distribución de ángulos diedros  $O - A - O \cdots H$  para oxianiones en geometrías trigonales planas donde  $A$  es el átomo central, tomado de Ref. [107]

el ángulo diedro  $O - A - O \cdots H$  es preferentemente  $0^\circ$  ó  $180^\circ$  (Figura 3.2). La direccionalidad se puede racionalizar por la posición de los pares libres del oxígeno en la hibridación de sus orbitales moleculares.[108]

La evidente direccionalidad de los puentes de hidrógeno se ha estudiado en algunos sistemas con cálculos *ab initio*, [109] mostrando resultados congruentes con las evidencias experimentales. A continuación se presenta el estudio de la micro-solvatación de los dianiones de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) y *p*-benzoquinona ( $BQ^{2-}$ ) con agua y metanol.\*

\* Es debido al reducido número de moléculas de agua y metanol no es posible considerar una solvatación *real* donde



**Figura 3.3.** Interacción de una molécula de agua con el dianión carbonato,  $CO_3^{2-}$ .

Es de nuestro interés estudiar la forma en que interacciona un oxianión con moléculas donadoras de puente de hidrógeno y los cambios que sufren los parámetros geométricos y las energías de solvatación debido a efectos de cooperatividad en los puentes de hidrógeno.

Las geometrías iniciales parten de acercar a las moléculas del solvente como donadores de puente de hidrógeno a los oxígenos de los solutos estudiados. Las geometrías finales se obtuvieron sin restricciones en la geometría ni simetría, empleando el método B3LYP/TZVP. Se verificó que todas las geometrías finales de encontraran en un mínimo local mediante un análisis de sus frecuencias de vibración. Finalmente, las estructuras mostradas en las figuras a lo largo del capítulo no son todas las obtenidas en las búsquedas conformacionales, sin embargo, si están consideradas al cuantificar las energías de interacción.

### 3.1. Interacción del Dianión Carbonato y Agua

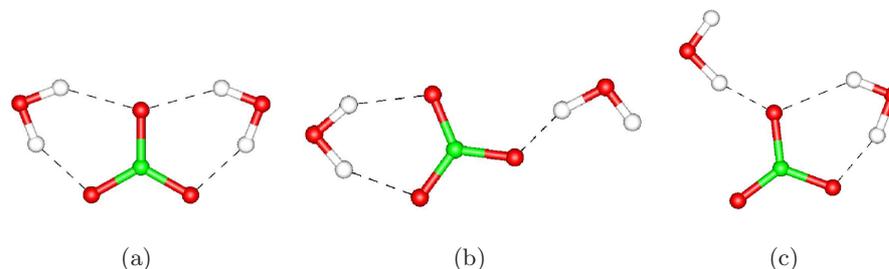
Para el carbonato con una sola molécula de agua se encontraron tres conformeros planos, ver Figura 3.3. Como es de esperarse, los hidrógenos de la molécula de agua se orientan hacia los átomos de oxígeno ricos en electrones.

Al acercar una segunda molécula de agua se obtuvieron tres conformeros, que se muestran en la Figura 3.4. De estos tres, el conformero de menor energía es el 3.4(a). La energía del conformero 3.4(b) está 0.7kcal/mol por abajo del conformero 3.4(c), por lo que no es posible discriminar cual de los dos el más estable, ya que la diferencia es menor a la precisión que ofrece el método utilizado.

En el caso de la tercera hidratación se encontraron dos conformeros, la estructura de ambos se

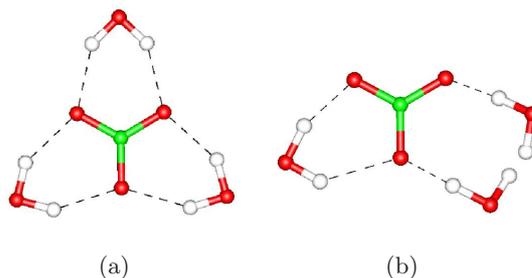
---

la proporción solvente-soluto es varios ordenes de magnitud. El término *solvatación* se utiliza en el texto para referir los primeros pasos de la solvatación real.



**Figura 3.4.** Tres conformaciones para la interacción carbonato-agua.

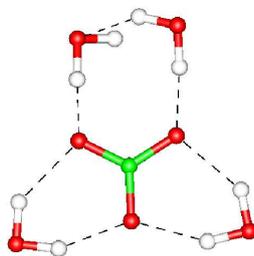
muestran en la Figura 3.5. El conformero de menor energía es el 3.5(a) por 4.5 kcal/mol menos que 3.5(b). En el conformero 3.5(b) se puede observar como dos moléculas de agua interactúan entre ellas. Los parámetros geométricos de esta interacción la ubican como un enlace débil tipo puente de hidrógeno.



**Figura 3.5.** Conformaciones más estables para la interacción del carbonato con 3 moléculas de agua.

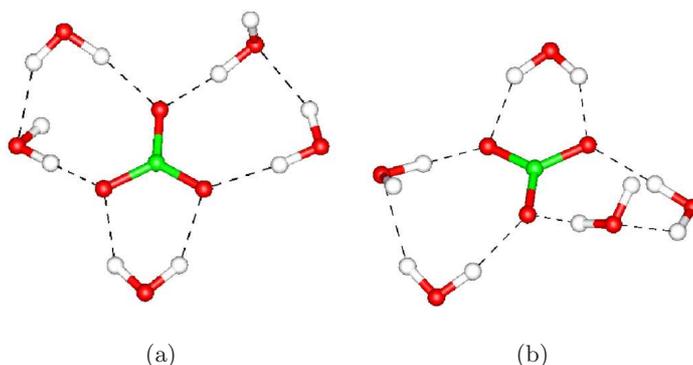
Al rodear al carbonato con cuatro moléculas de agua la búsqueda conformacional permitió la obtención de tres estructuras. Estas estructuras sólo difieren en la geometría en la interacción agua-agua, en la Figura 3.6 se muestra uno de los tres conformeros.

Con cinco moléculas de agua, ver Figura 3.7, se obtuvieron dos conformeros. Estos dos conformeros son estructuralmente muy similares, sin embargo, representan dos mínimos locales en la superficie de energía potencial con una diferencia muy pequeña de energía, 0.4 kcal/mol. Ambos presentan la característica de poseer interacción entre moléculas de agua y pares de moléculas de agua solvatando un mismo vértice. Al aumentar el número de moléculas de solvente, el número y tipo de contactos solvente-soluto se mantiene, pero aumentarán los distintos arreglos posibles en la interacción solvente-



**Figura 3.6.** Molécula de carbonato rodeada por 4 aguas.

solvente.

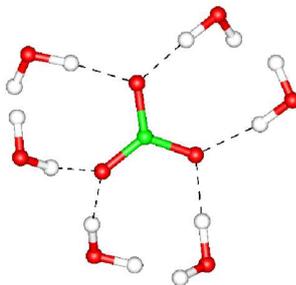


**Figura 3.7.** Dos mínimos locales en la interacción del carbonato con 5 moléculas de agua.

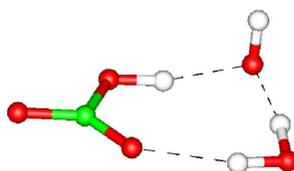
Este estudio incluyó hasta seis moléculas de agua rodeando al carbonato, ya que con un número mayor de moléculas, las conformaciones más estables localizan moléculas de solvente en la segunda esfera de solvatación. En los conformeros obtenidos con seis aguas, ver Figura 3.8, se puede observar que siempre son dos las moléculas de agua que interactúan con un mismo vértice.

El hecho de que dos moléculas de agua se coordinan a un sólo vértice del carbonato sugirió probar la estructura de carbonato interactuando con sólo dos aguas en un dicho sitio. Sin embargo, no fue posible obtener este conformero, ya que la fuerza atractiva del carbonato cargado desprotona a una molécula de agua para formar bicarbonato solvatado, con hidróxido y agua, ver Figura 3.9.

La protonación del carbonato para formar bicarbonato también se observó al acercar una sola molécula de agua, ver Figura 3.10. Estas estructuras, bicarbonato e hidróxido, poseen una energía

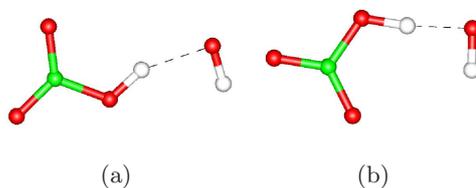


**Figura 3.8.** Un mínimo local en la interacción del carbonato con 6 moléculas de agua.



**Figura 3.9.** Formación del bicarbonato a partir de la interacción del carbonato con 2 moléculas de agua.

menor (1.2 kcal/mol) que la obtenida en la Figura 3.3, en principio se puede explicar que en el complejo es más estable la interacción de dos moléculas polares cargadas que un dianión con una molécula polar dado que sería preferible distribuir la carga en todo el sistema. Cualquiera de las estructuras, Figura 3.10(a) y 3.10(b), al ser solvatadas por una molécula de agua más, el bicarbonato regresa el protón al hidróxido, excepto cuando se forma la estructura 3.9.

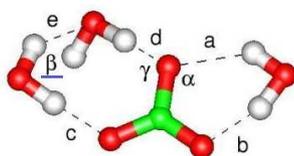


**Figura 3.10.** Dos conformaciones en la formación de bicarbonato a partir de la interacción carbonato con una moléculas de agua.

Las geometrías obtenidas se estudiaron con los funcionales B3LYP y BLYP, con los conjuntos de

base TZVP, TZVP/A2<sup>\*\*</sup> y aug-cc-pVTZ. Con cuales quiera de los métodos se obtuvieron resultados muy similares, los cambios más significativos se aprecian en las interacciones agua-agua.

A continuación se muestra un análisis geométrico de  $CO_3^{2-} \cdot (H_2O)_3$ , como ejemplo de un sistema con interacciones soluto-solvente y solvente-solvente. En la Figura 3.11 se representan algunos parámetros geométricos relevantes para describir puentes de hidrógeno en la interacción de carbonato con 3 moléculas de agua. Las distancias en  $a, b, c, d$  y  $e$ , corresponden a contactos  $H \cdots O$ . Los ángulos  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  son medidos entre los átomos  $O - H \cdots O$ . Los parámetros  $e$  y  $\beta$  pertenecen a la interacción agua-agua.



**Figura 3.11.** Algunos parámetros geométricos relevantes en la complejo  $CO_3^{2-} \cdot (3H_2O)$

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros geométricos representados en la Figura 3.11, las diferencias porcentuales son obtenidas tomando como referencia al método B3LYP/aug-cc-pVTZ. En esta tabla se puede apreciar que las diferencias entre distintos funcionales y bases son muy pequeñas. Las diferencias más grandes ocurren en la descripción en las distancias entre moléculas de solvente al utilizar funciones polarizadas y utilizar bases con funciones difusas. La inclusión de bases difusas provee de distancias  $H \cdots O$  en el solvente más extendidas. Este cambio en la distancia se observó también al comparar aug-cc-pVTZ con TZVP/A2 con el funcional B3LYP. De manera que se puede interpretar que el empleo de funciones auxiliares A2, en la base TZVP, subestima ligeramente

---

<sup>\*\*</sup> El término A2 refiere a la utilización de un determinado conjunto funciones auxiliares parametrizado por Godbout *et al.* [110] Este tipo de funciones son especialmente útiles para disminuir el costo computacional de  $N^4$  a  $N^3$ . Partiendo de que la densidad electrónica se puede escribir en términos de funciones monoeléctricas centradas en átomos y que del producto de dos funciones gaussianas resulta otra gaussiana,  $|\mu\nu\rangle \approx \sum_K |K\rangle C_{\mu\nu}^K$ . Los coeficientes  $C$  se determinan minimizando la autointeracción de la densidad residual,  $C_{\mu\nu}^K = \sum_K (\mu\nu|L)(L|K)^{-1}$ . Finalmente, las integrales se reducen de cuatro funciones a tres,  $(\mu\nu|\kappa\lambda) = \sum_{KL} (\mu\nu|L)(L|K)^{-1}(K|\kappa\lambda)$ .

las interacciones débiles entre moléculas del solvente. En las interacciones del carbonato con el solvente es importante resaltar la direccionalidad de las interacciones de los oxígenos del carbonato con las moléculas de agua. Los parámetros geométricos obtenidos son consistentes con las observaciones de Hay *et al* [107, 109] en datos experimentales para este tipo de moléculas cargadas.

**Tabla 3.1.** Parámetros geométricos del complejo carbonato con 3 moléculas de agua. La nomenclatura usada es representada en la fig. 3.11. Distancias en Å y ángulos en grados.

Método/Base	a	diferencia %	b	diferencia %	$\alpha$	diferencia %
BLYP/TZVP	2.15	4.87	1.68	3.70	105.2	0.57
BLYP/TZVP/A2	2.16	4.42	1.68	3.70	105.1	0.48
B3LYP/TZVP	2.08	7.96	1.69	4.32	105.7	1.05
B3LYP/TZVP/A2	2.08	7.96	1.69	4.32	105.7	1.05
B3LYP/aug-cc-pVTZ	2.26	-	1.62	-	104.6	-

Método/Base	c	diferencia %	d	diferencia %	e	diferencia %	$\beta$	diferencia %	$\gamma$	error %
BLYP/TZVP	1.64	1.86	1.47	1.34	2.21	2.64	85.8	0.59	124.0	0.48
BLYP/TZVP/A2	1.61	0.00	1.49	0.00	2.25	0.88	84.9	0.47	124.3	0.24
B3LYP/TZVP	1.63	1.24	1.48	0.67	2.20	3.08	86.2	1.06	123.9	0.56
B3LYP/TZVP/A2	1.63	1.24	1.48	0.67	2.20	3.08	86.2	1.06	123.8	0.64
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.61	-	1.49	-	2.27	-	85.3	-	124.6	-

El error por superposición de la base (BSSE, ver sección 1.4.1) ocurre en todo tipo de interacciones que son obtenidas con conjuntos finitos de funciones de base. En este caso evaluamos el BSSE con el método contrapeso (CP) considerando dos fragmentos, siendo el primer fragmento el soluto y el segundo el solvente, de acuerdo a la siguiente expresión

$$\delta^{BSSE} = (E_{soluto} - E_{soluto}^*) + (E_{solvente} - E_{solvente}^*), \quad (3.1)$$

donde  $E^*$  corresponde a la energía del fragmento con las funciones de base de ambos fragmentos.

En la Tabla 3.2 se muestran las energías de interacción de algunos complejos formados por el dianión carbonato y algunas moléculas de agua sin considerar y considerando el BSSE. Los distintos

mínimos puede tener diferencias en energía de alrededor de 4 kcal/mol, las energías totales difieren principalmente cuando ocurre la interacción entre moléculas de agua.

**Tabla 3.2.** Energías de interacción obtenidas con B3LYP/TZVP para  $n$  moléculas de agua frente al dianión carbonato sin y con corrección del BSSE, energías en kcal/mol.

$n$	$\Delta E$	
	sin corregir BSSE	con corrección del BSSE
1	-41.3	-40.2
2	-77.0	-72.0
2	-71.9	-67.5
2	-71.2	-66.5
3	-107.6	-100.2
3	-103.1	-97.2
4	-130.8	-122.5
4	-130.7	-123.1
4	-126.2	-118.5
5	-151.4	-142.6
5	-151.8	-142.7
6	-170.8	-161.0
6	-171.0	-161.3
6	-168.9	-159.1

De la Tabla 3.2 es claro que el BSSE aumenta al incrementar el número de moléculas de solvente. Sin embargo, al distinguir la contribución por molécula de solvente este error disminuye. En la Tabla 3.3 se presentan los valores por molécula de solvente de: la energía de interacción, corrección al punto cero y el BSSE. La disminución de la energía de interacción se debe principalmente a que el carbonato forma con el agua puentes de hidrógeno anti-cooperativos,[2] es decir, puentes tipo  $H \cdots O \cdots H$  donde el  $O$  pertenece al soluto que actúa como aceptor de hidrógeno. Así mismo, la disminución del BSSE se entiende por el aumento de funciones de base presentes en el sistema. \*\*\* En este caso el BSSE no contribuye aditivamente ya que la fuerza atractiva del carbonato se ve considerablemente disminuida al aumentar las moléculas de solvente. En términos de la interacción total, el BSSE tan sólo representa

\*\*\* Al respecto del BSSE por aumentar el número de partículas del sistema ver sección en la página 109

desde 2.6 % hasta el 6.14 %, y en promedio de 2.0 % de la energía de interacción por contacto de puente de hidrógeno solvente-soluto. Contrario a la disminución del  $\Delta E$  y  $\delta^{BSSE}$ , el ZPE por molécula de agua, aumenta. Cabe recordar que el ZPE está relacionado directamente con las vibraciones del sistema. Si bien, cada uno de estos valores cambia con el número de moléculas, es evidente que estos son cada vez más pequeños.

**Tabla 3.3.** Energías de interacción ( $\Delta E$ ), de corrección al punto cero de energía (ZPE) y del error por superposición de base ( $\delta^{BSSE}$ ) por molécula de agua en la solvatación de dianión carbonato, energías en kcal/mol.

$n$	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	6	6	6
$\Delta E$	-40.49	-37.87	-35.34	-34.99	-35.43	-33.93	-32.33	-31.19	-31.17	-30.05	-28.25	-28.25	-28.25
$\delta^{BSSE}$	2.67	3.47	3.33	3.53	2.49	2.04	1.68	1.56	1.60	1.27	1.01	1.01	1.02
ZPE	2.25	2.29	1.75	1.53	2.37	2.21	2.40	2.19	2.33	2.33	2.47	2.47	2.47

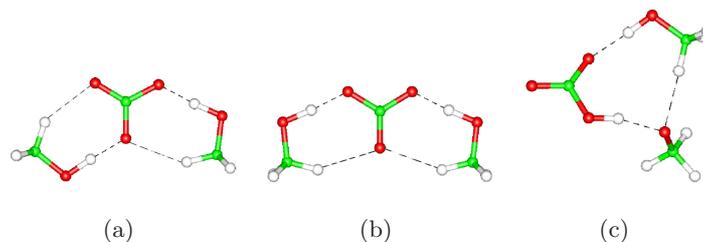
## 3.2. Interacción del Dianión Carbonato y Metanol

El metanol (MeOH) es una molécula polar que forma puentes de hidrógeno de fuerza moderada frente a sistemas neutros. Esto se refleja en lo bajo de sus puntos de congelación y evaporación y su constante dieléctrica. Por su tamaño puede clasificarse como un solvente eficaz para envolver moléculas de tamaño mediano en un gran número de conformaciones, esto le proporciona la capacidad para poder mantener moléculas reactivas estables dentro de su matriz.

A pesar de que el MeOH no se caracteriza por ser un compuesto de alta acidez, encontramos que pierde fácilmente su hidrógeno del grupo OH frente al carbonato, por lo que no fue posible obtener una estructura estable del complejo  $[CO_3^{2-} \cdot (MeOH)]$ .

Al colocar dos moléculas de MeOH se encuentran preferentemente dos tipos de interacciones con OH,  $C-O \cdots H-O$  y con el grupo metilo  $C-O \cdots H-C$  del metanol, siendo de más fuerza del tipo de la primera. En la Figuras 3.12(a) y 3.12(b) se muestran tres de las conformaciones de 2 moléculas de solvente con el soluto. En ambas estructuras el carbonato hace contacto con el solvente en dos

extremos. A diferencia de la Figura 3.12(c) donde el carbonato es atacado un sólo "vértice", el  $\text{CO}_3^{2-}$  aún posee la suficiente fuerza para desprender al hidrógeno de uno de los MeOH.



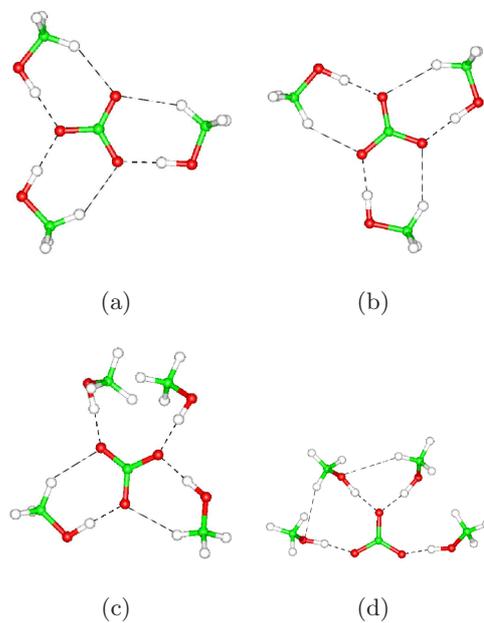
**Figura 3.12.** Tres conformaciones posibles para el carbonato con dos moléculas de metanol.

Al rodear al carbonato con 3 moléculas del solvente, las moléculas de MeOH pueden adquirir distintas conformaciones manteniendo el contacto del puente del hidrógeno en el plano. En las Figuras 3.13(a) y 3.13(b) se muestran dos posibles conformaciones que maximizan los contactos con los oxígenos de carbonato, ya sean con el grupo OH ó con el Me del metanol. Presumiblemente el efecto estérico del grupo Me en el metanol, en conformeros de 4 moléculas de metanol, no permite interacciones  $C-O \cdots H-O$  en el plano. Además, la fuerza atractiva del carbonato se ve considerablemente disminuida con lo que pierde los contacto  $C-O \cdots H-C$  como se aprecia en las Figuras 3.13(c) y 3.13(d).

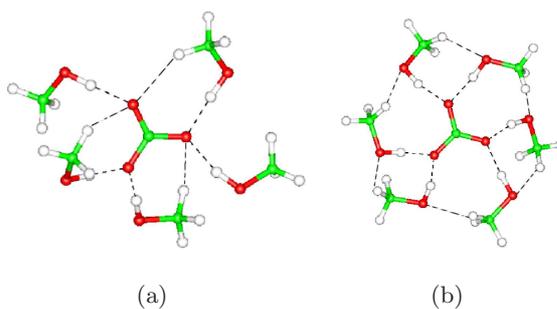
De forma similar a casos anteriores, al aumentar el número de moléculas de solvente aumenta el número de conformaciones con mínima energía, principalmente por las interacciones entre moléculas de solvente. En la Figura 3.14(a) y 3.14(b) se muestran algunos de los posibles mínimos para 5 y 6 moléculas de metanol alrededor del carbonato.

Al comparar las interacciones del carbonato con agua y con metanol, en principio, el comportamiento sería distinto en cada solvente. Sin embargo, la naturaleza de la interacción en ambos casos no es tan distinta, predominan contactos tipo puente de hidrógeno del solvente con los oxígenos del soluto. En el caso de agua, es marcada la interacción entre las moléculas del solvente, las conformaciones agua-agua están determinadas por el contacto con el soluto.

En la Figura 3.15 se muestra la interacción promedio por molécula de solvente con el dianión de carbonato. Los valores en la energía de interacción es muy similar al caso carbonato y agua. Esto

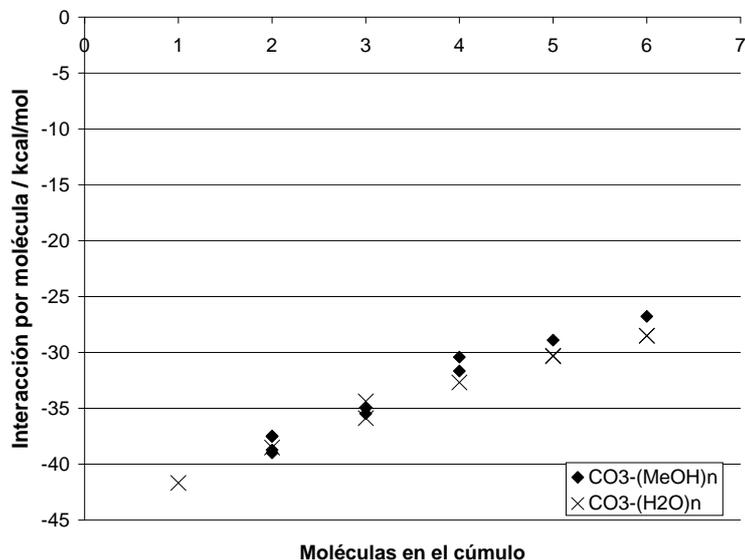


**Figura 3.13.** Dos conformaciones posibles para el carbonato a), b) con tres y c), d) con cuatro moléculas de metanol.



**Figura 3.14.** Conformaciones posibles para el carbonato con a) cinco y b) seis moléculas de metanol.

presupone que en la primera esfera de solvatación el dianión carbonato atrae con la misma intensidad tanto al agua como al metanol.



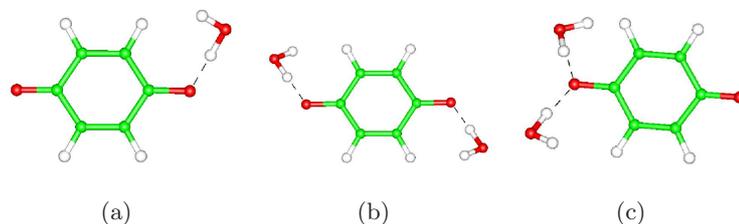
**Figura 3.15.** Interacción promedio por molécula en la solvatación del carbonato utilizando agua y metanol para diferentes configuraciones.

### 3.3. Interacción del Dianión de la Benzoquinona y Agua

El dianión de la *p*-benzoquinona ( $BQ^{2-}$ ) es una especie bastante estable en solución. En especial en solventes polares como agua, metanol, dimetilsulfóxido. En este punto se abordó la solvatación discreta con moléculas de agua. Aunque es posible aproximar las moléculas de solvente en otras conformaciones preferentemente las optimizaciones llevan a la interacción  $O \cdots H$  dando lugar a las configuraciones más estables.

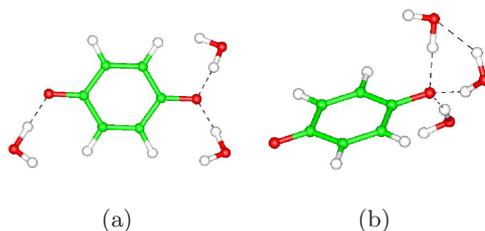
En la Figura 3.16(a) se esquematiza la conformación encontrada para la interacción de la  $BQ^{2-}$  con una molécula de agua. Claramente esta estructura es plana debido a que satisface la menor repulsión de los pares electrónicos. Así mismo, en las Figuras 3.16(b) y 3.16(c) se muestran dos conformaciones posibles para la interacción del soluto con dos moléculas de solvente. Ciertamente la estructura 3.16(b) es de menor energía, aunque la estructura del cúmulo 3.16(c) deja un oxígeno libre para interactuar.

En el caso de la tercera hidratación de la  $BQ^{2-}$  se obtuvieron 2 conformaciones, ver Figura 3.17. Nuevamente la estructura más estable es la representada en 3.17(a) la cual disminuye el momento



**Figura 3.16.** Interacción de  $BQ^{2-}$  frente a) a una molécula de agua, b) y c) con dos moléculas de agua.

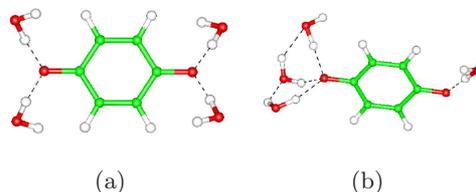
dipolar del cúmulo. Las conformaciones del solvente en la Figura 3.17 posiblemente no son las únicas, debido a que las interacciones solvente-solvente son más débiles que las soluto-solvente, es predecible que a temperaturas ambientales exista una gran cantidad de conformaciones distintas. La que se muestra es sólo una de las tantas posibles.



**Figura 3.17.** Dos conformaciones posibles de  $BQ^{2-}$  con tres moléculas de agua.

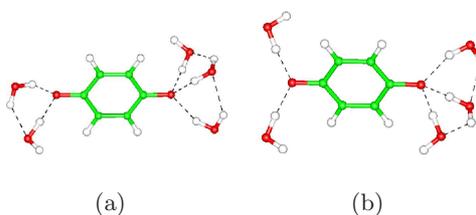
Partiendo de las estructuras de la Figura 3.17, se aproximó una cuarta molécula de solvente resultando las conformaciones de la Figura 3.18. En este caso no fue posible adicionar 4 moléculas de agua directamente a un sólo oxígeno, a partir de la cuarta molécula de agua, en un sólo extremo, comienzan preferentemente las interacciones agua-agua. Podemos decir que cada oxígeno principalmente se saturaría con 3 moléculas de agua, al menos en el caso de fase gas. En términos de estabilidad relativa la conformación 3.18(a) predomina sobre 3.18(b).

Al colocar 5 moléculas de agua fue posible obtener las conformaciones 2-3, ver Figura 3.19. Como es de esperarse, al aumentar el número de moléculas de solvente las conformaciones que pueden adoptar al interaccionar entre ellas es muy grande. La diferencia en energía entre los cúmulos en la Figura 3.19(a) y 3.19(b) es de 0.2 kcal/mol debido a las interacciones solvente-solvente, que ciertamente



**Figura 3.18.** Dos conformaciones posibles de  $BQ^{2-}$  con cuatro moléculas de agua.

proporcionan mayor estabilidad al sistema.



**Figura 3.19.** Dos conformaciones posibles de  $BQ^{2-}$  con cinco moléculas de agua.

Las energías correspondientes de algunos de estos complejos se reportan en la Tabla 3.4. La diferencia más grande entre mínimos se encuentra en el aducto formado por 2 moléculas de agua. De igual forma al carbonato, las diferencias entre los distintos mínimos es cada vez más pequeña, aunque se espera un mayor número de mínimos al aumentar el número de moléculas de solvente.

**Tabla 3.4.** Energías de interacción de  $n$  moléculas de agua frente a la  $BQ^{2-}$ , energías en kcal/mol.

$n$	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5
$\Delta E$	-28.6	-55.0	-52.5	-77.4	-74.6	-72.7	-98.0	-96.5	-116.8	-116.7

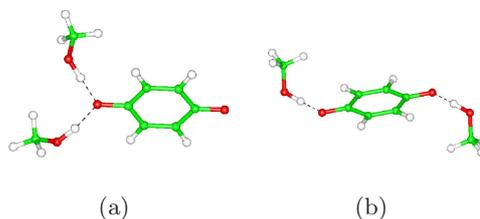
### 3.4. Interacción del Dianión de la Benzoquinona y Metanol

Este alcohol, a pesar de ser el más chico respecto a la gran familia de alcoholes, al coordinarse influye de manera importante su grupo metilo. El grupo metilo además de ser voluminoso aumenta los grados de libertad del sistema tanto en ángulos y distancias como en ángulos de rotación. Este

sistema es de interés ya que existen algunas evidencias experimentales sobre el número de moléculas de  $MeOH$  que pueden rodear a la quinona en un solvente de dimetilsulfóxido. [111, 112, 113, 114] La relación  $BQ^{2-}$  y  $MeOH$  puede ser 1:2, 1:4 y 1:6.[115] Para estudiar las posibles conformaciones del  $MeOH$  coordinado con  $BQ^{2-}$ . Se acercó, de forma sucesiva, cada alcohol con el hidrógeno del grupo  $OH$  apuntando hacia uno de los oxígenos del  $BQ^{2-}$ .

Al estudiar la interacción con una molécula de solvente se encontró que la  $BQ^{2-}$  es capaz de desprotonar al metanol debido a la fuerza atractiva. La superficie de energía potencial en la interacción del  $BQH^- \cdots MeO^-$  presenta un pozo plano. Esto tiene repercusión al obtener frecuencias imaginarias pequeñas en un análisis de modos normales de vibración. Para evitar esto, es necesario optimizar a este complejo con estrictos parámetros de convergencia en la energía y sus gradientes.

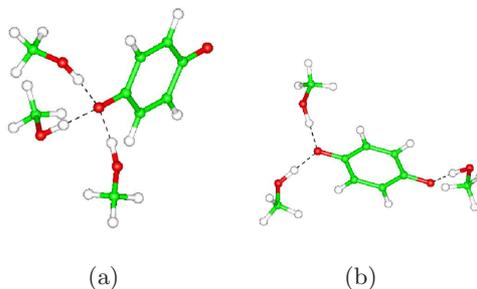
Al adicionar el segundo alcohol la fuerza de atracción de la  $BQ^{2-}$  se ve disminuida de manera que ya no es capaz de retirar protones del  $MeOH$ , como se aprecia en las dos conformaciones posibles de esta interacción en la Figuras 3.20(a) y 3.20(b).



**Figura 3.20.** *p*-benzoquinona solvatado con dos moléculas de metanol.

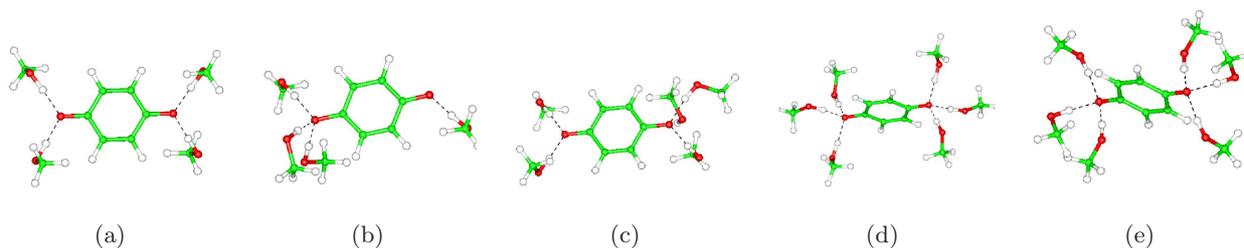
Aunque el oxígeno del metanol posee cierta capacidad para formar contactos tipo puente de hidrógeno  $C-H \cdots O$ , en esta interacción no es apreciable entre moléculas de solvente. Al aproximar una molécula más de solvente partiendo de las Figuras 3.20(a), se tienen las posibilidades de dejar uno de los oxígenos libres o comenzar a interactuar en el otro extremo. Al estudiar las energías relativas de estos sistemas la estructura 3.21(b) es de menor energía.

Las estructuras de la Figura 3.22 presentan la cuarta, quinta y sexta solvatación. Para la  $BQ^{2-}$ , al igual que los oxianiones, la capacidad de atraer al solvente polar siempre es hacia los oxígenos. Así, el número de contactos solvente-soluto es muy pequeño, por otra parte, al aumentar al número de partículas al sistema aumenta considerablemente el número de grados de libertad, por lo que los



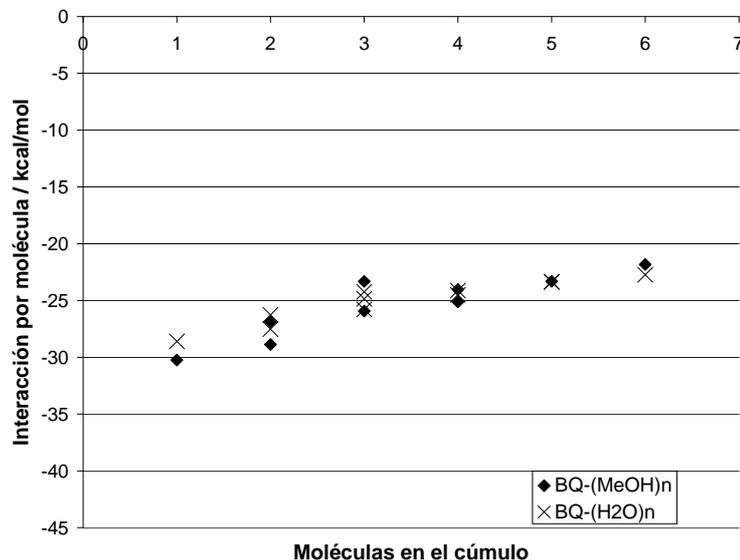
**Figura 3.21.** *p*-benzoquinona interactuando con tres moléculas de metanol en a) un solo oxígeno y b) una y dos moléculas de metanol por oxígeno.

arreglos en las interacciones solvente-solvente puede poseer un gran número de mínimos.



**Figura 3.22.**  $BQ^{2-}$  interactuando frente de (a,b) 4 , (c) 5 y (d,e) 6 moléculas de MeOH.

De forma similar al carbonato hemos comparado las interacciones promedio de moléculas del solvente con el soluto. Las interacciones promedio por molécula de solvente están graficadas en la Figura 3.23. A simple vista las interacciones entre el solvente-soluto son de la misma magnitud en los dos solventes tratados (agua y MeOH). En este sentido, las interacciones con el solvente son mayores en el carbonato que con la quinona, como se aprecia al comparar las Figuras 3.15 y 3.23. Aunque el carbonato es de menor tamaño que la  $BQ^{2-}$ , este posee 3 oxígenos que se caracterizan por enriquecerse de electrones, por la electronegatividad de este átomo.



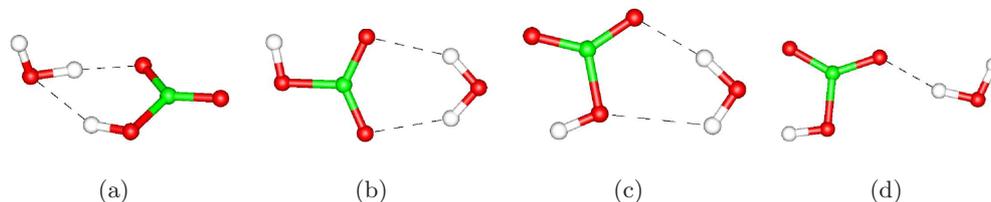
**Figura 3.23.** Energía de interacción promedio por molécula en la solvatación de la  $BQ^{2-}$  utilizando agua y metanol.

### 3.5. Interacción entre Bicarbonato y Agua

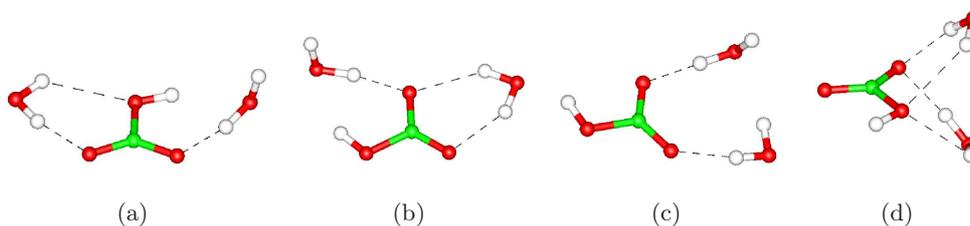
A diferencia del carbonato, el anión bicarbonato posee un protón que rompe su simetría y disminuye su carga neta. Los sitios potenciales de solvatación se ven disminuidos respecto al carbonato. Además, al poseer un protón la fuerza para atraer moléculas polares se ve considerablemente disminuida.

Al estudiar la primera hidratación del bicarbonato, el número de sitios distintos de solvatación aumentó respecto al carbonato. Las cuatro de las conformaciones posibles están representadas en la Figura 3.24. Al adicionar una segunda agua se obtuvieron cuatro conformeros distintos, ver Figura 3.25. En la tercera solvatación se obtuvieron sólo tres conformeros, ver Figura 3.26. Y en la cuarta solvatación tres conformeros, ver Figura 3.27. A partir de cinco aguas, las moléculas se ordenan en la segunda esfera de solvatación. En las figuras que muestran la solvatación del bicarbonato, se observa que al aumentar el número de moléculas solvatantes hay una pérdida en la planaridad.

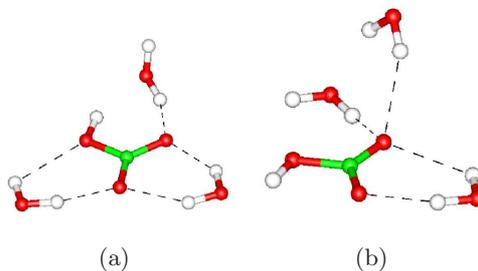
Debido al costo computacional que lleva incrementar el número de partículas de solvente, y la búsqueda de sus mínimos conformacionales, resulta impráctico estudiar la solvatación con decenas de



**Figura 3.24.** Interacción del anión bicarbonato con una molécula de agua



**Figura 3.25.** Interacción del anión bicarbonato con dos moléculas de agua.

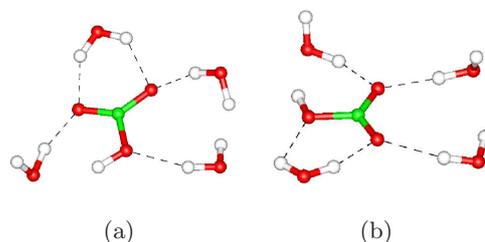


**Figura 3.26.** Interacción del anión del bicarbonato con tres moléculas de agua.

moléculas de solvente. Así, se propone solvatar al sistema con solvente continuo isotrópico polarizable. En este caso se utilizó el método COSMO, ver sección 1.4.2 en la página 20. Sin embargo, este método en su construcción no toma en cuenta la estructura del solvente así como las interacciones debido a la polarización de las moléculas involucradas y términos finos como la dispersión.

Se propuso rodear al soluto con un solvente continuo e incluir algunas moléculas de forma discreta. Esto está representado por la ecuación química



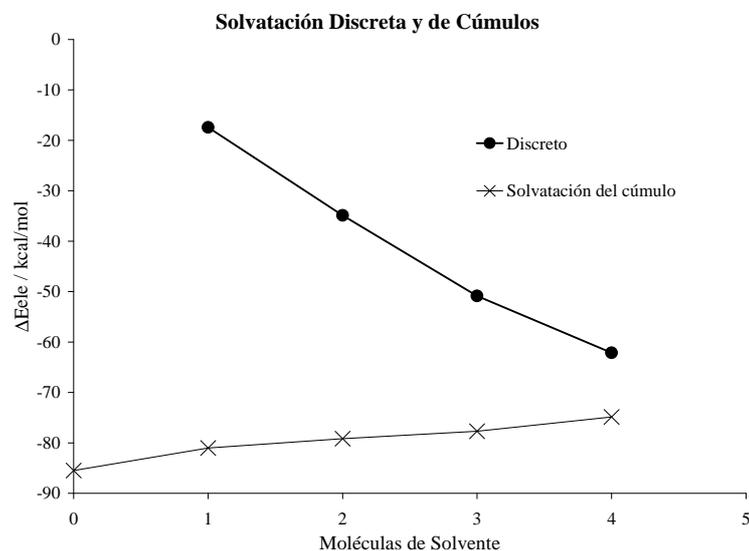


**Figura 3.27.** Interacción del anión del bicarbonato con cuatro moléculas de agua.

donde el caso extremo es  $n = 0$ , el solvente continuo frente al soluto.

Las energías de solvatación discreta del anión bicarbonato de 1 a 4 moléculas de agua están esquematizadas en la Figura 3.28. En la misma figura se muestra la energía para solvatar estos cúmulos con el medio continuo. El solvente continuo se modeló utilizando el método COSMO con la constante dieléctrica del agua. De esta figura, debido a la curvatura del caso discreto se aprecia la intensidad con que el bicarbonato recibe cada molécula de agua adicional. Si bien no es posible extrapolar aún del comportamiento que seguirían los puntos mostrados, debido a que en cada esfera de solvatación la atracción se da con distinta intensidad, se esperaría que llegue a poseer un comportamiento asintótico. Desde luego que al estudiar la solvatación sucesiva se puede observar el comportamiento cooperativo para disminuir la fuerza de los contactos del soluto con el solvente. Al considerar al solvente tanto moléculas discretas como un continuo podríamos llamar a este proceso una solvatación híbrida. En la Figura 3.28 es posible apreciar la disminución de interacción del solvente frente al cúmulo debido al aumento del número de partículas del mismo solvente.

Cabe señalar que el objetivo de este trabajo no es obtener  $\Delta G_{sol}$ , ya que obtener este valor requeriría considerar un gran número de moléculas de solvente a una determinada temperatura, esto es prohibitivo para cálculos *ab initio*. Sin embargo, la metodología mostrada fue importante para estudiar el tipo y la fuerza atractiva del soluto frente a algunas moléculas del solvente, lo que podríamos considerar los primeros pasos de la solvatación. Esto es de importancia si lo que se requiere es parametrizar las interacciones en las regiones donde es relevante la estructura del solvente al interaccionar con el soluto. Además puede ayudar a comprender la estabilidad relativa de una determinada conformación en solución, y poder considerar la interacción de distintos tipos de



**Figura 3.28.** Comparación de la solvatación discreta y la solvatación de los cúmulos formados por bicarbonato con moléculas explícitas de agua y envueltos en un medio continuo.

moléculas rodeadas de un solvente de naturaleza distinta a estas moléculas.

### 3.6. Conclusiones

El carbonato se une con moléculas de agua formando interacciones con gran direccionalidad del tipo puentes de hidrógeno, donde sus oxígenos actúan como aceptores de puente hidrógeno. Sin embargo, por la magnitud de estas interacciones no pueden ser caracterizadas con parámetros tradicionales de puente de hidrógeno. Los cúmulos de carbonato hidratado reproducen los parámetros geométricos de otros oxianiones en fase cristalina. El estudio comprendió hasta seis moléculas de solvente. El arreglo de moléculas de solvente está primeramente determinado por la interacción con el carbonato, sin embargo, al aumentar el número de moléculas de solvente estas disminuyen la capacidad atractiva del soluto y forman interacciones solvente-solvente. En el sistema carbonato-agua, el BSSE por molécula disminuye al aumentar el número de moléculas de solvente. El metanol y el agua presentan interacciones con el carbonato del mismo orden de magnitud, formando interacciones soluto solvente de la misma naturaleza. Con una o dos moléculas de agua es posible obtener la protonación del car-

bonato para formar bicarbonato e hidroxilo en una conformación mutuamente atractiva. El dianión de la benzoquinona puede formar interacciones estables  $O \cdots H - O$  hasta con 6 moléculas, ya sean de agua o metanol. La benzoquinona con una molécula de metanol tiende a ganar un protón para formar un metóxido.

## Capítulo 4

---

# Reactividad de Compuestos Quinoides

---

### 4.1. Efecto del Sustituyente

La molécula de la *p*-benzoquinona (BQ) ha despertado el interés de varios grupos de investigación ya que es una molécula representativa de la familia de estructuras quinoides, las cuales tienen una importante actividad biológica y son de interés tecnológico. [116, 117, 118] Esto se debe principalmente a sus propiedades oxido-reductoras y ácido-base, ya que es capaz de mantenerse en forma aniónica en distintos solventes. Sus propiedades oxidoreductoras se deben a la alta deslocalización electrónica en su anillo aromático, que se conjuga con los oxígenos con enlaces tipo  $\pi$ . Lo cual permite que la densidad electrónica pueda distribuirse a lo largo de toda la molécula. La capacidad de aceptar o entregar electrones característica de la BQ se puede controlar a través de modificar a sus sustituyentes en el anillo aromático. En la Tabla 4.1 se muestran los potenciales de media onda ( $E_{1/2}$ ) de la reducción\* de algunas especies de BQ sustituidas arregladas en orden ascendente en la magnitud de sus  $E_{1/2}$ , datos obtenidos según la referencia [119]. El proceso que describe este experimento está definido por la siguiente ecuación química



---

\* Un potencial de media onda describe la capacidad de una especie para reducirse u oxidarse. Está definido para una semireacción cuando el cociente de la actividad de reactivos y productos es igual a la unidad.

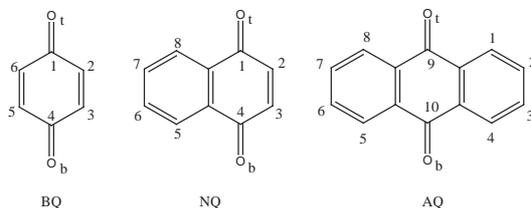
que refiere a la primera transferencia de carga negativa al compuesto A. \*\*

**Tabla 4.1.** Potenciales de media onda de BQ sustituidas, respecto al electródo de ferroceno.

$E_{1/2} / V \text{ vs } F_c^+ / F_c$	
<b>BQ Sustituidas</b>	
TCIBQ	-0.34
TFBQ	-0.358
26CIBQ	-0.516
25CIBQ	-0.535
CIBQ	-0.602
PhBQ	-0.842
BQ	-0.851
MeBQ	-0.928
TButBQ	-0.958
Q0	-0.99
25MeBQ	-1.002
26MeBQ	-1.01
26MeOBQ	-1.05
25TButBQ	-1.059
26TButBQ	-1.074
TMeBQ	-1.175

Incluso, se ha observado que una vez que se ha reducido la BQ neutra, sus especies aniónicas ven

\*\* Nomenclatura usada para los compuestos quinoides nombrados a lo largo de trabajo, de acuerdo con la numeración de la fig. 4.1. Benzoquinonas: 1,4-benzoquinona [BQ], 2-metil-1,4-benzoquinona [MeBQ], 2-terbutil-1,4-benzoquinona [TButBQ], 2-fenil-1,4-benzoquinona [PhBQ], 2-cloro-1,4-benzoquinona [CIBQ], 2,5-dimetil-1,4-benzoquinona [25MeBQ], 2,6-dimetil-1,4-benzoquinona [26MeBQ], 2,5-dicloro-1,4-benzoquinona [25CIBQ], 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona [26CIBQ], 2,5-diterbutil-1,4-benzoquinona [25TButBQ], 2,6-diterbutil-1,4-benzoquinona [26TButBQ], 2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinona [26Me-OBQ], 5-metil-2,3-dimetoxi-1,4-benzoquinona [Q0], tetrametil-1,4-benzoquinona [TMeBQ], tetrafluoro-1,4-benzoquinona [TFBQ], tetracloro-1,4-benzoquinona [TCIBQ]. Naftoquinonas: 1,4-naftoquinona [NQ], 2-metil-1,4-naftoquinona [MeNQ], 2-metoxi-1,4-naftoquinona [MeONQ], 2-bromo-1,4-naftoquinona [BrNQ]; Y antraquinonas: 9,10-antraquinona [AQ], 2-metil-9,10-antraquinona [MeAQ], 2-etil-9,10-antraquinona [EtAQ], 2-terbutil-9,10-antraquinona [TButAQ], 2-cloro-9,10-antraquinona [2ClAQ], 2-hidroximetil-9,10-antraquinona [CH2OHAQ]

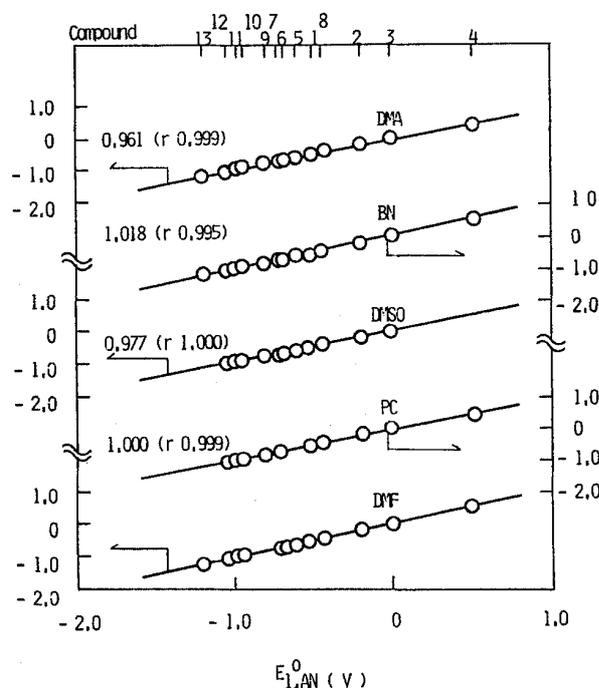


**Figura 4.1.** Numeración de los centros de sustitución en benzoquinona (BQ), naftoquinona (NQ) y antraquinona (AN).

modificada su capacidades de retener protones, es decir, al cambiar su estado de oxidación puede actuar como ácido o base. Entre las especies con propiedades similares a la BQ podemos considerar a la naftoquinona y a la antraquinona, que en conjunto son conocidos como compuestos *para*-quinoides. Los compuestos quinoides, y sus derivados sustituidos, presentan una gran estabilidad para mantenerse reducidos en distintos solventes. Se ha observado que existe una relación lineal entre sus potenciales de electrodo cuando se han evaluado con distintos solventes. En la Figura 4.2, Sasaki *et al* [120] muestran la relación entre potenciales de electrodo de compuestos quinoides<sup>\*\*\*</sup> en varios solventes: acetonitrilo (AN) y solventes apróticos como: benzonitrilo (BN), N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA) y carbonato de propileno (PC). Es importante mencionar que los solventes considerados por Sasaki poseen una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) tal que cubren una amplia muestra de solventes polares, desde  $\epsilon=64.4$  (PC) hasta  $\epsilon=25.2$  (BN). Este estudio nos sugiere que los solventes afectan de forma similar a las especies quinoides en la transferencia de electrones del electrodo al soluto. Como este es un caso particular, no necesariamente la conclusión corresponderá con otras familias de compuestos. Esta misma observación se ha hecho en compuestos como el nitrobenzono y sus derivados. [121]

Ahora bien, el objetivo de este trabajo es reproducir la tendencia de los valores obtenidos experimentalmente, obtenidos mediante métodos electroquímicos, para el proceso descrito en la ecuación química 4.1. Además, predecir las regiones posibles de la molécula en donde el electrón adicional pueda alojarse aumentando la reactividad del sistema a estudiar, en especial, con un énfasis en el

<sup>\*\*\*</sup> Compuestos numerados considerados por Sasaki: 1. BQ, 2. 25ClBQ, 3. TCIBQ, 4. 2,3-diciano-5,6-dicloro-1,4-benzoquinona, 5. MeBQ, 6. 25MeBQ, 7. NQ, 8. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 9. MeNQ, 10. AQ, 11. MeAQ, 12. 1-amino-9,10-antraquinona, 13. 1,4-diamino-9,10-antraquinona.



**Figura 4.2.** Relación de  $E_{1/2}$  con el solvente AN y diferentes solventes (DMA , DMSO, PC, DMA, DMF). Obtenido del texto de Sasaki *et al.* [120]. Ver abreviaciones en el texto y pie de página.

efecto de sus sustituyentes.

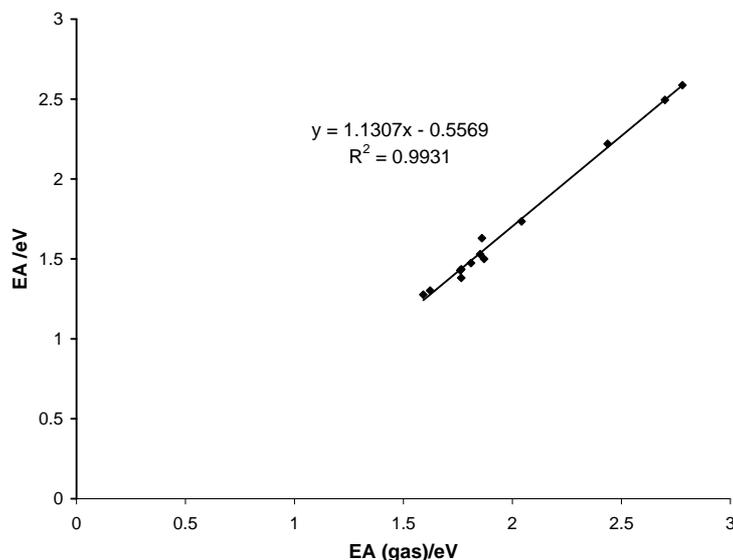
La estructura electrónica de los sistemas estudiados se obtuvo con el funcional BLYP e híbridos B3LYP y BHLYP. Con los conjuntos de base 6-31G\*\*, TZVP y 6-31++G\*\*, el caso de las especies iónicas de capa abierta se calculó sin restricciones para todos los orbitales. Una vez optimizadas en su nivel de teoría cada una de las geometrías se calculó un análisis de fuerzas para verificar que no se presentaran frecuencias imaginarias y que realmente se trate de un mínimo local.

#### 4.1.1. Energías de Ionización y Afinidad electrónica

Debido a la consistente participación del solvente en la transferencia de carga a sistemas quinoides en solución, extrapolaremos esta observación al caso extremo donde el solvente no está presente, con la consideración que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K y en el vacío.

En la Figura 4.3 se muestra la relación de la afinidad electrónica (EA) de algunos compuestos

quinoides, en fase gas, obtenida experimentalmente [122] y con el método BHLYP/6-31++G<sup>\*\*</sup>. De esta representación podemos observar una relación lineal.



**Figura 4.3.** Comparación de valores experimentales y teóricos de la afinidad de electrón en compuestos quinoides. Los resultados teóricos obtenidos con el método BHLYP/6-31++G<sup>\*\*</sup>.

La relación lineal mostrada en la Figura 4.3 se observó con distintos niveles de teoría en 13 especies quinoides, tanto en transferencias adiabáticas como verticales. \*\*\*\* El uso de funcionales híbridos se debe a que en todas las especies aniónicas se encontraron orbitales HOMO ligados, lo que no pasa con el BLYP, ver 2.5 en la página 32. Para el estudio de la relación que pueda existir entre valores experimentales y teóricos, se utilizó el método de mínimos cuadrados para obtener los parámetros de recta. La ecuación de la recta se consideró como

$$EA^{teor.} = mEA^{exp.} + b. \quad (4.2)$$

Los parámetros de las rectas obtenidas están resumidas en la la Tabla 4.2 así como el coeficiente de correlación entre puntos,  $R^2$ . Examinando esta tabla, el cambio en la pendiente muestra que el

---

\*\*\*\* Un proceso de transferencia de electrón vertical se da cuando la geometría inicial y final son constantes. La transferencia adiabática se da cuando existe una relajación de la geometría inicial. En especial es correcto considerar procesos verticales cuando estos se dan en periodos de tiempo muy pequeños y la relajación de la estructura es despreciable.

empleo de una base pequeña subestima la EA. El uso de funciones polarizadas es determinante para mejorar los resultados con cualquier funcional de intercambio y correlación. De los valores obtenidos con distintos niveles de teoría podemos destacar los obtenidos con BLYP/TZVP, tanto verticales como adiabáticos, por la correlación entre los puntos de la recta. Sin embargo, el aumentar el intercambio de HF y el uso de funciones difusas muestran los valores más confiables (BHLYP/6-31++G\*\*).

**Tabla 4.2.** Parámetros de la recta obtenida al comparar la afinidad electrónica experimental y la obtenida con métodos teóricos. <sup>a</sup>

Método		Vertical			Adiabático		
		6-31G**	TZVP	6-31++G**	6-31G**	TZVP	6-31++G**
BLYP	<i>m</i>	0.934	0.990	0.967	0.994	1.041	1.025
	<i>b</i>	-0.579	-0.169	-0.062	-0.489	-0.046	0.038
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.933	0.997	0.989	0.956	0.997	0.991
BHLYP	<i>m</i>	1.139	1.140	1.131	1.208	1.200	1.198
	<i>b</i>	-0.998	-0.612	-0.557	-0.807	-0.385	-0.358
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.978	0.992	0.993	0.984	0.992	0.989
B3LYP	<i>m</i>	1.762	1.033	1.039	1.996	1.098	1.101
	<i>b</i>	-0.244	-0.136	-0.115	-0.456	0.003	0.026
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.977	0.986	0.992	0.975	0.993	0.991

<sup>a</sup> Compuestos considerados: 25CIBQ, 25MeBQ, 26MeBQ, 26TButBQ, AQ, BQ, MeBQ, MeNQ, NQ, PhBQ, TCIBQ, TFBQ, TMeBQ.

Un análisis similar se realizó para la primer energía de ionización (*EI*), proceso donde el sistema pierde un electrón. En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de recta obtenidos a partir de los valores reportados de 10 especies quinoideas. Curiosamente, en este caso la relación lineal es mucho menor que la encontrada que en el caso de las *EAs*.<sup>\*\*\*\*\*</sup> Al analizar la pendiente de las rectas graficadas con los datos de la Tabla 4.3. Claramente se muestra que los funcionales BLYP y BHLYP subestiman las *EI* con el conjunto de base pequeña, mientras que B3LYP sobrestima. Crecer sistemáticamente el conjunto de base mejora la valoración de esta propiedad. De esta tabla las peores correlaciones (*R*<sup>2</sup>)

<sup>\*\*\*\*\*</sup> Hay que recordar que el teorema de Koopmans en DFT-KS sólo tiene sentido para la *EI*, considerando los orbitales internos congelados.

**Tabla 4.3.** Parámetros de recta obtenida al comparar el potencial de ionización experimental y la obtenida con métodos teóricos.

Método		6-31G**			6-31++G**		
		6-31G**	TZVP	6-31++G**	6-31G**	TZVP	6-31++G**
		Vertical			Adiabático		
BLYP	$m$	0.904	1.000	1.054	0.883	1.013	1.039
	$b$	-0.009	-0.547	-1.165	0.025	-0.874	-1.192
	$R^2$	0.935	0.863	0.985	0.958	0.980	0.980
BHLYP	$m$	0.835	0.953	1.019	0.743	0.915	0.988
	$b$	1.970	1.333	0.128	2.753	1.563	0.207
	$R^2$	0.506	0.311	0.828	0.398	0.332	0.844
B3LYP	$m$	1.762	1.139	1.005	1.996	1.289	0.882
	$b$	1.109	-1.181	-0.036	1.668	-2.849	0.992
	$R^2$	0.956	0.803	0.786	0.940	0.924	0.946

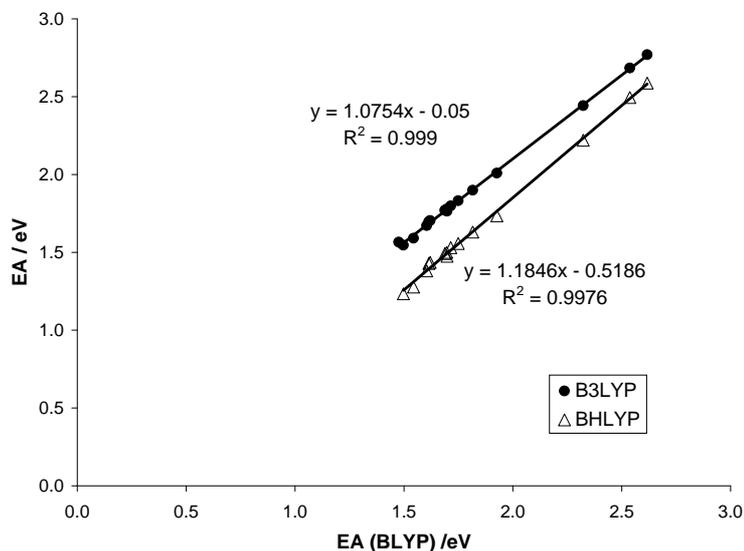
<sup>a</sup> Compuestos considerados: 25ClBQ, AQ, BQ, MeBQ, MeNQ, NQ, TCIBQ, TFBQ, TMeBQ, ClNQ.

son obtenidas con el funcional BHLYP. Ciertamente en la parametrización B3LYP se ha procurado mejorar la correlación en este tipo de propiedades. Sin embargo, como se muestra en esta tabla no necesariamente en estos sistemas proporciona los resultados más satisfactorios.

Haciendo un paréntesis a nuestra discusión, comparamos la relación que pueda existir entre los valores de la afinidad electrónica obtenida con el funcional BLYP y los funcionales híbridos considerados en este capítulo, utilizando la base 6-31++G\*\*, esta comparación se muestra en la Figura 4.4. En esta Figura claramente se observa que existe una relación lineal entre las EA provenientes de los funcionales considerados.

En la Figura 4.5 se hace la misma comparación entre distintos funcionales utilizando *EI*s. Ciertamente, la relación lineal no es tan buena como en el caso de *EA*s. A diferencia de las *EA*s, las *EI*s ocurren con mucho mayor energía que las *EA*, y los sistemas considerados sólo abarcan un intervalo pequeño del todo el plano *XY*.

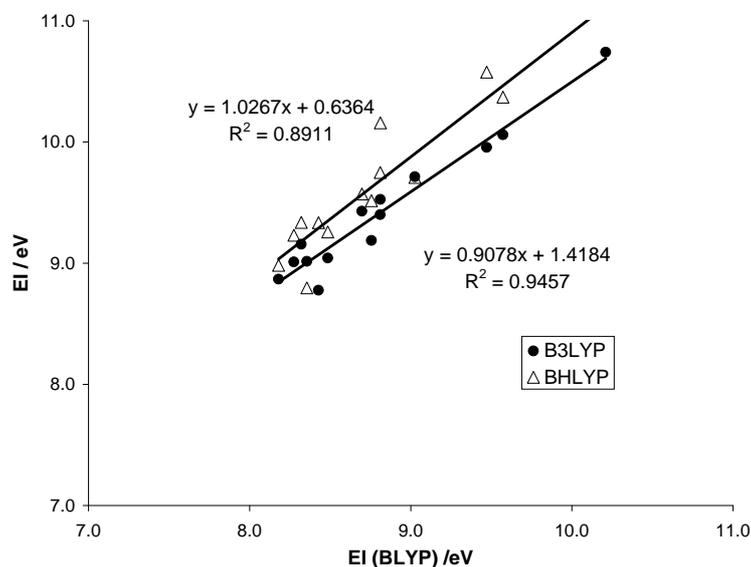
Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran la relación entre valores experimentales correspondientes a los



**Figura 4.4.** Comparación de EA obtenida con el funcional BHLYP y los funcionales BLYP y B3LYP, con el conjunto de base 6-31++G\*\*, unidades en eV.

procesos  $EA$  y  $EI$  en fase gas y los valores teóricos tanto vertical como adiabático. En los valores experimentales no es posible asegurar si en efecto se trata de procesos verticales o adiabáticos, ya que esto depende de la técnica experimental utilizada. En el caso teórico la diferencia en energía un proceso vertical y uno adiabático en afinidades electrónica está en un intervalo de 5 a 9 kcal/mol y para la  $EI$  entre 2 y 7 kcal/mol, diferencia que permite distinguir claramente entre un proceso y otro, ya que se encuentra por fuera del margen de error del nivel de teoría utilizado. En la Figura 4.6 mostramos la relación en  $EA$  adiabática y vertical con el método BHLYP/6-31++G\*\*. Claramente encontramos una relación lineal para para distintos funcionales GGA híbridos en los compuesto estudiados. De esto, podríamos concluir que al menos en esta familia de especies quinoideas la relajación geométrica se da de forma consistente. Para un proceso totalmente diferente, excitaciones singulete-triplete y diferencias HOMO-LUMO, encontramos una relación similar, lo cual es discutido en el **Apéndice B**.

En la Figura 4.7 se muestra la relación que pueda existir entre  $EA$  y la energía del  $LUMO$  para BHLYP/6-31++G\*\*. Esta gráfica nos da cierta confianza para estimar la EA a partir de conocer

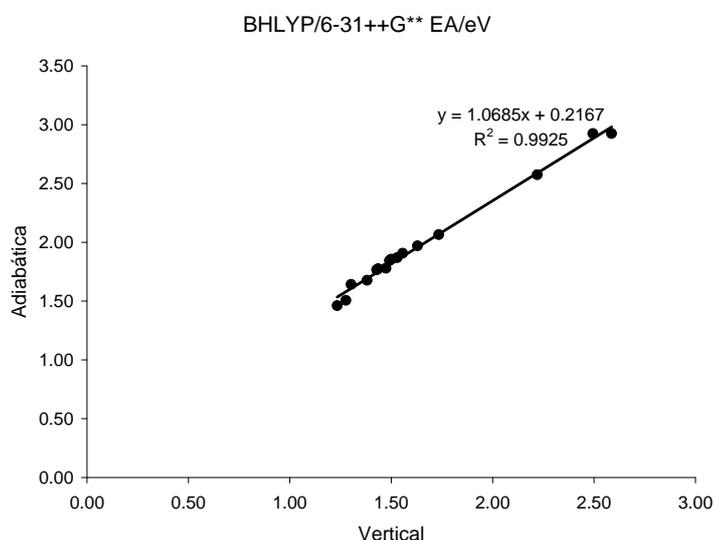


**Figura 4.5.** Comparación de EI obtenida con distintos funcionales con el conjunto de base 6-31++G\*\*, unidades en eV.

la energía de *LUMO*. Esto puede deberse a la ligera relajación de orbitales internos del sistema al ganar un electrón. El nivel de teoría BHLYP/6-31++G\*\* ofrece la menor dispersión de puntos si comparamos la correlación lineal en esta propiedad evaluada con otros métodos utilizados en este trabajo.

#### 4.1.2. Reproducción de Tendencias de Potenciales de Media Onda

Una vez validada la metodología para evaluar el proceso de la transferencia de un electrón a sistemas quinoides, y suponiendo que es posible generalizar la observación sobre la independencia aparente del solvente en este proceso, se buscó la relación que existe entre el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) evaluado en disolución de acetonitrilo [119] con la afinidad electrónica en fase gas. En la Tabla 4.4 mostramos la correlación lineal  $R^2$  entre la *EA* calculada (vertical y adiabática) y el potencial de media onda de 19 especies quinoides. Esta tabla muestra que existe una excelente correlación entre ambos valores. En esta tabla no se muestran parámetros, como la pendiente y la ordenada al origen, ya que la relación entre estas dos cantidades no tendría que ser idéntica. Es posible resaltar de la



**Figura 4.6.** Relación EA(vertical) vs EA(adiabático) con el método BHLYP/6-31++G\*\*.

Tabla 4.4 la mejoría en los valores de la  $R^2$  al aumentar el intercambio de HF y el aumento del tamaño del conjunto de base, aunque el adicionar funciones difusas mejora la correlación, la mejoría no es dramática respecto a TZVP. En general destaca el alto valor en la correlación que ofrece el nivel de teoría BHLYP/6-31++G\*\*. En los cálculos subsecuentes de este capítulo se utilizará este método, por la relación lineal encontrada entre EA y  $E_{1/2}$ .

Por otra parte, la correlación lineal de los puntos es mayor para el caso adiabático. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo entre las rectas obtenidas comparando el potencial de media onda y los casos de EA adiabático y vertical.

## 4.2. Región de Retención de Electrones

Uno de los objetivos en el estudio de especies quinoideas es el poder predecir su reactividad, en especial por la estabilidad de sus aniones. Determinar experimentalmente las regiones que cambian su actividad, una vez que el sistema recibe carga, puede presentar una dificultad debido a que en la práctica se manejan variables macroscópicas. En esta sección se discuten algunas propiedades que

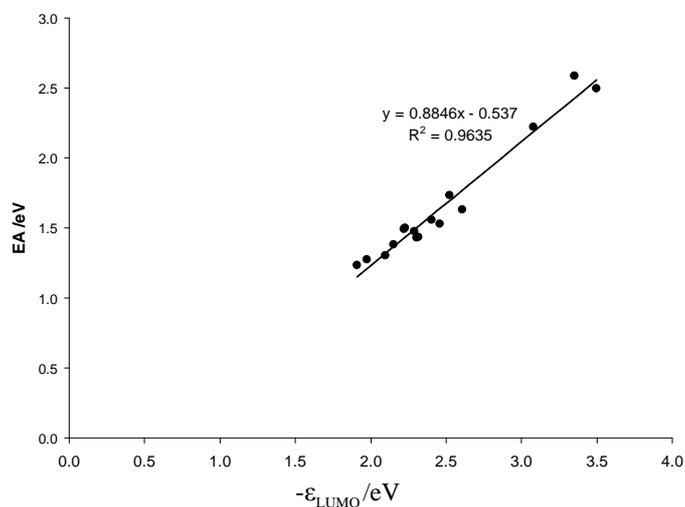


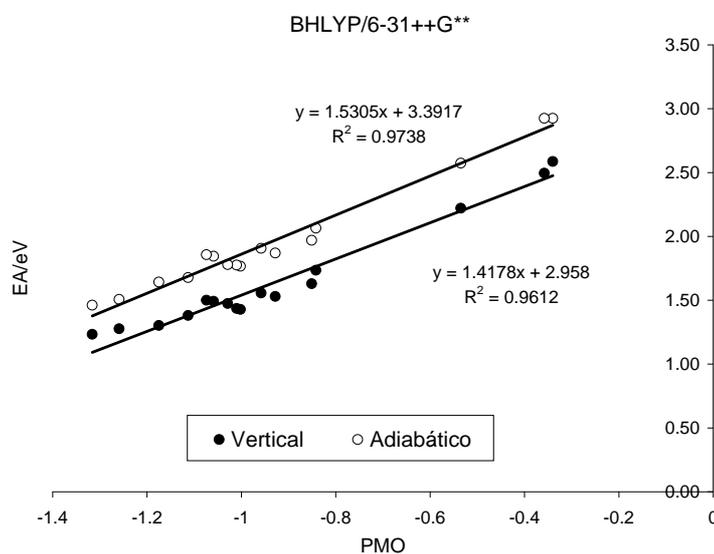
Figura 4.7. EA *vs* energía del LUMO evaluado con BHLYP/6-31++G\*\*.

Tabla 4.4. Correlación en la relación lineal ( $R^2$ ) entre EA teórica vs potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ).

Método	6-31G**		6-31++G**		6-31++G**	
		TZVP			TZVP	
	Vertical			Adiabático		
BLYP	0.863	0.961	0.949	0.882	0.967	0.968
BHLYP	0.917	0.955	0.961	0.936	0.972	0.974
B3LYP	0.872	0.931	0.956	0.914	0.966	0.972

pueden conocerse al de estudiar la estructura electrónica de quinonas sustituidas con la finalidad de distinguir qué regiones cambian su reactividad dados los sustituyentes presentes en el anillo de la benzoquinona. Esto es especialmente importante para diseñar moléculas *ad hoc*, con potenciales de media onda y actividad determinada.

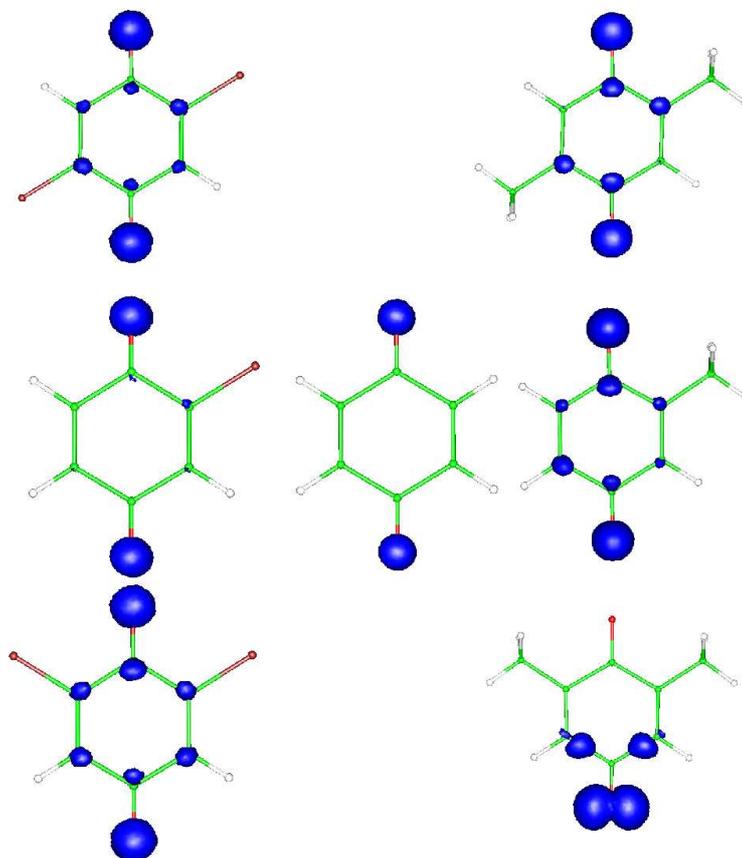
Para estudiar las regiones que incrementarían su carga debido al efecto del sustituyente, se estudió la densidad de espín,  $\rho_s$ , ec. 1.26. Esto debido a que una vez que la molécula recibe un electrón la multiplicidad del estado basal cambia a doblete. Para este estudio se utilizaron dos sustituyentes con propiedades distintas, el grupo metilo (-Me) y el cloro (-Cl). Estos dos grupos funcionales muestran



**Figura 4.8.** EA vs potencial del medio onda (PMO), utilizando el método BHLYP/6-31++G\*\* vertical y adiabático, unidades eV.

una capacidad contraria para donar y recibir electrones, siendo que el metilo inyecta densidad de carga a la quinona mientras que el cloro la retira. Examinando la Tabla 4.1 se observa cómo afectan estos sustituyentes a potenciales de media onda, las sustituciones con cloro disminuyen el potencial y el metilo lo aumenta, tomando la benzoquinona como blanco de referencia. En la Figura 4.9 se muestran las isosuperficies generadas con las densidad de espín de quinonas monosustituidas y doblemente sustituidas. En estas estructuras se observa, a 0.015 de corte de la isosuperficie, la  $\rho_s$  principalmente muestra regiones concentradas sobre los átomos de oxígeno. Al ser sustituido en la posición 2 con Me (MeBQ) se puede observar una mayor acumulación sobre el átomo de carbono C5 del anillo. Los metilos afectan en los carbonos en posiciones contrarias, de manera que el Me en C2 activa en C5 y el Me en C5 activa en C2. En el caso de las sustituciones 2 y 6 del grupo metilo, su efecto es a larga distancia ya que aumenta considerablemente en los carbonos C3 y C5 y sobre todo modifica considerablemente en el oxígeno del carbono C4, en este caso la densidad de espín se localiza a lo largo de los enlaces C3-C4 y C5-C4. Al sustituir con Cl la  $\rho_s$  aumenta en los carbonos sustituidos.

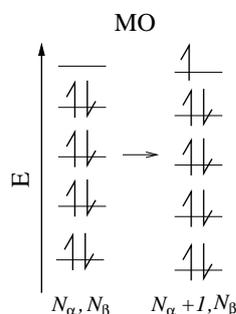
En la Figura 4.7, se observó la correlación que existe entre la energía del orbital LUMO y la



**Figura 4.9.** Densidad de espín de aniones de BQ sustituidas con Me y Cl

afinidad electrónica, con esto puede suponerse que en esta familia de compuestos se mantienen los orbitales congelados y simplemente recibe al electrón en el orbital LUMO. La Figura 4.10 esquematiza esta idea, donde los orbitales moleculares ocupados del neutro no se ven tan afectados por la adición de un electrón al orbital LUMO.

La Figura 4.11 muestra las isosuperficies de la función de Fukui  $f_{\alpha\alpha}^+$  que resulta de estudiar los cambios de la densidad  $\alpha$  debido al cambio en el número de electrones  $\alpha$ , y es efectiva en la medida que la densidad de  $\beta$  y el potencial externo no cambien. De este conjunto de gráficas se observa que el grupo metilo activa al carbono en el cual está sustituido y al carbono del extremo contrario del anillo, similar al análisis de la densidad de espín. El Cl activa preferentemente al átomo en el cual



**Figura 4.10.** Orbitales moleculares al recibir un electrón  $\alpha$  más.

está situado. En el caso del 26MeBQ, los Me activan considerablemente al carbono 4. Es importante señalar que la  $f_{\alpha,\alpha}^+$  y la densidad de espín ofrecen información distinta. Mientras que la  $\rho_s$  toma información de la densidad  $\alpha$  y  $\beta$  una vez que el electrón ha sido recibido por el sistema, en este caso la función de Fukui predice donde se alojaría este electrón suponiendo que la densidad  $\beta$  no se ha modificado

Si bien las superficies de la  $f_{\alpha,\alpha}^+$  de la Figura 4.11 proporcionan información de las regiones donde un electrón  $\alpha$  se alojaría preferentemente. Con estas cantidades no es posible comparar entre los carbonos de distintos sistemas para saber cual tendría mayor preferencia para recibir el electrón. Para poder hacer comparaciones entre sistemas se estudió la potencia electroceptora local.

### 4.3. Potencia Electroceptora Local, $\omega^+(\vec{r})$

De los índices de reactividad que proveen información sobre la capacidad de recepción de electrones está la potencia electroceptora,  $\omega^+$ . En particular la  $\omega^+$  posee una correlación mejor en sistemas con afinidades electrónicas y potenciales de ionización mayores a 2.0 eV. [70] En este caso las especies quinoideas son excelentes candidatos a ser estudiados con esta metodología.

En la Figura 4.12 se muestran las relaciones lineales encontradas entre la electrofilia  $\omega$  (ec. 1.20) y la potencia electroceptora  $\omega^+$  (ec. 1.22) con la afinidad electrónica, cantidades obtenidas de valores experimentales de sistemas quinoideas. La alta correlación y el acierto en los parámetros de la recta entre los puntos obtenidos con  $\omega^+$  vs EA se debe principalmente a que esta cantidad es altamente

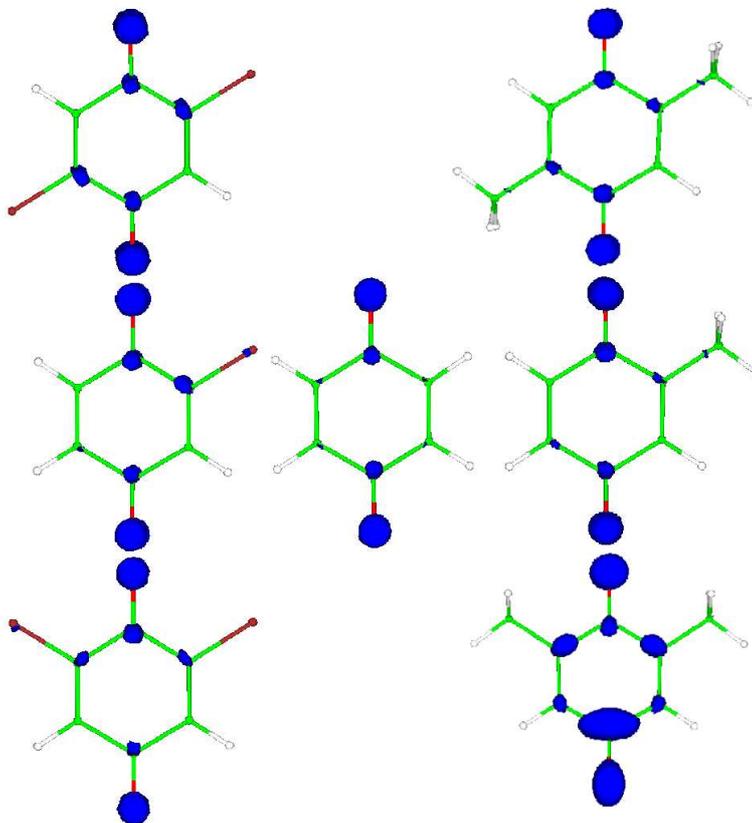
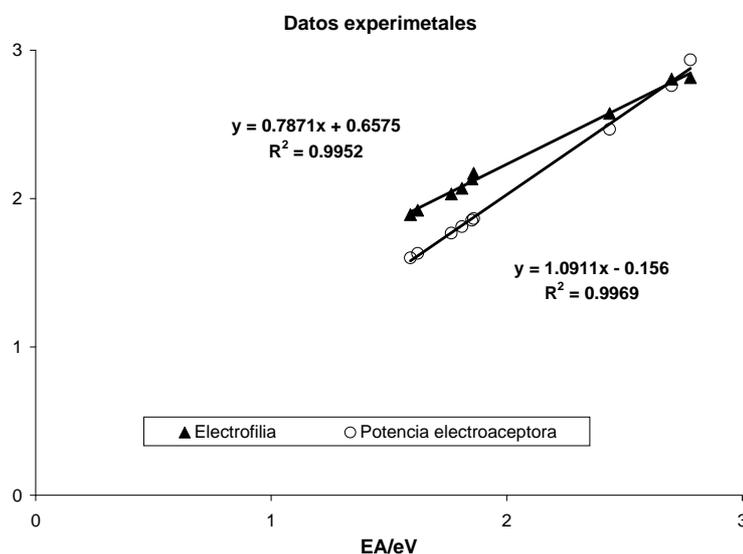


Figura 4.11. Función de Fukui  $f_{\alpha,\alpha}^+$  en BQs sustituidas.

específica para el proceso de aceptación de electrones.

En el caso de los sistemas quinoides, la potencia electroaceptora calculada es consistente con los valores obtenidos del potencial de media onda experimentales, ver Figura 4.13. Esto muestra cualitativamente que  $\omega^+$  relaciona la magnitud de la energía necesaria para adicionar electrones a un sistema quinoide en solución.

Ahora bien, se ha mostrado en las Figura 4.11 los posibles sitios donde un electrón  $\alpha$  pueda alojarse. Sin embargo, no es posible hacer comparaciones entre las estructuras debido a que el significado de la función de Fukui, comparar esta función sólo tiene sentido dentro de los elementos de una misma molécula, por lo que es necesario multiplicarla por el valor de un índice de reactividad global como lo es la potencia electroaceptora. En la Figura 4.14 se esquematizan las isosuperficies de la potencia



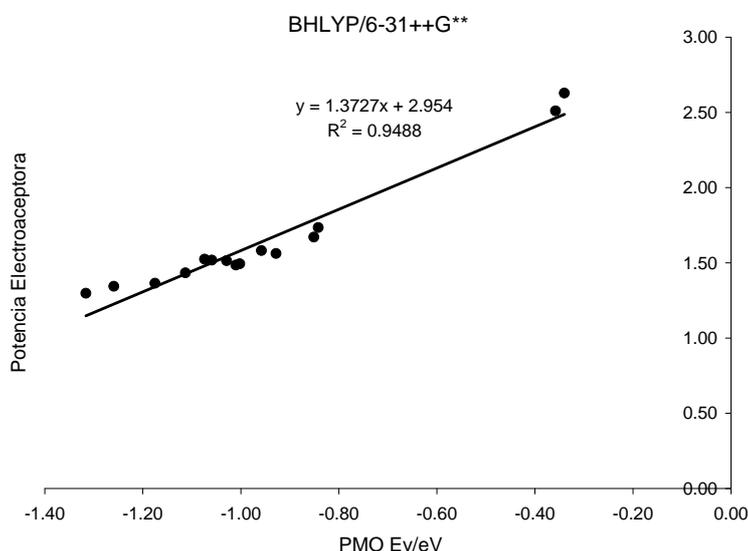
**Figura 4.12.** Relación entre afinidad electrónica y los índices de reactividad global: electrofilia y la potencia electroaceptora.

electroaceptora local. En estas gráficas sí es posible realizar las comparaciones entre estructuras. A simple vista se observa que el cloro es el grupo sustituyente que hace más reactivo al sistema. Esto es de esperarse debido a su alta electronegatividad como átomo. Así, el cloro retira carga al carbono con el que hace contacto.

Para estudiar cuantitativamente el efecto de adicionar carga a un compuesto quinoide sustituido, se realizó un análisis de cargas atómicas empleando el análisis de población de Hirschfeld,[123] \*\*\*\*\* sobre detalles de este análisis de población ver **Apéndice C**.

El análisis de cargas se realizó considerando a los átomos pesados de la estructura de la quinona, la numeración utilizada es mostrada en la Figura 4.1. En las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7 se muestra la potencia electroaceptora condensada. En estas tablas es consistente la gran capacidad reactiva del oxígeno, lo que indica que los átomos de oxígeno alojarían preferentemente al electrón adicional. Los carbonos que están en contacto con el cloro están más dispuestos a recibir carga que los unidos a metilo, aunque ambos sustituyentes favorecen a los átomos enlazados al oxígeno. Para el caso de las

\*\*\*\*\* Para realizar el análisis de población de Hirschfeld fue necesario adicionar rutinas específicas para manipular la densidad en código NWChem, donde se realizaron todos los cálculos.



**Figura 4.13.** Relación entre potenciales de media onda y la potencia electroceptora.

sustituciones 2,3 y 2,5 el cloro favorece más que los metilos la activación de los oxígenos. En el caso de la 2,6 es claro el efecto del metilo a distancias lejanas, lo que provoca que los átomo que les hacen contacto se desfavorezcan al tomar valores negativos y provean valores altos al oxígeno del extremo contrario y los carbonos que los rodean. Los metilos en 2,3 favorecen a los carbonos 5,6 mientras que el cloro hace un efecto contrario. En el caso de 2,5 el metilo prácticamente deja los átomos 2,3,5,6 con actividad similar y favoreciendo a 1,4. Los cloros en 2,5 favorecen considerablemente a 1,4 después a 3,6; y favorecen a los oxígenos mucho más que los metilos. En el caso del TCIBQ, ver Tabla 4.7, la tetra sustitución hace negativos los valores de todos los carbonos del anillo, por lo que los valores positivos se distribuyen entre los átomos de oxígeno y los de cloro, teniendo una mayor preferencia estos últimos de tomar un electrón adicional. Este efecto es contrario a la naturaleza que regularmente se le atribuye al cloro, como sustituyente que retira carga, en este caso provee la estabilidad suficiente al sistema de manera que la carga adicional la recibiría este halógeno y los oxígenos del anillo quinoide. El metilo desfavorece ligeramente a los átomos de carbono y a los átomos de oxígeno, de manera que tiende a reducir la capacidad electroceptora local en los átomos estudiados en la tetra sustitución de la quinona.

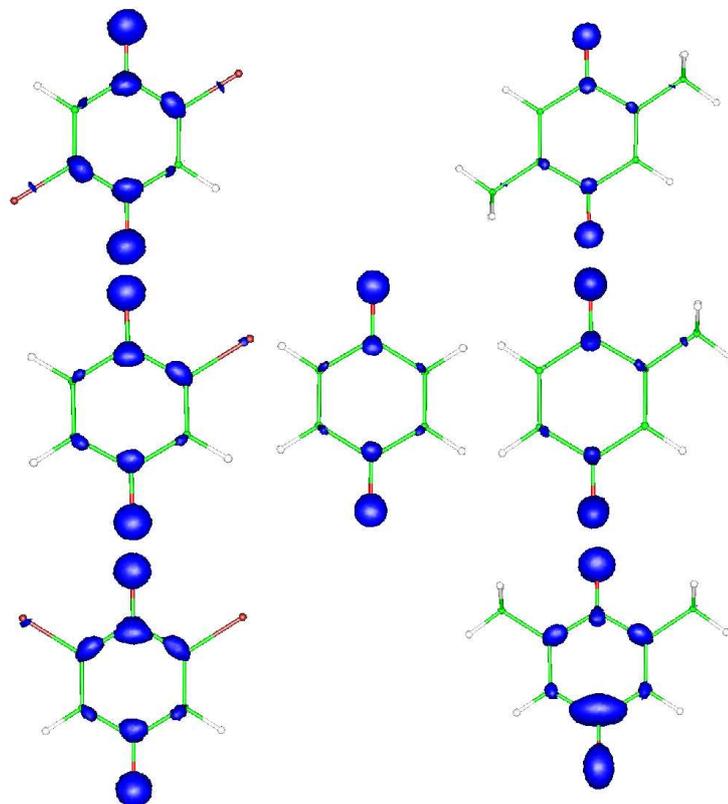


Figura 4.14. Isosuperficies de la potencia electroaceptora local

#### 4.4. Estudios Acoplamiento Hiperfino y Densidad de Espín

Los espectros de resonancia magnética ayudan a determinar experimentalmente a los átomos que alojan a un electrón adicional, en particular si su estado final posee una multiplicidad distinta al singulete. [124, 125, 126] Los aniones de los *hidroxi*-derivados de la naftoquinona se caracterizan por mantenerse lo suficientemente estables para ser estudiados por esta técnica, que provee la información necesaria para contrastar y retroalimentar los resultados teóricos con experimentales.

En el caso de la naftoquinona se podría considerar que el electrón adicional se alojaría en el LUMO. La Figura 4.15 muestra un diagrama de contornos del LUMO en el plano de la molécula NQ. El LUMO preferente rodea a los átomos de oxígeno, y en segundo lugar se distribuye sobre los átomos 9-1-2 y 10-4-3 (de acuerdo con la Figura 4.1). Finalmente, este orbital se localizará en menor

**Tabla 4.5.** Potencia electroreceptora condensada en BQ monosustituidas y sustituidas en carbonos 2 y 3.

		BQ	ClBQ	MeBQ	2,3-dimetil-BQ	2,3-dicloro-BQ
C	1	0.161	0.181	0.148	0.139	0.190
C	2	0.124	0.109	0.086	0.073	0.149
C	3	0.124	0.127	0.096	0.073	0.149
C	4	0.161	0.177	0.144	0.139	0.190
C	5	0.124	0.142	0.120	0.112	0.102
C	6	0.124	0.135	0.114	0.112	0.102
O	t	0.262	0.293	0.236	0.222	0.310
O	b	0.262	0.292	0.237	0.222	0.310

**Tabla 4.6.** Potencia electroreceptora condensada en BQ sustituidas en carbonos 2-5 y en 2-6 .

		2,5-dimetil-BQ	2,5-dicloro-BQ	2,6-dimetil-BQ	2,6-dicloro-BQ
C	1	0.100	0.195	-0.073	0.200
C	2	0.099	0.123	0.016	0.117
C	3	0.106	0.135	0.120	0.143
C	4	0.100	0.196	-0.038	0.192
C	5	0.099	0.124	0.119	0.143
C	6	0.106	0.134	0.012	0.117
O	t	0.115	0.320	0.473	0.322
O	b	0.115	0.322	0.528	0.321

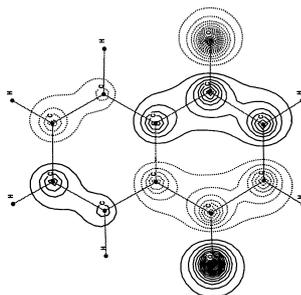
medida sobre los conjuntos 7-8 y 6-5.

Las *hidroxi*-naftoquinonas a las cuales estudiaremos están esquematizadas en la Figura 4.16. En este caso sólo hemos considerado a los tautómeros más estables.

En la Figura 4.17 se representa la densidad de espín del anión naftoquinona ( $NQ^-$ ) proyectada sobre la superficie molecular generada por su densidad electrónica neutra (a un corte de 0.03). En esta representación los valores más altos se muestran con el color rojo y los más bajos con el color azul. Claramente, la densidad de espín se localiza a lo largo del enlace de los átomos 1 y 2 y entre los carbonos 3 y 4. Además, los carbonos 6 y 7 muestran, aunque débil, cierta localización de esta distribución. Los oxígenos también presentan zonas donde con preferencia para localizaría la densidad

**Tabla 4.7.** Potencia electroaceptora condensada en BQ tetrasustituidas.

		TMeBQ	TCIBQ
C	1	0.105	-0.430
C	2	0.084	-0.396
C	3	0.084	-0.396
C	4	0.105	-0.430
C	5	0.084	-0.396
C	6	0.084	-0.396
O	t	0.154	0.758
O	b	0.154	0.758

**Figura 4.15.** Mapa de contornos del orbital LUMO de la NQ.

alfa. Similar al caso de las quinonas, ver página 81, los valores negativos de la densidad de espín prácticamente son despreciables, de manera que podría considerarse que el electrón adicional ocuparía la región del LUMO  $\alpha$  manteniendo los el espín  $\beta$  sin cambios, consistente a las observaciones anteriores.

Por otra parte, en la Tabla 4.8 se reporta la constante de acoplamiento isotrópica entre núcleos y densidad electrónica, calculada de acuerdo al procedimiento establecido en la ecuación 1.27 en la página 17, y la obtenida de forma experimental, para los átomos de hidrógeno que rodean la estructura de la naftoquinona (NQ). Los datos experimentales mencionados en esta sección fueron determinados por el Dr. Carlos Frontana en el laboratorio del Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

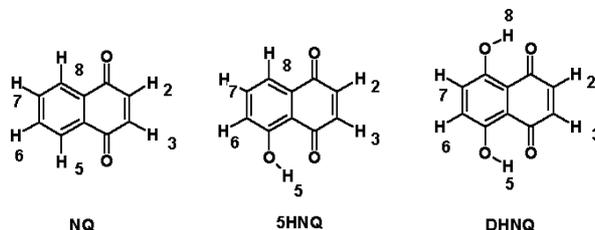


Figura 4.16. Nomenclatura para la naftoquinona y *hidroxi*- naftoquinonas.

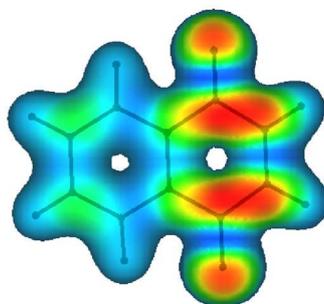


Figura 4.17. Densidad de espín del anión NQ proyectada sobre una superficie molecular.

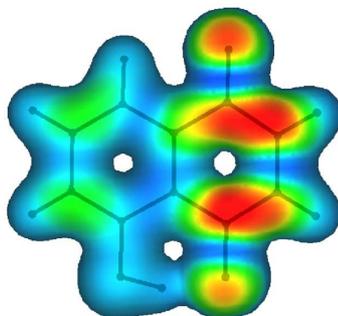
Es importante remarcar que a diferencia de los cálculos teóricos los datos experimentales son obtenidos con un promedio de la población de estructuras estables en solución a una temperatura 298 K, que si bien son resultados de gran calidad, obtenidos con técnicas experimentales complejas poseen intrínsecamente errores sistemáticos propios de la metodología utilizada. En nuestro caso obtenemos resultados a nivel microscópico despreciando cualquier contribución térmica y de solvente. De los valores de esta tabla observamos que los átomos de hidrógeno con valores más altos son 2 y 3 con valores similares, esto es consistente con los valores experimentales. Los valores más cercanos al experimento son los provistos por BLYP/6-311++G\*\* y B3LYP/TZVP. Para el par de hidrógenos 5 y 8 los valores son muy parecidos por los cuatro métodos, siendo BLYP/TZVP y B3LYP/6-311++G\*\* los más cercanos. Los hidrógenos que presentan ligeras discrepancias son el par de átomos 6-7 que difieren en un orden magnitud, en este caso los datos experimentales poseen los valores más negativos.

De forma similar al  $NQ^-$ , en la Figura 4.18 se muestra la proyección de la densidad de espín

**Tabla 4.8.** Constantes isotrópicas de acoplamiento para  $NQ^{\cdot-}$ , unidades Gauss.

	BLYP			B3LYP		Exp.
	TZVP	6 - 311 + +G **		TZVP	6 - 311 + +G **	
H 2	-3.70	-3.35		-3.22	-2.87	-3.30
H 3	-3.70	-3.35		-3.22	-2.87	-3.30
H 5	-0.70	-0.62		-0.72	-0.64	-0.63
H 6	0.04	0.04		-0.08	-0.08	-0.3
H 7	0.04	0.04		-0.08	-0.08	-0.3
H 8	-0.70	-0.62		-0.72	-0.64	-0.63

para el anión 5-hidroxi-naftoquinona ( $5HNQ^{\cdot-}$ ). En este caso la  $\rho_s$  se acumula en los átomos de 1-2 y 3-4. El oxígeno en la posición 4 pierde considerablemente localización de la densidad de espín, muy posiblemente debido a la fuerza del puente de hidrógeno intramolecular formando un ciclo de 6 miembros con el H5.

**Figura 4.18.** Densidad de espín de la 5HNQ proyectada sobre una superficie molecular.

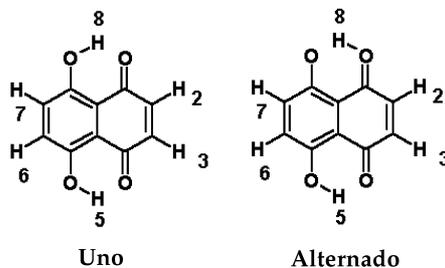
Al comparar las constantes de acoplamiento con valores experimentales en los átomos de H, ver Tabla 4.9, B3LYP sobrestima respecto a BLYP. En este caso los valores experimentales son simétricos y no fue posible determinar la constante para el átomo de hidrógeno en el sustituyente OH. En este caso el H5 está más debilitado a consecuencia de la interacción con el O4. Es probable que exista una relación entre la formación de puentes de hidrógeno y constantes de acoplamiento magnético.

El siguiente compuesto estudiado es el anión de la 5,8-dihidroxi-naftoquinona ( $DHNQ^{\cdot-}$ ). Este

**Tabla 4.9.** Constantes isotrópicas de acoplamiento para  $5HNQ^-$ , unidades Gauss.

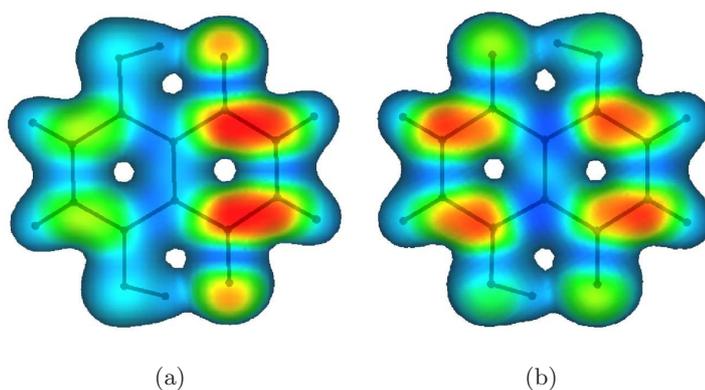
		BLYP		B3LYP		Exp
		TZVP	6-311++G**	TZVP	6-311++G**	
H	2	-3.73	-3.70	-4.70	-4.70	-3.59
H	3	-2.23	-2.33	-2.16	-2.29	-3.59
OH	5	-0.38	-0.29	-0.14	-0.09	-
H	6	-0.90	-0.95	-0.72	-0.78	-0.53
H	7	-0.76	-0.78	-1.01	-1.01	-0.53
H	8	-0.39	-0.39	-0.01	-0.01	-0.53

compuesto quinoide es de especial interés ya que en estado aniónico es bastante estable, además de que presenta dos puentes de hidrógeno intramoleculares. Lo que le confiere una simetría particular. En la Figura 4.19 se muestra un esquema de dos posibles tautómeros para este compuesto. El más estable es el llamado **Uno**, en el cual el protón se encuentra en los oxígenos pertenecientes a un sólo anillo; y **Alternado** para el caso de protonación alternada.

**Figura 4.19.** Dos tautómeros posibles para  $DHNQ^-$  y su nomenclatura.

La densidad de espín en estos dos tautómeros es significativamente distinta. El caso de  $DHNQ^-$ -Uno, ver Figura 4.20(a) la región más favorecida se encuentra entre los átomos de carbono 1-2 y 3-4, y en menor medida en la región entre los átomos 5-6 y 7-8. Al igual que en casos anteriores se mantiene cierta preferencia sobre los átomos de oxígeno O1 y O4 aunque notablemente disminuidos por los contactos tipo puente de hidrógeno con H8 y H5. En el caso  $DHNQ^-$ -Alternado, Figura 4.20(b), la distribución es más homogénea. Aunque los átomos de oxígeno han perdido significativamente la

preferencia en localizar la densidad de espín, la región de los átomos de carbono 1-2, 3-4, 5-6 y 7-8 la han aumentado de manera que poseen ahora los valores más grandes en la proyección de la  $\rho_s$



**Figura 4.20.** Densidad de espín para  $DHNQ^{\cdot-}$ . a) Protonación en oxígenos de un solo anillo, b) protonación alternada.

El análisis de las constantes de acoplamiento para los tautómeros DHNQ se resume en la Tabla 4.10. En este caso, las constantes son subestimadas por B3LYP respecto a BLYP en el caso DHNQ-Uno, y sobrestimadas por B3LYP para el caso alternado. En DHNQ-Uno como es de esperarse los valores para H2 y H3 son los más grandes y los hidrógenos de OH5 y OH8 más pequeños debido al contacto intramolecular de puente de hidrógeno. En el tautómero DHNQ-Alternado es de esperar valores menos distantes para los hidrógenos enlazados a carbono. Sin embargo, los valores más altos son H3 y H7 al grado de triplicar, en el caso de B3LYP, los valores del resto de átomos H. Los datos experimentales prevén simetría en esta molécula, valores idénticos en los H ligados a carbono y marcadamente más pequeños para los pertenecientes a OH. Al comparar con los resultados teóricos no es posible determinar de forma contundente a cual de los tautómeros corresponderían los valores experimentales. Por una parte se tienen valores muy pequeños para los H que hacen contacto con los oxígenos, DHNQ-Uno, y por otro la simetría en los valores de los H enlazados a ambos anillos, DHNQ-Alternado. Dadas las diferencias a lo obtenido de forma teórica podemos hacer tres suposiciones: que en el experimento se mide un promedio de estas dos estructuras, o bien un promedio de varias moléculas de DHNQ-Uno girando alrededor del enlace que une los dos anillos de esta molécula. Finalmente, existe también la posibilidad de que exista una reacción de tautomerización que conecte

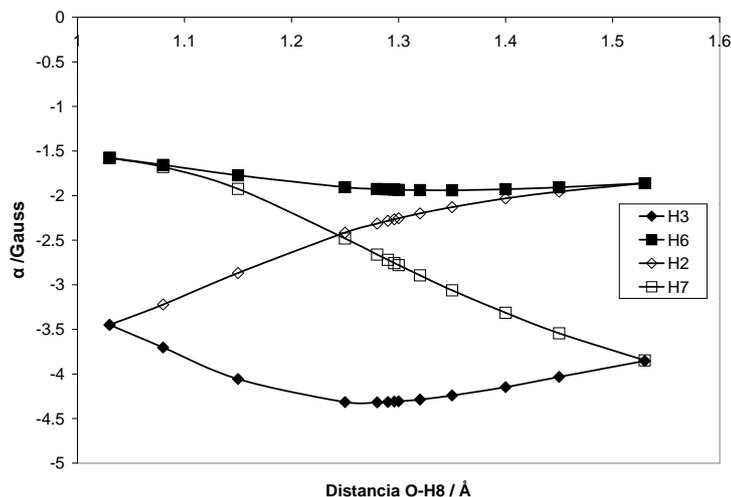
a ambos confórmeros.

**Tabla 4.10.** Constantes isotrópicas de acoplamiento para DHNQ-Uno y DHNQ-Alternado, unidades Gauss.

			TZVP		6-311++G**		
			Uno	Alternado	Uno	Alternado	
BHLYP	H	2	-3.48	-1.51	-3.54	-1.45	
	H	3	-3.48	-4.46	-3.54	-4.63	
	OH	5	-0.26	-1.63	-0.23	-1.63	
	H	6	-1.46	-1.52	-1.48	-1.46	
	H	7	-1.46	-4.43	-1.48	-4.61	
	OH	8	-0.26	-1.64	-0.23	-1.64	
B3LYP	H	2	-2.99	-1.73	-3.07	-1.73	
	H	3	-2.99	-3.20	-3.07	-3.35	
	OH	5	-0.59	-1.57	-0.54	-1.54	
	H	6	-1.39	-1.73	-1.42	-1.73	
	H	7	-1.39	-3.20	-1.42	-3.35	
	OH	8	-0.59	-1.57	-0.54	-1.54	
Exp.	H	2					-2.40
	H	3					-2.40
	OH	5					-0.50
	H	6					-2.40
	H	7					-2.40
	OH	8					-0.50

Considerando la posibilidad de una transferencia de protón intramolecular, se estudió la constante de acoplamiento como función de la transferencia de protón. La Figura 4.21 muestra el cambio en los valores en la constante de acoplamiento de H2, H3, H6 y H7 cuando el átomo de hidrógeno es transferido de O8 a O1. Este estudio se realizó manteniendo la distancia O-H fija y el resto de los parámetros geométricos relajados utilizando el método BHLYP/TZVP. De esta gráfica se observa que los valores de H3 y H6 se mantienen prácticamente constantes, aunque H6 siempre es mayor que H3. En el paso de DHNQ-Uno a DHNQ-Alternado es clara la inversión de las capacidades de H2 y H7. El H7 de poseer valores similares a H6 al transferirse el protón sus valores disminuye hasta tomar los

mismos de H3, el proceso es contrario para H2 que al ser igual a H3 toma los valores de H6.

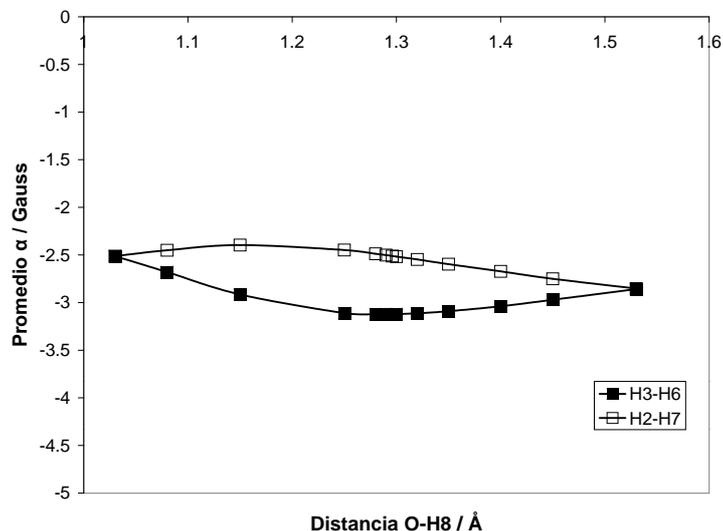


**Figura 4.21.** Acoplamiento hiperfino en los hidrógenos H1, H3, H5 y H7 en la  $DHNQ^-$  en la transferencia interna de protón ( $DHNQ - Uno \rightarrow DHNQ - Alternado$ ).

Si consideramos que además de la transferencia de protón, en el experimento se mide un promedio de las especies rotando, se ha tomado el promedio de los hidrógenos en casos simétricos H3-H6 y H2-H7 en la transferencia de H, ver Figura 4.22. De este promedio se puede notar que los valores son muy similares entre ellos a lo largo de la transferencia y lógicamente idénticos en los mínimos locales en las conformaciones  $DHNQ$ -Uno y  $DHNQ$ -Alternado.

#### 4.5. Transferencia de Protón en el Anión 5,8-dihidroxi-naftoquinona, $DHNQ^-$

En la sección anterior se ha comentado la posibilidad de que exista una transferencia interna de protón en el  $DHNQ^-$ , de manera que existe una reacción de tautomerismo entre los conformeros  $DHNQ$ -Uno y  $DHNQ$ -Alternado, ver Figura 4.19. Ahora bien, para estudiar los cambios en la energía que existen en esta reacción intramolecular se estudió la superficie de energía potencial (PES) generada por Energía *vs* (H8,H5). La Figura 4.23 muestra, en contornos, la gráfica 3D que describe esta

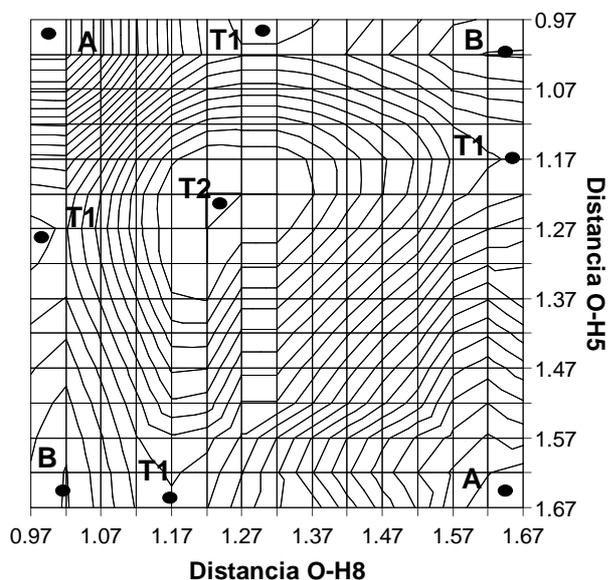


**Figura 4.22.** Promedio de los valores de acomplamiento hiperfino de los pares H3-H6 y H2-H7 de la DHNQ.

superficie. Los datos para obtener esta representación fueron evaluados con el método B3LYP/TZVP.

El punto A es un mínimo local que corresponde a la conformación DHNQ-Uno, donde los dos protones se encuentran ligados a los dos oxígenos que corresponden a un mismo anillo. Manteniendo H5 constante, al alargar la distancia H8 se pasa por el estado de transición T1 que corresponde a un punto de silla en la PES, para llegar al segundo mínimo local B, que en este caso corresponde al tautómero DHNQ-Alternado, donde ahora el protón H8 está ligado al oxígeno del primer anillo enlazado al carbono 1. Si alargamos la distancia del H5 manteniendo H8 en la distancia del punto B el sistema cruza nuevamente por un estado de transición T1 para obtener nuevamente al confórmero A, debido a la simetría que posee la molécula DHNQ. Sin embargo, es posible conectar a los dos puntos A de esta gráfica sin pasar por el mínimo local B. Esto es, al mover ambos hidrógenos H5 y H8 concertadamente para cruzar diagonalmente la PES. Ambos mínimos están conectados por el estado de transición T2 que es un punto "doble silla".

Las PES descritas en la transferencia de protones es similar en el caso neutro de la DHNQ como en el caso aniónico. La diferencia sustancial radica en el tamaño de las barreras T1 y T2. En la Tabla 4.11, se resumen las energías relativas a A de los puntos B, T1 y T2, para el caso neutro y el anión.



**Figura 4.23.** Superficie de energía potencial de la transferencia intramolecular de los hidrógenos H5 y H8 en la DHNQ, distancia en Angstrom Å.

Al comparar las PES del neutro y el anión, el caso cargado muestra mayor suavidad en la superficie, disminuyendo la diferencia entre mínimos y disminuyendo las barreras que los conectan. La diferencia entre A y B en el caso neutro es de 5 kcal/mol y el caso del anión cercano a 3 kcal/mol. Las barreras T1 y T2 disminuyen del caso neutro al anión en 3 y 4 kcal/mol, respectivamente. Claramente la conexión entre los dos puntos A de la PES no se da de forma concertada pasando por el punto T2 que en el caso neutro se tendría que vencer una barrera de 11.39 kcal/mol y en el anión de 7.35 kcal/mol.

**Tabla 4.11.** Energías relativas de los puntos B, T1 y T2 de la Figura 4.23 tomando como referencia al punto A, en kcal/mol.

	T1	B	T2
Neutro	6.94	4.94	11.39
Anión	4.21	2.93	7.35

En resumen, la transferencia de protón no es concertada de manera que la reacción de tautomerización se da DHNQ-Uno a DHNQ-Alternado, con la posibilidad de que el protón regrese a los oxígenos del mismo anillo o que pase el segundo protón para formar DHNQ-Uno pero con H5 y H8 ligados al los oxígenos del otro anillo. Y los protones de los grupos *hidroxi* son más lábiles en el caso aniónico.

## 4.6. Conclusiones

Los compuestos quinoides, derivados de la *p*-benzoquinona, por sus propiedades oxido-reductoras son interesantes para muchos campos de la ciencia. En especial, estos compuestos son estables al reducirse y modifican sus propiedades ácido-base. Las tendencias en potenciales de reducción de estas especies se mantienen en distintos solventes, esta tendencia se mantiene al comparar potenciales de reducción con la afinidad electrónica en fase gas. Dadas las propiedades de estas moléculas, las afinidades electrónicas verticales y adiabáticas presentan un relación lineal. El electrón adicionado a las moléculas neutras quinoides ocupa principalmente al orbital LUMO. Esto es posible debido a la casi nula relajación de los orbitales ocupados. Para los compuestos estudiados la potencia electroceptora correlaciona bien con la afinidad electrónica. Además, la potencia electroceptora local provee información para discernir qué regiones y átomos son los más propensos a recibir al electrón adicional con diversos sustituyentes. Para naftoquinona y sus derivados hidroxi, es posible predecir sus constantes de acoplamiento hiperfino mediante del uso métodos de funcionales de la densidad. Algunas discrepancias se encontraron en las constantes de acoplamiento para los hidrógenos de la 5,8-dihidroxi-naftoquinona, en esta molécula las evidencias experimentales muestran una gran simetría entre átomos de grupo hidroxi y entre átomos enlazados al carbono. Las discrepancias al comparar resultados teóricos y experimentales se pueden deber a la transferencia interna de protón e incluso a rotaciones de esta molécula.



## Capítulo 5

---

# Error por Superposición de la Base en Interacciones Débiles

---

Es muy común el uso de funciones de base localizadas para estudiar interacciones débiles. En particular en la DFT-KS y métodos correlacionados basados con la función de onda. Al aumentar el número de funciones de base, es posible mejorar la descripción del sistema a estudiar. Sin embargo, incluir un gran número de funciones de base puede ser prohibitivo computacionalmente. Una de las consecuencias al realizar cálculos con funciones de base finitas es obtener un término espurio, puramente matemático, conocido como el "error por superposición de la base" (BSSE). En particular este término toma relevancia al evaluar de la fuerza de interacciones débiles al contribuir relativamente más que en interacciones fuertes. El considerar el BSSE lleva a cambios en la energía de interacción, consecuentemente, afectando la geometría donde ocurre el contacto.

### 5.1. Teoría

Las interacciones débiles juegan un papel muy relevante en la naturaleza. [127, 128, 129, 130, 131, 132, 133] Entre otras propiedades, este tipo de interacciones pueden determinar la estructura de biomoléculas y de una gran cantidad de sustancias en solución. La naturaleza de las interacciones no enlazantes puede depender de un conjunto de fenómenos físicos como: dipolos permanentes y fuerzas

de dispersión;— o la combinación equilibrada de ambos efectos que finalmente llevan a configuraciones energéticamente estables. Entre las interacciones que se consideran débiles destacan los contactos tipo puente de hidrógeno. Estas interacciones representan un reto para los diferentes métodos de química computacional. En especial son de interés aquellos contactos donde las interacciones son menores a 5 kcal/mol; [134, 135] por lo que la descripción de los sistemas donde están presentes requieren de métodos que incluyan la correlación electrónica. Para sistemas de tamaño mediano los métodos más usados, dado las capacidades de cálculo, son la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) en el esquema de Kohn-Sham (KS) [39, 40, 38] y la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset a segundo orden (MP2). [136] En el caso de DFT-KS se ha hecho extensivo el uso de funcionales híbridos, donde B3LYP [46] ha cobrado interés ya que permite obtener energías de atomización y geometrías cercanas a algunos datos experimentales y en algunas ocasiones proporcionan una calidad similar a metodologías más elaboradas en la predicción de varias propiedades. [95]

Los avances recientes en el desarrollo de algoritmos computacionales que aprovechen arquitecturas multiprocesador [137] y el aumento en capacidades de cómputo, reflejado en el desarrollo de procesadores más poderosos, han permitido obtener cálculos de estructura electrónica en sistemas de tamaño mediano. En el caso del método de DFT-KS ya es posible obtener cálculos de moléculas con varias decenas de átomos incluso cientos, contrario al caso de MP2 donde el cálculo del orden de decenas de átomos aún son prohibitivos.

Los conjuntos base que incluyen funciones de gran momento angular y difusas, permiten describir con precisión las interacciones débiles. [138] Por lo que utilizar conjuntos de base grandes aún puede estar lejos de ser aplicable para estudios de sistemas de tamaño mediano. De manera que necesariamente los conjuntos de base limitados serán los más usados en sistemas de muchos átomos. Sin embargo, para la descripción de aductos creados por dos o más moléculas donde se utilizan funciones de base truncadas se obtiene un error por superposición de la base (BSSE, por sus siglas en inglés). Este error es espurio y no tiene un significado físico, ya que su origen es puramente matemático proveniente de la *incompletez* de la base. [139, 140, 141, 142, 143, 84, 85] Conceptualmente este error ocurre debido a que los monómeros interactuantes toman ventaja de las funciones de base de toda la supermolécula obteniendo una menor energía, lo que lleva a obtener energías de interacción más profundas que en aproximaciones con conjuntos de base completas. Por otra parte, este error

influye claramente en parámetros geométricos como son las distancias de interacción, donde éstas son mayores al considerar el BSSE. [144]

Una de las aproximaciones más comunes para evaluar el BSSE fue propuesta por Boys y Bernardi [83] conocida como contrapeso o *counterpoise* (CP). La aproximación radica en evaluar la diferencia de las energías de los monómeros con sus funciones de base más las funciones de base de los otros monómeros de la supermolécula, las funciones de base que no son pertenecientes al monómero aislado están centradas en la posición que ocuparían los átomos de los otros monómeros interactuantes. De manera que las energías de cada fragmento se evalúan en la geometría de la interacción.

Se ha encontrado que la contribución del BSSE a la energía de interacción es mayor, en proporción, en interacciones débiles y cuando se utilizan funciones de base pequeñas. [138, 145] Adicionalmente se ha observado que los métodos post Hartree Fock sufren más por el BSSE que los métodos monodeterminantales. Esto se debe principalmente a que son más susceptibles a sufrir cambios en sus orbitales virtuales, lo que lleva a cambios en la evaluación de la energía de los monómeros. [143, 146, 147, 148, 149] Aunque existen otros métodos para conocer la contribución por el BSSE, algunos autores han demostrado que el método CP lleva a resultados de calidad similar a métodos más elaborados. [86, 150, 87, 151, 152, 153, 154, 155] Sin embargo, el método CP posee limitaciones que han sido fuertemente criticadas debido a que es altamente dependiente en la geometría y en muchos casos presenta sobrestimaciones, [156, 157, 158] además el método propuesto por Boys y Bernardi es un método *a posteriori* que no corrige el BSSE a partir de la función de onda. [154] En casos con interacciones débiles, la sobrestimación puede llevar a predecir falsos contactos inestables. [159, 160]

La forma más común de utilizar el CP para corregir las energías de interacción se realiza optimizando la geometría del sistema interactuante sobre una superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) contaminada por el BSSE. En la literatura se pueden encontrar trabajos donde se muestra que la diferencia en la descripción de una superficie de potencial contaminada por el BSSE y una superficie corregida del BSSE (CBSSE-PES) lleva a menores energías enlazantes y consecuentemente a distancias de equilibrio mayores. [145, 161, 144] Adicionalmente, existen estudios donde se incrementa sistemáticamente el conjunto de base para comparar las energías corregidas con el CP, encontrando que esta corrección es consistente con energías de base completa. [162, 163, 164, 165, 166] Por lo que algunos autores sugieren aumentar las funciones de base para disminuir el BSSE, procedi-

miento aplicable sólo a sistemas pequeños. De aquí la importancia de buscar alternativas en el estudio de las interacciones débiles en la superficie CBSSE-PES.

Previamente, van Lenthe *et al* [82] reportó el procedimiento para la búsqueda de puntos críticos en la PES empleando el CP. En realidad el procedimiento puede ser costoso dado el número de cálculos requeridos, ya que demanda recursos computacionales adicionales, pues es necesario calcular las energías de la supermolécula y las de los monómeros con sus respectivos conjuntos de bases y con el conjunto de base de toda la supermolécula. Se han reportado algunas implementaciones para automatizar la evaluación del CP en cada punto de la PES para obtener mínimos y máximos en esta superficie, [167, 168] en particular Simon *et al* han programado rutinas que generan archivos de entrada para manipular el código computacional GAUSSIAN 94 [169], en versiones más recientes del mismo programa esta opción de cálculos ya se encuentra disponible dentro del mismo código. En la literatura se han reportado estudios del efecto del BSSE corregido por el CP en la geometría de interacciones débiles en sistemas pequeños, en especial los enlazados con interacciones del tipo puente de hidrógeno. [170, 171]

## 5.2. Desarrollo

La ecuación para describir la energía de interacción de dos o más fragmentos de forma general, en el esquema de la supermolécula es

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{super}}(\chi_s) - \sum_i^n (E_i(\chi_i)), \quad (5.1)$$

donde  $E_i(\chi_i)$  representa la energía del  $i$ -ésimo monómero ( $i = A, B, \dots, n$ ) con sus correspondientes funciones de base,  $\{\chi_i\}$ .  $E_{\text{super}}(\chi_s)$  representa la energía de la supermolécula que incluye la unión de los conjuntos de base de cada monómero,  $\{\chi_s\} = \{\chi_A \cup \chi_B \cup \dots \chi_n\}$ . Las energías de los  $n + 1$  sistemas representados en la ec. 5.1 son evaluadas en sus respectivas geometrías de mínima energía. Ahora bien, el método CP estima el BSSE a través de obtener la diferencia de cada especie al ser evaluada con sus propias funciones de base y de evaluar a la misma especie con sus propias funciones de base más las funciones de base de las demás especies con las que interactúa. La adición de funciones se realiza colocando orbitales *fantasma* de los átomos de las especies, átomos sin carga nuclear ni electrones

pero sí con todas las funciones que le corresponderían de manera aislada, las funciones de cada átomo fantasma se centran en la posición que ocuparían en la geometría de interacción. Así, la predicción del BSSE mediante el método CP se escribe como:

$$\delta^{CP} = \sum_i^n (E_{i,super}(\chi_i) - E_{i,super}(\chi_s)). \quad (5.2)$$

Es importante remarcar que  $\delta^{CP}$  se evalúa tomando la geometría del aducto, representado por el subíndice *super*. En la ec. 5.2 se puede notar que  $\delta^{CP}$  posee un valor positivo ya que  $E_{i,super}(\chi_s)$  es de menor energía a  $E_{i,super}(\chi_i)$ , por tener un mayor número de funciones de base. Finalmente la energía corregida del BSSE se obtiene adicionando el error evaluado por el método CP,

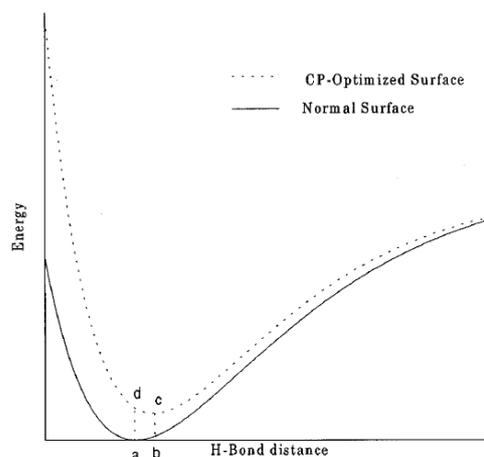
$$\Delta E_{int}^{CP} = \Delta E_{int} + \delta^{CP}. \quad (5.3)$$

Las ecuaciones 5.2 y 5.3 permiten definir una nueva expresión para la energía de la supermolécula, si tomamos los términos dependientes únicamente de la geometría de la interacción y que considere el BSSE,

$$E_{super}^{CP} = E_{super}(\chi_s) + \delta^{CP}. \quad (5.4)$$

En la Figura 5.1 se puede observar que aunque se corrija la energía de interacción obtenida en un mínimo geométrico en la PES que normalmente se explora, punto *a*, para obtener el punto *d*, que no necesariamente es un mínimo en la PES corregida (PES CBSSE). El punto *d* es de menor energía enlazante que el punto *c*, que sí es un mínimo, en la PES CBSSE, la diferencia entre ambos puntos ciertamente contribuye a la sobrestimación del BSSE. Es importante recordar que ambas curvas sólo describirán la misma trayectoria en el caso de base completa. Ahora bien, si se desea realmente obtener el mínimo sobre la PES BSSE se requerirá la obtención del gradiente de la energía corregida, por lo que se requerirá evaluar las derivadas de la ecuación 5.4 respecto a las coordenadas internas de cada átomo en la supermolécula,

$$\frac{\partial E_{super}^{CP}}{\partial R_\alpha} = \frac{\partial E_{super}(\chi_s)}{\partial R_\alpha} + \sum_i^n \left( \frac{\partial E_{i,super}(\chi_i)}{\partial R_\alpha} - \frac{\partial E_{i,super}(\chi_s)}{\partial R_\alpha} \right). \quad (5.5)$$



**Figura 5.1.** PES normal (línea sólida) y PES corregida por el BSSE (punteada). Los puntos *a* y *b* son puntos sobre la PES normal *c* y *d* sobre la PES corregida. Sólo *a* y *c* son mínimos en su respectiva superficie. El punto *d* es la energía corregida en la geometría de *a*

Este mismo procedimiento se puede seguir para obtener derivadas de orden superior de la energía corregida por el método CP. Esto es especialmente útil para evaluar, entre otras propiedades, las frecuencias de vibración y datos termoquímicos.

En el apéndice D en la página 153 se muestra en detalle la implementación este método en el código de NWChem, para poder ser ejecutado en paralelo.

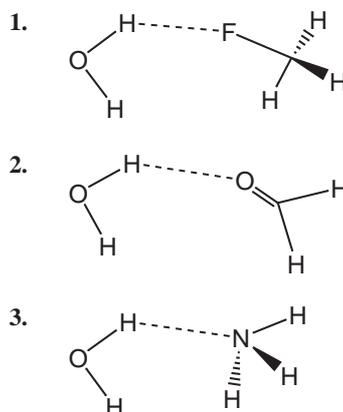
### 5.3. Ejemplos

En la presente sección mostramos algunos resultados utilizando el módulo programado, los resultados comprenden cálculos utilizando DFT-KS y MP2, con funciones de base de la familia de Pople (6-31G\*\* [172], 6-31++G\*\* [173], 6-311G\*\* y 6-311++G\*\* [174]) y en algunos casos las bases de Dunning (aug-cc-pV $x$ Z,  $x = D$ , [175] T, Q [176]), en el primer caso para mostrar los efectos en bases limitadas y en el segundo para observar a través de bases autocontenidas la tendencia de los valores hacia base completa. Los sistemas a estudiar serán interacciones del tipo puente de hidrógeno entre moléculas pequeñas ( $HCCH/H_2O$ ,  $FH/HCN$ ,  $FH/H_2O$ ,  $H_3CF/H_2O$ ,  $NH_3/H_2O$ ,  $CH_2O/H_2O$ ); trímeros y tetrámeros del FH. Además, mostramos el efecto por aumentar la cadena alifática en la

interacción agua y alcohol ( $H_2O/OHC_nH_{2n+1}$ ,  $n = 1, \dots, 5$ ); posteriormente analizamos el efecto del BSSE en sistemas con interacciones tipo  $OH \cdots \pi$ . Y finalmente estudiamos el efecto del BSSE a lo largo de la distancia de interacción tipo  $\pi \cdots \pi$  presentes en dímeros de piridina.

### 5.3.1. Sistemas de Dos Fragmentos Enlazados

Es bien sabido que el aumento sistemático del número de funciones de base reduce el BSSE. En esta subsección exploraremos el efecto del BSSE al utilizar funciones de base grandes para obtener energías de interacción así como el cambio en sus parámetros geométricos de tres sistemas:  $H_2O/FCH_3$ ,  $H_2O/NH_3$  y  $H_2O/OCH_2$ . En estos sistemas la molécula de agua actúa como donador del puente de hidrógeno. Las tres moléculas están esquematizadas en la Figura 5.2. Su geometría fue optimizada completamente en la CBSSE-PES tomando como punto inicial la geometría de mínima energía obtenida en la forma tradicional.



**Figura 5.2.** Tres puentes de hidrógeno de distinta fuerza donde el agua actúa como donador.

En la Tabla 5.1 están reportadas las energías de interacción sin corregir ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) y corregidas ( $\Delta E_{\text{int}}^{CP}$ ) en el mínimo de la PES-Normal, su contribución del CP ( $\delta^{CP}$ ), así como la energía de interacción en el mínimo de la CBSSE-PES ( $\Delta E_{\text{int}}^{CP, \text{opt}}$ ). En esta tabla se puede observar algunas características ya comentadas en distintos trabajos reportados previamente:

1. El BSSE está presente en la descripción de contactos de puente de hidrógeno y su contribución a la energía es considerable y su estimación es necesaria.

2. El BSSE es positivo y por lo tanto  $|\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}| < |\Delta E_{\text{int}}|$ . Al tomar en cuenta el BSSE la fuerza del contacto disminuye y al optimizar en la CBSSE-PES incrementa distancias de contacto.
3. La B3LYP PES está menos contaminada por el BSSE que las obtenidas por el método MP2. Sin embargo, cuando es usada la base aug-cc-pVQZ ambos métodos predicen que  $\Delta E_{\text{int}}^{CP} = \Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$ .
4. MP2 predice enlaces más fuertes que B3LYP, pero la diferencia de energía no es mayor que 1 *kcal/mol*.
5. Cuando el conjunto de base se incrementa, en el método MP2 los valores  $\Delta E_{\text{int}}^{CP}$  y  $\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$  se decrementan. Sin embargo, esta tendencia no es cierta para  $\Delta E_{\text{int}}$  ni cualquier otra energía obtenida con el método B3LYP.

Es importante hacer notar que incluso cuando  $\Delta E_{\text{int}}^{CP} = \Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$ , para aug-cc-pVQZ, el BSSE está presente ya que  $\Delta E_{\text{int}} \neq \Delta E_{\text{int}}^{CP}$ . Finalmente podemos establecer la relación  $|\Delta E_{\text{int}}^{CP}| \leq |\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}|$ , ver Figura 5.1, alcanzando el límite inferior cuando un conjunto de base grande es usado. Para los tres sistemas también se realizó un análisis de la geometría, en particular de parámetros interatómicos como: ángulo donador-hidrógeno-aceptor y las distancias aceptor-donador.

En la Figura 5.3 está representado el comportamiento de la distancia del puente de hidrógeno frente al incremento del conjunto de base para el sistema  $H_2O/OCH_2$ . El comportamiento presentando es similar al ya observado en otros sistemas. [177, 178] Como se ha comentado previamente la distancia de enlace es más pequeña en la PES no corregida que sobre la CBSSE-PES,[179] este efecto es consistente en todos los sistemas estudiados en este trabajo. Es importante notar cómo la longitud de enlace cambia dramáticamente cuando la corrección del CP está presente en el método MP2/aug-cc-pVDZ, y esta diferencia es cada vez menor conforme la base aumenta. Cuando es considerado el CBSSE-PES, se puede observar claramente que los métodos B3LYP y MP2 predicen distancias similares, y estas son muy parecidas cuando se usan las bases aug-cc-PVTZ o aug-cc-PVQZ. [178]

El valor de los ángulos que forman los átomos  $OH \cdots O$  en el aducto  $H_2O/OCH_2$  al cambiar la base está descrito en la Figura 5.4. En esta figura se puede apreciar que el método MP2 presenta una tendencia a predecir ángulos más cerrados que B3LYP, este resultado es interesante ya que aunque B3LYP predice ángulos de contacto más lineales, que se considerarían de mayor fuerza, MP2 presenta

**Tabla 5.1.** Energías de interacción de sistemas enlazados con un puente de hidrógeno evaluados con B3LYP y MP2 en la PES normal ( $\Delta E_{\text{int}}$ ), PES normal más CP ( $\Delta E_{\text{int}}^{CP}$ ) y en CBSSE-PES ( $\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$ ). Todas las energías están en kcal/mol.

	B3LYP			MP2		
	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$
$H_2O/FCH_3$						
aug-cc-pVDZ	-3.38	-3.02	-3.03	-4.50	-3.58	-3.62
aug-cc-pVTZ	-3.04	-2.96	-2.96	-4.23	-3.72	-3.73
aug-cc-pVQZ	-3.04	-2.99	-2.99	-4.12	-3.86	-3.86
6-31G**	-5.88	-2.94	-3.07	-6.07	-2.88	-3.13
6-31++G**	-3.84	-3.50	-3.51	-4.70	-3.66	-3.71
6-311G**	-6.26	-3.86	-4.04	-6.3	-3.49	-3.72
6-311++G**	-4.81	-4.53	-4.54	-5.26	-4.18	-4.25
$H_2O/OCH_2$						
aug-cc-pVDZ	-4.79	-4.29	-4.30	-5.76	-4.72	-4.76
aug-cc-pVTZ	-4.35	-4.29	-4.29	-5.58	-5.09	-5.10
aug-cc-pVQZ	-4.34	-4.31	-4.31	-5.53	-5.28	-5.28
6-31G**	-6.16	-4.06	-4.22	-6.51	-3.96	-4.16
6-31++G**	-5.07	-4.74	-4.75	-5.81	-4.69	-4.75
6-311G**	-5.48	-2.94	-3.11	-5.33	-2.65	-2.90
6-311++G**	-3.77	-3.42	-3.42	-4.26	-3.27	-3.34
$H_2O/NH_3$						
aug-cc-pVDZ	-6.50	-5.99	-5.99	-6.96	-5.81	-5.85
aug-cc-pVTZ	-6.09	-6.04	-6.04	-6.71	-6.24	-6.25
aug-cc-pVQZ	-6.06	-6.03	-6.03	-6.62	-6.38	-6.38
6-31G**	-8.28	-7.12	-7.13	-8.00	-6.35	-6.43
6-31++G**	-7.80	-6.78	-6.8	-7.92	-5.99	-6.14
6-311G**	-8.65	-6.05	-6.26	-8.29	-6.05	-5.64
6-311++G**	-7.27	-6.51	-6.54	-7.38	-5.78	-5.89

energías de enlace mayores. Adicionalmente, es posible observar de esta misma figura que el CBSSE-PES y la PES sin corregir llevan a valores similares para los ángulos obtenidos con la base más grande, aug-cc-pVQZ.

En la gran mayoría de los casos no es posible usar las bases aug-cc-pVTZ o aug-cc-pVQZ como en los casos anteriores. Por esta razón se ha incluido en la Tabla 5.1 las energías obtenidas con algunas de las bases de Pople. Al comparar los valores  $\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$  con las bases 6-311++G\*\* y aug-cc-pVQZ, el funcional B3LYP no da predicciones tan diferentes, no muestran diferencias mayores a 0.5 kcal/mol. Cuando el método MP2 es considerado, esta comparación no es tan favorable ya que la mayor diferencia entre las bases 6-311++G\*\* y aug-cc-pVQZ es alrededor de 1.04 kcal/mol.

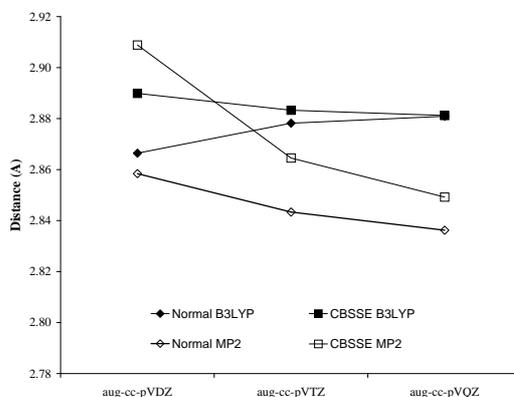


Figura 5.3. Distancia O...N en  $H_2O/NH_3$

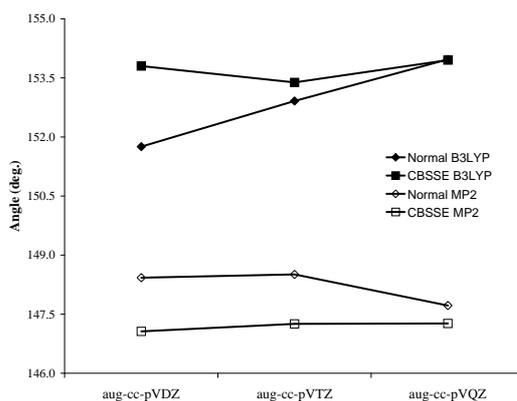
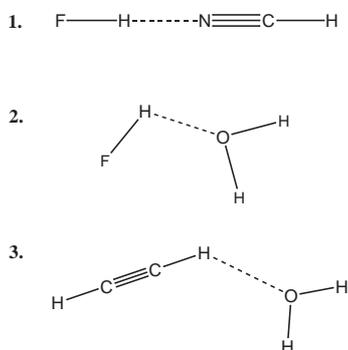


Figura 5.4. Ángulo  $OH \cdots O$  en  $H_2O/OCH_2$

Además de los tres sistemas discutidos previamente, consideramos otros tres sistemas más, también de tamaño pequeño, con la finalidad de comparar los resultados del código implementado en este trabajo con algunos reportados en la literatura. De manera que obtuvimos las geometrías en la PES sin corregir y en la CBSSE-PES y las energías de interacción con una de tamaño moderado en la interacción de  $FH/H_2O$ ,  $FH/HCN$  y  $HCCH/H_2O$ . Solamente en esta ocasión se utilizó el método Hartree-Fock (HF). Las geometrías de los sistemas a estudiar se encuentran esquematizadas en la Figura 5.5 y sus energías de interacción en la Tabla 5.2.

Previamente, Simon *et al* [167] estudió estos sistemas con los métodos HF y MP2 y dos conjuntos



**Figura 5.5.** Tres sistemas con dos fragmentos que presentan interacciones de distinta fuerza.

de base. Por esta razón hemos incluido el método B3LYP y otros conjuntos de funciones de base. No fue el interés en este trabajo reproducir todas las observaciones hechas por Simon *et al* por lo que discutimos algunos nuevos hechos. Si observamos detenidamente la Tabla 5.2, para cada método es posible notar que la diferencia entre las bases 6-31G\*\* y 6-311++G\*\* sobre la superficie corregida no es muy grande, alrededor 0.20 y 1.02 kcal/mol. Por lo tanto, las funciones difusas no juegan un papel relevante. Otro resultado relevante que podemos comentar es el hecho que las energías que son evaluadas en las en PES corregida, los valores obtenidos con HF no son muy distantes que los de MP2. Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los publicados con Simon *et al*, hemos encontrado una importante discrepancia en  $\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$  para el sistema  $\text{FH}/\text{H}_2\text{O}$  con la base 6-31G\*\*, ya que estos autores reportan una energía de enlace de -10.29 kcal/mol y como se aprecia en la Tabla 5.2 se ha obtenido un valor de -8.43 kcal/mol.

### 5.3.2. Interacción Alcohol y Agua

Como se ha discutido, el BSSE se ve afectado por el número de funciones en el conjunto de base utilizado, y en cierta forma al incrementar el número de átomos en el sistema también se aumenta el número de funciones. Adicionalmente al efecto en el BSSE, en esta subsección se pretende estudiar los cambios en las distancias de enlace del puente de hidrógeno cuando uno de los fragmentos aumenta de tamaño mientras el otro fragmento mantiene su tamaño constante. Para esto, consideramos la interacción de una molécula de agua, actuando como aceptor, frente a un alcohol

**Tabla 5.2.** Energías de interacción evaluadas para varios sistemas con puentes de hidrógeno en el mínimo de la PES normal, la PES normal más el  $\delta^{CP}$ , y en la CBSSE PES en unidades de kcal/mol.

		6-31G** Ref. [167]	6-31G**	6-31++G**	6-311G**	6-311++G**
<i>FH/H<sub>2</sub>O</i>						
MP2	$\Delta E_{\text{int}}$	-10.60	-10.71	-10.27	-11.12	-9.81
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-8.05	-8.06	-8.21	-7.42	-7.56
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-10.29	-8.43	-8.30	-7.91	-7.69
B3LYP	$\Delta E_{\text{int}}$		-11.35	-10.39	-12.1	-10.1
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$		-8.76	-9.37	-8.67	-8.97
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$		-9.17	-9.38	-9.00	-8.99
HF	$\Delta E_{\text{int}}$	-9.06	-9.06	-8.67	-9.43	-8.47
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-8.00	-7.99	-7.87	-7.75	-7.66
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-8.10	-8.10	-7.89	-7.93	-7.69
<i>FH/HCN</i>						
MP2	$\Delta E_{\text{int}}$	-6.94	-7.46	-7.69	-7.52	-7.39
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-5.64	-5.99	-6.63	-5.91	-6.52
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-5.74	-6.09	-6.67	-6.00	-6.54
B3LYP	$\Delta E_{\text{int}}$		-7.44	-7.64	-7.83	-7.74
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$		-6.3	-7.27	-6.54	-7.37
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$		-6.35	-7.28	-6.58	-7.37
HF	$\Delta E_{\text{int}}$	-6.39	-6.39	-6.33	-6.57	-6.49
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-5.83	-5.82	-6.10	-5.87	-6.13
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-5.84	-5.84	-6.10	-5.88	-6.13
<i>HCCH/H<sub>2</sub>O</i>						
MP2	$\Delta E_{\text{int}}$	-4.46	-4.52	-4.22	-4.68	-3.81
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-2.42	-2.42	-2.51	-2.41	-2.46
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-2.92	-2.92	-2.67	-2.93	-2.62
B3LYP	$\Delta E_{\text{int}}$		-4.76	-3.52	-5.04	-3.28
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$		-2.74	-2.65	-2.66	-2.64
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$		-3.15	-2.72	-3.14	-2.70
HF	$\Delta E_{\text{int}}$	-3.30	-3.26	-3.08	-3.55	-2.91
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-2.53	-2.59	-2.49	-2.69	-2.5
	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-2.70	-2.71	-2.53	-2.76	-2.51

( $OHC_nH_{2n+1}$ ,  $n = 1, 2, \dots, 5$ ), actuando como donador de hidrógeno. En este sentido la interacción  $H - O \cdots H$  se mantiene cuando el alcohol cambia de tamaño.

Las energías de enlace obtenidas para la interacción  $H - O \cdots H$ , como función del número de carbonos de la cadena alifática del alcohol, se resumen en la Tabla 5.3. De los resultados de la Tabla 5.3 es claro que el BSSE tiene una importante contribución a la energía y que es una cantidad prácticamente constante al aumentar el número de carbonos. Así, cuando el tamaño de uno de los

fragmentos es incrementado en el sentido opuesto a la región de interacción, lleva a que el BSSE contribuya con la misma cantidad, independiente del tamaño del fragmento involucrado. Esto se cumple para cualquier método y base considerada. Es importante notar que la energía del enlace  $H-O\cdots H$  en el sistema  $H_2O/HOC_nH_{2n+1}$ , en la base más grande sobre la PES CBSSE está entre -4.73 y -4.54 kcal/mol para el B3LYP y entre -4.45 y -4.34 kcal/mol para MP2. Con ambos métodos esta energía de enlace alcanza su límite cuando la cadena tiene 4 átomos de carbono. Al menos para este sistema podemos decir que cuando una molécula de agua interacciona con un sistema grande está justificado representar su interacción con un modelo más pequeño donde ocurra la interacción  $H-O\cdots H$ . Finalmente, para extrapolar esto a otros sistemas con puentes de hidrógeno debe probarse previamente en moléculas con diferentes átomos participantes.

**Tabla 5.3.** Energías de interacción del sistema  $H_2O/HOC_nH_{2n+1}$ , en unidades de kcal/mol

n	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$
		6-31G**			6-31++G**			6-311G**			6-311++G**	
B3LYP												
1	-7.62	-5.24	-5.59	-5.7	-4.82	-4.86	-7.87	-4.85	-5.18	-5.58	-4.71	-4.73
2	-7.53	-5.13	-5.48	-5.57	-4.67	-4.71	-7.88	-4.8	-5.13	-5.43	-4.55	-4.58
3	-7.54	-5.15	-5.5	-5.56	-4.66	-4.69	-7.89	-4.8	-5.14	-5.41	-4.54	-4.56
4	-7.53	-5.13	-5.48	-5.54	-4.64	-4.67	-7.88	-4.79	-5.12	-5.39	-4.52	-4.54
5	-7.53	-5.13	-5.48	-5.54	-4.63	-4.67	-7.88	-4.79	-5.12	-5.37	-4.52	-4.54
MP2												
1	-7.3	-4.84	-5.22	-6.5	-4.56	-4.7	-7.51	-4.34	-4.78	-6.16	-4.33	-4.45
2	-7.26	-4.77	-5.16	-6.47	-4.45	-4.6	-7.59	-4.32	-4.77	-6.12	-4.24	-4.35
3	-7.28	-4.79	-5.18	-6.5	-4.45	-4.6	-7.62	-4.34	-4.79	-6.13	-4.25	-4.35
4	-7.27	-4.77	-5.16	-6.49	-4.44	-4.58	-7.61	-4.33	-4.78	-6.11	-4.24	-4.34
5	-7.27	-4.77	-5.16	-6.51	-4.06	-4.58	-7.61	-4.33	-4.78	-6.05	-4.23	-4.34

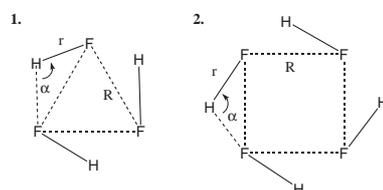
### 5.3.3. Cúmulos de FH, Ejemplo de Varios Fragmentos

El procedimiento implementado en el programa NWChem considera el efecto de optimizar más de dos fragmentos. A continuación se muestra el efecto que tiene al considerar la optimización corrigiendo el BSSE en cúmulos de ácido fluorhídrico (FH).

En especial, el estudiar cúmulos de FH es de interés ya que por una parte están constituidos de moléculas diatómicas que son "sencillas de evaluar" y por otra parte poseen interacciones con

todas las características de un puente de hidrógeno que es de importancia conocer. Tecnológicamente esta sustancia presenta características termodinámicas especiales, [180, 181, 182, 183, 184, 185] ya que puede formar cúmulos cíclicos de moléculas diatómicas donde el aumento en el número de sus agregados aumenta su estabilidad. [85, 186]

Se estudiaron los cúmulos cíclicos formados por tres y cuatro moléculas de FH. Las geometrías de estos dos cúmulos están esquematizadas en la Figura 5.6.



**Figura 5.6.** Trímero y tetrámero de FH.

La geometría de estos sistemas se obtuvo relajando todas sus coordenadas internas y sin ninguna restricción de simetría. En la Tabla 5.4 están reportadas las energías de enlace para cúmulos de  $(FH)_n$  con  $n = 3, 4$ . En estos sistemas la  $\Delta E_{\text{int}}$  es grande ya que intervienen varios fragmentos y aumenta en ausencia de funciones difusas. Contrario a lo obtenido en la Tabla 5.1 y la Tabla 5.2, B3LYP difiere de forma apreciable respecto a MP2 en el sistema  $(FH)_4$  ya que el método B3LYP/6-311++G\*\* predice en promedio una interacción  $FH \cdots F$  cercana a -6.7 kcal/mol y con MP2/6-311++G\*\* de -5.3 kcal/mol. Es posible atribuir esta discrepancia a la conformación adoptada en cada uno de los casos.

En la Tabla 5.5 están reportadas las distancias *intra-* e *inter-* moleculares, enlaces y el ángulos. Es interesante notar que el promedio de la distancia de interacción alrededor de cada fragmento es incrementado cuando el cúmulo aumenta de tamaño. [186, 187] Este efecto es debido a la simetría que existe en la interacción y a la acidez del flúor. El flúor actúa como donador y aceptor del puente de hidrógeno en un sentido general. La fuerza atractiva de este átomo sobre un hidrógeno es reducida por el ataque de un segundo hidrógeno, la distancia  $F - H$  para una molécula es de 0.916 Å MP2/6-311++G\*\*, esta distancia se incrementa de 0.926 a 0.937 en el trímero y en el tetrámero, respectivamente, con el mismo nivel de teoría. Por otra parte, la direccionalidad del hidrógeno toma

**Tabla 5.4.** Energías de enlace para dos cúmulos cíclicos de FH,  $\delta^{CP}$  es evaluado de acuerdo a la ecuación 5.2. Las energías se encuentran en kcal/mol.

	6-31G**	6-31++G**	6-311G**	6-311++G**
$(FH)_3$				
MP2				
$\Delta E_{\text{int}}$	-26.95	-15.56	-20.79	-14.15
	(-26.75) <sup>a</sup>	(-15.40) <sup>a</sup>		
$\delta^{CP}$	12.49	2.4	9	2.92
	(12.23) <sup>a</sup>	(2.21) <sup>a</sup>		
$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-14.45	-13.16	-11.79	-11.23
$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-15.39	-13.27	-12.61	-11.48
	(-15.4) <sup>a</sup>	(-13.28) <sup>a</sup>		
B3LYP				
$\Delta E_{\text{int}}$	-31.68	-16.52	-24.97	-15.66
$\delta^{CP}$	13.47	0.99	11.47	-0.43
$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-18.21	-15.52	-13.5	-16.09
$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-18.34	-15.54	-16.32	-13.52
$(FH)_4$				
MP2				
$\Delta E_{\text{int}}$	-44.59	-28.65	-35.27	-26.13
	(-44.16) <sup>a</sup>	(-28.29) <sup>a</sup>		
$\delta^{CP}$	17.19	4.63	13.42	5.79
	(16.7) <sup>a</sup>	(4.22) <sup>a</sup>		
$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-27.4	-24.02	-21.85	-20.34
	-28.61	-24.29	-23.18	-20.94
$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	(-28.64) <sup>a</sup>	(-24.31) <sup>a</sup>		
B3LYP				
$\Delta E_{\text{int}}$	-52.01	-30.98	-41.67	-28.9
$\delta^{CP}$	17.43	1.73	12.2	2.35
$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	-34.58	-29.25	-29.47	-26.55
$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$	-35.02	-29.26	-29.74	-26.58

<sup>a</sup> Ref. [187]

importancia cuando el número de miembros del ciclo es aumentado. Finalmente, al comparar algunos de los resultados obtenidos con los reportados por otros autores [187], se encuentra concuerdan con los valores obtenidos en este trabajo. Lo que da confianza al cálculo realizado.

**Tabla 5.5.** Parámetros geométricos para trímeros y tetrámeros cíclicos de moléculas de FH, Distancias en Å y ángulos en grados.

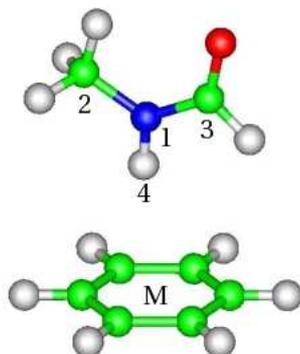
	6-31G**		6-31++G**		6-311G**		6-311++G**	
	PES	C-BSSE PES	PES	C-BSSE PES	PES	C-BSSE PES	PES	C-BSSE PES
$(FH)_3$	MP2							
$R_{F\dots H}$	2.528	2.651	2.647	2.7	2.595	2.713	2.669	2.754
$r_{F-F}$	0.943	0.935	0.941	0.939	0.929	0.924	0.929	0.926
$\alpha_{F-H\dots F}$	148.13	145.68	143.72	143.66	146.62	143.41	143.17	141.77
	B3LYP							
$R_{F\dots H}$	2.483	2.57	2.589	2.609	2.617	2.617	2.617	2.636
$r_{F-F}$	0.956	0.948	0.948	0.947	0.94	0.94	0.94	0.939
$\alpha_{F-H\dots F}$	149.12	147.57	145.46	145.02	147.14	145.66	144.28	143.96
$(FH)_4$	MP2							
$R_{F\dots H}$	2.470	2.581	2.558	2.624	2.530	2.655	2.589	2.684
$r_{F-F}$	0.956	0.944	0.952	0.946	0.938	0.929	0.937	0.931
$\alpha_{F-H\dots F}$	165.4	162.66	161.95	161.58	162.8	159.85	160.3	159.1
	B3LYP							
$R_{F\dots H}$	2.426	2.485	2.500	2.511	2.547	2.553	2.547	2.566
$r_{F-F}$	0.974	0.964	0.964	0.963	0.951	0.948	0.951	0.949
$\alpha_{F-H\dots F}$	166.13	164.51	163.02	163.44	163.74	162.26	161.46	161.65

### 5.3.4. Interacción $\pi \cdots H - N$

El puente de hidrógeno convencionalmente se describe en términos de átomos electronegativos los cuales actúan como donadores o aceptores de un átomo de hidrógeno. Sin embargo, en los últimos años, las ideas sobre la naturaleza de esta interacción se ha extendido a donadores menos electronegativos [188] o incluso a nubes  $\pi$  de electrones. [189] Una de las interacciones más estudiadas es la  $\pi \cdots H - N$ , que es de fuerza media, y está caracterizada por la alta dependencia en la direccionalidad. En esta sección se estudia el aducto N-metilformamida/Benceno, este sistema es de interés ya que algunas de sus características se presentan en algunos dipéptidos. [190] La geometría del sistema que se consideró está esquematizada en la Figura 5.7, donde la M denota el centro de masa del benceno.

Las energías de enlace del contacto  $\pi \cdots H - N$  están reportadas en la Tabla 5.6. El funcional B3LYP predice energías de enlace cercanas a su límite de precisión, y muestra energías más pequeñas que las obtenidas por el método MP2.

Claramente el BSSE es muy importante en este sistema al presentarse en el peor de los casos con una contribución del 74 % (para MP2/6-31G\*\*). Es interesante notar que el método MP2/6-



**Figura 5.7.** Interacción perpendicular entre la n-metilformamida y benceno

**Tabla 5.6.** Energías de enlace del complejo formado por N-metilformamida/benceno, Unidades kcal/mol.

	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP}$	$\Delta E_{\text{int}}^{CP,opt}$
B3LYP			
6-31G**	-2.72	-1.69	-1.77
6-31++G**	-2.01	-1.65	-1.65
6-311G**	-2.37	-1.64	-1.69
6-311++G**	-1.94	-1.6	-1.61
MP2			
6-31G**	-6.16	-3.02	-3.55
6-31++G**	-7.63	-3.75	-4.21
6-311G**	-6.49	-3.49	-3.91
6-311++G**	-7.43	-3.91	-4.54

311++G\*\* predice energías de enlace similares a las observadas en el dímero de agua, pero por su conformación B3LYP es incapaz de predecir correctamente este contacto.

Los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas están resumidos en la Tabla 5.7. Nuevamente, la longitud del contacto de hidrógeno involucrado es mayor en la C-BSSE-PES que el obtenido en la superficie contaminada por el BSSE, y esto es más pronunciado cuando se emplea MP2. Además, es claro que el método MP2 tiene mayor impacto en ángulos y en particular se puede notar que este método orienta los átomos 2 y 3 hacia los átomos de benceno, mientras que el método B3LYP tiende a orientar a los mismo átomos justo por encima del benceno.

Acerca de la direccionalidad de esta interacción, se puede comentar que los métodos B3LYP y MP2 muestran resultados distintos. Los resultados reportados en la Tabla 5.6 fueron obtenidos explorando

la distancia  $\pi \cdots H - N$  pero dejando al sistema relajado. El método MP2 induce la interacción entre la N-metilformamida con el benceno tendiendo a obtener a ambos fragmentos paralelos. Esto ocurre por que este método tiende a piramidalizar la estructura alrededor del nitrógeno cuando son utilizadas funciones de base grandes. [191] Este efecto hace inclinar parcialmente al grupo amino sobre el benceno, perdiendo la perpendicularidad inicial. Esto es más evidente cuando es usado el nivel de teoría MP2/6-311++G\*\*.

**Tabla 5.7.** Parámetros geométricos para el complejo formado por N-metilformamida/benceno. Las distancias están en angstroms y ángulos en grados.

	6-31G**		6-31++G**		6-311G**		6-311++G**	
	PES	C-BSSE-PES	PES	C-BSSE-PES	PES	C-BSSE-PES	PES	C-BSSE-PES
B3LYP								
1,M	3.56	3.74	3.72	3.76	3.62	3.73	3.70	3.70
4,M	2.56	2.74	2.71	2.75	2.61	2.72	2.69	2.69
2,1,3	122.58	122.50	123.27	123.24	122.67	122.66	123.28	123.28
1,4,M	168.52	168.29	174.75	174.38	176.53	175.12	175.8	175.79
MP2								
1,M	3.20	3.45	3.20	3.35	3.21	3.21	3.22	3.34
4,M	2.20	2.46	2.33	2.52	2.22	2.22	2.24	2.48
2,1,3	122.38	122.20	120.90	120.65	122.54	122.54	123.06	120.38
1,4,M	170.96	165.39	143.59	138.43	167.20	167.20	163.17	143.01

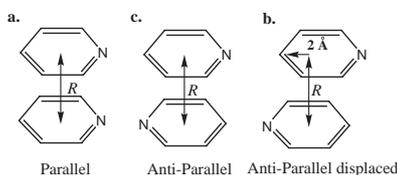
### 5.3.5. Interacción $\pi \cdots \pi$ , Dímeros de Piridina

En la presente sección estudiaremos la interacción clasificada como una interacción  $\pi \cdots \pi$  que si bien es de distinta naturaleza que la del puente de hidrógeno, también es cierto que cobra importancia al estar relacionada con la deslocalización electrónica que exhiben los anillos aromáticos, alquenos, grupos diazo, entre otros sistemas con enlaces  $\pi$ , por lo que en la evaluación de su fuerza se ve afectada por el BSSE.

En esta sección se estudia la superficie de energía potencial que se describe al explorar la distancia entre dos moléculas de piridina. Mishra y Sathyamurthy [160] han sugerido que existe una interacción atractiva entre moléculas de piridina. Ellos reportan distintas conformaciones para este dímero. Algunas de sus estructuras están mostradas en la Figura 5.8. La piridina al poseer momento dipolar, implica que existirá en la interacción la combinación de contribuciones de fuerzas  $\pi \cdots \pi$  y

dipolo-dipolo, siendo esta última la que genera los dímeros más estables. Estos sistemas han sido estudiados con MP2, HF y B3LYP y diferentes funciones de base.

El estudio que a continuación se muestra se realizó manteniendo fija la geometría de cada monómero obtenida con el método MP2/6-311++G\*\*, para posteriormente modificar la distancia entre los dos fragmentos del dímero alrededor de su centro geométrico. En la literatura se ha reportado, incluso con bases limitadas, una distancia de equilibrio en 3.6 Å, pero al corregir la energía de interacción con el CP a esa distancia con bases sin funciones polarizadas y difusas se obtienen interacciones inestables. Así, este sistema muestra dos problemas cuando el CP es evaluado: no es evidente la sobrestimación y puede poseer un mínimo geométrico diferente sobre la PES corregida. En el presente estudio se evaluó la energía de interacción corregida en cada punto alrededor de la distancia que separa a dos moléculas paralelas de piridina. La exploración sólo se realizó con el método MP2 ya que es el método que sufre cambios dramáticos. Adicionalmente, se estudió la PES alrededor de la distancia de equilibrio de dos moléculas de piridina adoptando una conformación Anti-parallel y Anti-parallel displaced, representadas en la Figura 5.8(b) y 5.8(c).



**Figura 5.8.** Conformaciones del dímero de piridina.

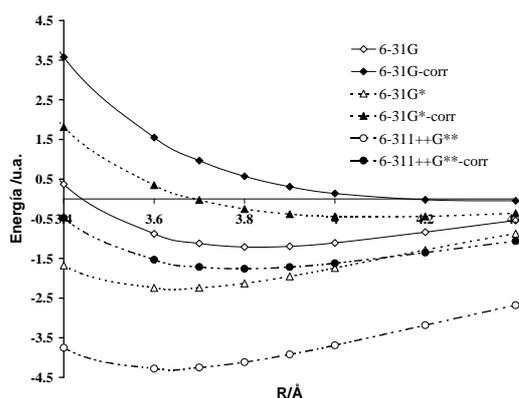
En la Figura 5.9 se presentan las PES, corregida y sin corregir, obtenidas con varios conjuntos de base para la estructura Paralel. Se puede apreciar que los valores con los tres conjuntos de base sin CP llevan al mismo mínimo en la PES. La energía más profunda es obtenida con la base 6-311++G\*\* con un valor de -4.3 kcal/mol. Pero cuando estas cantidades son corregidas con el CP, sólo la base 6-311++G\*\* exhibe un valor atractivo en la geometría no corregida.

En la Tabla 5.8 están reportadas las energías de interacción y las distancias de equilibrio para las interacciones representadas por las Figuras 5.8.a, 5.8.b y 5.8.c; estas cantidades provienen de la PES normal y la CBSSE PES. Como se comentó, la estructura Paralel muestra una interacción

inestable con la base pequeña. Sin embargo, los otros sistemas Anti-Parallel poseen interacciones cercanas a -5.93 y -6.06 kcal/mol con 6-311++G\*\*, estos valores son consistentes con la orientación de los vectores del momento dipolar. Para los tres casos estudiados en la PES corregida se esperan distancias de equilibrio más grandes, así como energías de enlace menos profundas. En la estructura Parallel no se encontró ningún mínimo para la base 6-31G. Con la base más grande las diferencias energéticas entre la optimización estándar y la optimización considerando el CP son muy pequeñas.

**Tabla 5.8.** Distancias y energías de interacción en dímeros de piridina obtenidas con el método MP2. Las distancias están reportadas en Angstroms y las energías son en kcal/mol

	Normal PES			CBSSE PES	
	$R_{eq}$	$\Delta E_{int}$	$\Delta E_{int}^{CP}$	$R_{eq}$	$\Delta E_{int}^{CP,opt}$
Parallel					
6-31G	3.8	-1.21	0.57	-	-
6-31G*	3.6	-2.24	0.35	4.0	-0.44
6-31G**	3.6	-2.47	0.09	4.0	-0.61
6-311++G**	3.6	-4.28	-1.53	3.8	-1.76
Anti-Parallel					
6-31G**	3.6	-3.96	-1.35	3.9	-1.74
6-311++G**	3.6	-5.93	-3.13	3.7	-3.2
Anti-Parallel Desplazada					
6-31G**	3.5	-4.04	-1.02	3.9	-1.79
6-311++G**	3.5	-6.06	-3.28	3.7	-3.28



**Figura 5.9.** Superficies de energía potencial obtenidas con distintas bases para el sistema piridina-piridina en la conformación Parallel.

## 5.4. Conclusiones

En el campo de la química computacional, el BSSE se encuentra principalmente en códigos que utilizan funciones gaussianas localizadas y toma importancia cuando se estudian interacciones débiles. En este capítulo se exploró la PES corregida por el método de CP, con los métodos B3LYP y MP2, para encontrar el mínimo local en algunos sistemas enlazados con interacciones débiles. La principal diferencia entre las optimizaciones tradicionales y aquellas donde se considera el BSSE, es el alargamiento de distancias de contacto y mayores energías de enlace respecto a resultados obtenidos utilizando el método CP en un sólo punto en las optimizaciones sobre la PES contaminada por el BSSE. Las geometrías de enlace obtenidas con la corrección del BSSE coinciden con aquellas obtenidas con corrección para la base aug-cc-pVQZ. Para tres de los sistemas considerados en este trabajo se encontró que el método Hartree-Fock lleva a resultados similares al método MP2, para puentes de hidrógeno, cuando es considerada la PES corregida. Adicionalmente se encontró que hay un pequeño impacto al emplear funciones difusas, en la familia de bases de Pople, en energías de enlace obtenidas sobre la PES corregida en sistemas de dos fragmentos. Cuando se considera la interacción de una molécula de agua con una familia de alcoholes alifáticos, se encontró que los cambios más significativos ocurren alrededor del espacio de contacto y es independiente del tamaño del resto de la molécula. Considerar explícitamente el BSSE en la energía y gradientes durante el proceso de optimización lleva a la estabilización de algunas interacciones de contactos muy débiles, como la que se encuentra en el dímero de piridina.



## Capítulo 6

---

# Conclusiones Generales

---

Las conclusiones generales más importantes recogidas a lo largo de este trabajo de tesis son:

- Al estudiar los efectos del SIC sobre orbitales provenientes de cálculos LDA en sistemas neutros encontramos que los cambios en energías totales son relativamente pequeños comparados con los cambios en energías orbitales. Los métodos SIC-OEP donde se consideran todos los orbitales y cuando sólo se toma del HOMO, SIC-HOMO, presentan propiedades como valores esperados y energías orbitales con menor diferencia a los obtenidos con el método LDA. En el método SIC-HOMO los átomos con orbitales  $p$  en su valencia, presentan errores de mayor magnitud respecto a SIC-Completo. Los cambios más significativos independientemente del método se ven reflejados en propiedades que dependen de potencias grandes de la distancia. Los orbitales internos sufren más cambios en su energía pero menos en su forma al ser evaluados en cualquier esquema de SIC. En orbitales moleculares la energía total no sufre cambios tan grandes como lo sufren sus orbitales tanto energéticamente como en sus valores esperados. Como se mencionó, el cambio en la forma de los orbitales atómicos se ve modificada significativamente al ser evaluado con el SIC y mejora el comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación. Tomar el SIC-HOMO mejora el comportamiento asintótico del  $V_{xc}$ , y la descripción de propiedades que dependen de potencias grandes de  $r^n$ . No hay gran diferencia en energías totales al tomar SIC-HOMO y LDA al aumentar  $Z$ .

- Los orbitales de los aniones pueden ser estabilizados por un funcional híbrido que incluya el intercambio de Hartree-Fock. Aniones y dianiones se ven estabilizados por el hecho de considerar el efecto del solvente. Unas cuantas moléculas de solvente explícito alrededor del soluto no son suficientes para solvatar completamente a las especies cargadas. El modelo explícito permite estudiar los sitios de solvatación y su naturaleza. En un modelo de solvatación discreto-continuo (híbrido), al aumentar el número de moléculas de solvente el medio continuo interactuará cada vez más con moléculas de solvente. En este método híbrido de solvatación se pueden estudiar cúmulos de distintas moléculas rodeadas de un solvente que representaría un compuesto con características que bien pueden ser de la misma o distinta naturaleza a las moléculas del cúmulo.
- Funcionales GGA y bases con funciones difusas permiten obtener valores de EA verticales comparables con valores experimentales. Existe una relación lineal entre las diferencias de energías: como GAP, singulete-triplete, EA y EI, en familias de sistemas y usando conjuntos de funciones de base con funciones difusas y polarizadas. (Estas observaciones fueron hechas en el Capítulo 4 y en el Apéndice B) En sistemas como quinona, antraquinona y naftoquinona, es posible obtener tendencias similares entre valores de EA con DFT en proceso verticales y potenciales de media onda de reducción en solventes apróticos. La inclusión del intercambio HF aumenta la correlación de valores entre EA vs. potenciales de media onda. La estabilidad de los aniones quinoides permite el estudio de índices de reactividad. La potencia electroaceptora,  $\omega^+(\vec{r})$ , provee información ponderada y comparable entre especies de los sitios propensos a alojar un electrón. La  $f_{\alpha\alpha}^+$  y la densidad de espín muestran tendencias similares en las regiones donde los sistemas quinoides pueden alojar un electrón adicional en procesos de transferencia de carga verticales, y son comparables con  $\omega^+(\vec{r})$ , cuando se considera que la relajación de los orbitales ocupados del neutro es despreciable. La densidad de espín permite discriminar las regiones donde un electrón adicional sería alojado, cuando el producto final tendría al menos un electrón desapareado.
- En la optimización de las interacciones débiles de sistemas de tamaño mediano en la superficie de energía potencial corregida por el BSSE, utilizando la aproximación de CP, es posible encontrar diferencias como: distancias de enlace más largas y energías de enlace mayores al comparar geometrías y energías corregidas en un sólo punto en estructuras optimizadas de forma tradicio-

nal. En contactos de puente de hidrógeno el método HF muestra resultados parecidos al método MP2 cuando es considerada la optimización sobre la PES corregida. Adicionar funciones difusas en conjuntos de base de Pople no ofrecen grandes cambios cuando se optimizan dos fragmentos en la PES corregida. No se apreciaron grandes cambios en las energías del puente de hidrógeno en la interacción de una molécula de agua con una familia de alcoholes alifáticos, esto indica que los cambios ocurren en el espacio del contacto y son independientes del tamaño de toda la molécula. Considerar la optimización tomando en cuenta el BSSE permite la estabilización de contactos muy débiles, como es el caso del dímero de la piridina.



## Capítulo 7

---

# Perspectivas

---

### 7.1. Modelos Híbridos de Solvatación

El estudio del efecto del solvente frente a cualquier especie es complicado por el gran número de partículas que tienen que considerarse para representar al medio. En el caso de estudiar la estructura electrónica del soluto puede no ser necesario incluir en el cálculo toda la estructura electrónica del soluto. En especial donde la estabilidad de una especie química sea determinada por el solvente, como es el caso de algunos tautómeros y especies cargadas así como intermediarios de reacción que adoptan conformaciones específicas estables en el solvente previas a sufrir una reacción. Los modelos híbridos de solvatación proveen la posibilidad de considerar ciertas regiones con determinados niveles de teoría con el objetivo de disminuir el costo computacional, y enfocar el estudio más fino a determinadas regiones donde sea crucial la descripción con metodologías más elaboradas. Entre los métodos híbridos más comunes podemos encontrar la combinación de distintos métodos cuánticos en un mismo cálculo así como combinaciones con métodos clásicos y la inclusión de medios continuos.

#### ONIOM

Una técnica que puede ser una opción para calcular toda la estructura electrónica de un cúmulo de moléculas es el método propuesto por Morokuma *et al* conocido por ONIOM. [192, 193, 194,

195, 196, 197, 198] Con este método se propone delimitar ciertas regiones, conocidas como capas, con distintos niveles de teoría. Es decir, algunas capas pueden ser representadas por métodos de función de onda con un determinado conjunto de base y otras capas con métodos de funcionales de la densidad. Esta opción bien podría ser útil para seguir reacciones intramoleculares debido a la presencia de la densidad de carga de otras moléculas cercanas, e incluso obtener propiedades que sólo pueden ser obtenidas cuando se requiere la estructura electrónica de todos los átomos presentes en el cálculo, como es el caso de desplazamientos NMR. [199] El método ONIOM se encuentra implementado en varios códigos de estructura electrónica.

## Método QM/MM

El método QM/MM está compuesto por elementos de mecánica cuántica y mecánica molecular clásica. Principalmente se utiliza para estudios dinámicos, de manera que es posible incluir las contribuciones de temperatura y presión al sistema. [78, 79, 80, 77] Con este método se pretende describir las interacciones menos importantes con modelos clásicos, es decir: rotaciones, interacciones dipolares, vibraciones de enlaces covalentes, etc., donde su cálculo es de un costo computacional barato; y por otra parte estudiar la estructura electrónica del soluto o de alguna región reactiva con un método *ab initio*. Esto puede ser realmente útil para estudiar propiedades reactivas y ópticas en regiones donde sea indispensable incluir grandes cúmulos de moléculas.

## Discreto-Continuo

Los métodos continuos de solvatación desprecian la estructura del solvente además que sólo contribuyen con interacciones dipolares, lo que puede llevar a errores considerables cuando existen términos de dispersión o de contactos tipo puente de hidrógeno son algunas de las características importantes que debería poseer el solvente a simular. Así, la propuesta sería considerar algunas moléculas de solvente de forma discreta formando un cúmulo para posteriormente rodearlo de un medio continuo. [200, 201]

### QM/MM/Continuo

Posiblemente el extremo en la utilización de métodos híbridos es utilizar todas las metodologías disponibles. Aumentando el nivel de teoría en las regiones que se requieren estudiar con mayor precisión. Así, la combinación sería en orden creciente en la calidad de los cálculos; de manera que se tendría una región cuántica rodeada por partículas clásicas finalmente para envolver a este conjunto con uno o varios medios continuos.

Dadas las ideas vertidas en la discusión de los métodos anteriores, las perspectivas sería explorar los métodos comentados para el estudio de la estabilidad de especies cargadas, que generalmente no son estables en fase gas. Además, el uso de métodos dinámicos ofrece una herramienta para determinar, en promedio, las conformaciones más estables.

## 7.2. Estudio de Quinonas

El estudio de los compuestos quinoides posee un gran potencial para generar colaboraciones con grupos experimentales, debido a la estabilidad de estos compuestos en solución y la correlación entre resultados experimentales y teóricos. Algunos estudios pendientes serían: estudiar la afinidad electrónica considerando correcciones la temperatura, mejorar la correlación entre afinidad electrónica incluyendo modelos de solvente y reproducir potenciales de reducción. La transferencia de protón intramolecular y efectos cuánticos del protón de la 5,8-dihidroxi-naftoquinona ofrece un excelente ejemplo para utilizar cálculos de dinámica *ab initio*. Esto ayudaría no sólo a determinar el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo sino además se podrían seguir propiedades promedio, como es el caso del acoplamiento hiperfino de espín.

## 7.3. Orbitales Atómicos

Obtener orbitales atómicos con gran calidad, en el marco de la DFT, podría ayudar a parametrizar conjuntos de base que posean un mejor comportamiento a largo alcance. Además, al considerar la posibilidad de orbitales con ocupación fraccionaria sería posible mejorar la transferibilidad al diseñar

bases para átomos en distintos ambientes químicos. Esto es de interés en el campo de los conjuntos de base utilizando pseudopotenciales.

## 7.4. Propiedades Dinámicas

La interacción de la materia con campos electromagnéticos es uno de los fenómenos más estudiados, ya que permiten estudiar cantidades como: intensidad de niveles de energía, frecuencias de vibración de los modos normales, etc. Dentro de los experimentos más comunes donde interviene este fenómeno son los de espectroscopia UV-VIS, IR, Raman y NMR. Para poder reproducir con métodos teóricos cada uno de estos experimentos en condiciones realistas es necesario considerar la dependencia en el tiempo y, en su caso, las propiedades ópticas no lineales. [202] La polarizabilidad dipolar provee información característica de la estructura electrónica del sistema a estudiar, de hecho, la polarizabilidad se puede relacionar con un gran número de procesos de baja energía medibles como constantes dieléctricas, refracción, coeficientes de van der Waals ( $C_6$ ), constantes dipolo-cuadrupolo ( $C_8$ ), etc. [203] Por otra parte, conocer esta cantidad permitiría simular espectros, como el Raman.[204, 205]. Una de las perspectivas de trabajo de investigación es abordar el concepto de polarizabilidad dipolar dependiente de la frecuencia y en términos generales su evaluación a través de las ecuaciones de respuesta lineal (LR). Esto nos proporcionaría las herramientas para estudiar la estructura de sistemas de tamaño mediano que se encuentran en solución y una metodología para el estudio de otras propiedades de respuesta. Cabe señalar que mucha de la teoría requerirá incluir el estudio el tema de dependencia en el tiempo en especial en el esquema de la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés).

Así, tomando las ideas vertidas en párrafos anteriores, el trabajo a futuro comprendería el uso y adecuación de estas metodologías en sistemas de tamaño mediano a grande, ya que los la investigación básica y aplicada en campos como la nanotecnología y biotecnología se requiere comprender fenómenos donde intervienen muchos átomos y su ambiente.

# Apéndices



## Apéndice A

---

# Campo de Reacción en el Solvente Continuo

---

### Campo de reacción [75]

En el modelo continuo de solvatación nuestro sistema  $S$  se encuentra dentro de una cavidad rodeada por un dieléctrico isotrópico lineal que actúa como solvente  $M$ . Para estudiar las propiedades electrónicas de este sistema es necesario utilizar un Hamiltoniano que represente la estructura electrónica de  $S$  en presencia de un campo externo. De manera que tomamos al Hamiltoniano para un sistema en el vacío y le añadimos un término que representará el potencial de interacción del campo externo del solvente  $M$ . Así, podemos definir un Hamiltoniano efectivo frente a una distribución continua (EHCD, por sus siglas en inglés):

$$\hat{H}_s(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{H}_s^0(\vec{r}; \vec{R}) + \hat{V}_{int}, \quad (\text{A.1})$$

donde el primer término es simplemente el Hamiltoniano electrónico en el vacío dependiente de la posición de los electrones ( $\vec{r}$ ) y los núcleos ( $\vec{R}$ ) y el segundo término,  $\hat{V}_{int}$ , representa un operador monoeléctrico, el cual depende de las características del solvente y la distribución de carga del soluto. Utilizando el operador EHCD podemos escribir la ecuación de Schrödinger independiente del

tiempo como:

$$\hat{H}_s(\vec{r}; \vec{R})\Psi^f(\vec{r}; \vec{R}) = E^f(\vec{r}; \vec{R})\Psi^f(\vec{r}; \vec{R}). \quad (\text{A.2})$$

El superíndice  $f$  nos indica que la estructura electrónica del soluto depende de la polarización del dieléctrico. En la ecuación A.2 se desprecian los términos magnéticos y relativistas. Hay que resaltar que la polarización del medio depende a su vez de la estructura electrónica del soluto. Esto nos lleva a un problema no lineal que se resuelve iterativamente. El problema cuántico está resuelto una vez que conocemos el potencial de interacción  $\hat{V}_{int}$ . Sabemos que el potencial de interacción depende de la estructura del soluto y de las características dieléctricas del solvente,

$$\hat{V}_{int} = \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}, g_s) = \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}, \rho_s, \varepsilon). \quad (\text{A.3})$$

Por otra parte, se sabe que la superficie de la cavidad del dieléctrico polarizado se carga eléctricamente, generando una carga superficial ( $\sigma$ ) sobre las paredes de la cavidad. La carga de la superficie perturba a la distribución de carga que la generó creando un potencial electrostático. Ahora bien, podemos distinguir la distribución de carga del soluto como una cantidad proveniente de electrones y núcleos; de tal forma que es posible escribirla como la suma de ambas contribuciones,

$$\rho_s(\vec{r}, \vec{R}) = \rho_{nuc}(\vec{R}) + \rho_{el}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (\text{A.4})$$

La distribución de carga electrónica se define como:

$$\rho_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = - \int |\Psi^f(\vec{r}, \vec{R})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (\text{A.5})$$

y a la distribución de carga nuclear como la suma de cargas nucleares puntuales en el espacio como:

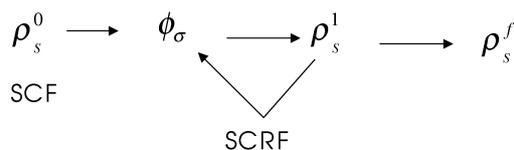
$$\rho_{nuc}(\vec{R}) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) \quad (\text{A.6})$$

Finalmente es posible decir que el potencial de interacción depende del potencial electrostático generado por la carga superficial del dieléctrico debido a las contribuciones electrónicas y nucleares:

$$\hat{V}_{\sigma} = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \phi_{\sigma}(\vec{R}_{\alpha}) - \sum_i \phi_{\sigma}(\vec{r}_i). \quad (\text{A.7})$$

En la ecuación anterior, la forma de  $\phi_{\sigma}$  depende de la posición donde es evaluada y tiene información de ambas contribuciones, dando origen a repulsiones y atracciones en la distribución de carga del soluto, las modificaciones que sufra el soluto a su vez afectarán a la carga de la superficie. La metodología

para resolver el problema se basa en conocer la expresión para el potencial electrostático, y es común considerar al problema clásico y cuántico a la vez. La distribución de carga se puede obtener mediante algún tratamiento cuántico tomando al sistema en el vacío pero dentro de la cavidad,  $\rho_s^0(\vec{r}, \vec{R})$ ; posteriormente el espacio fuera de la cavidad se sustituye por un dieléctrico y se obtiene un  $\phi_\sigma(\vec{r})$  utilizando argumentos de electrodinámica clásica. Con este potencial  $\phi_\sigma$  nuevamente se obtiene cuanticamente una  $\rho_s^1(\vec{r}, \vec{R})$  perturbada; con esta densidad se obtiene nuevamente un  $\phi_\sigma(\vec{r})$ . Este proceso se lleva hasta la convergencia de  $\phi_\sigma(\vec{r})$  para obtener finalmente una densidad  $\rho_s^f(\vec{r}, \vec{R})$ . Este proceso se ha implementado en programas de química cuántica para métodos *ab initio* y se le conoce como Campo de Reacción Autoconsistente (SCRF, por sus siglas en inglés), y está representado esquemáticamente en la Figura A.1.



**Figura A.1.** Campo de Reacción Autoconsistente, SCRF

Existen diversos métodos para obtener  $\phi_\sigma(\vec{r})$ ; algunos de ellos requieren que la cavidad cumpla con ciertas características geométricas para obtener soluciones analíticas, mientras que otros lo obtienen numéricamente. Sin embargo, todos estos hacen uso de la suposición de que la carga en la superficie convenientemente se puede dividir en dos partes, una debida a las cargas negativas en el soluto y otra a las cargas positivas del soluto,  $\sigma = \sigma_{nuc} + \sigma_{ele}$ , lo que sugiere obtener también dos potenciales electrostáticos producidos por estas dos distribuciones superficiales de carga,

$$\phi_\sigma(\vec{r}) = \phi_{\sigma,nuc}(\vec{r}) + \phi_{\sigma,ele}(\vec{r}). \quad (\text{A.8})$$

El valor esperado del operador del potencial de interacción soluto-solvente es fácil de obtener y se define como:

$$W_{MS} = \int \Psi^f \hat{V}_\sigma \Psi^f d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_{N_{ele}} = \int \rho_s(\vec{r}) \phi_\sigma(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (\text{A.9})$$

Esta última ecuación y las ecuaciones A.4 y A.8 permiten obtener la energía de interacción de la

superficie con las dos fuentes de distribución de carga,

$$\begin{aligned} W_{MS} &= \int \left[ \rho_{nuc}(\vec{r}, \vec{R}) + \rho_{ele}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \times \left[ \phi_{\sigma, nuc}(\vec{r}, \vec{R}) + \phi_{\sigma, ele}(\vec{r}, \vec{R}) \right] d\vec{r} \\ &= W_{nuc, nuc} + W_{nuc, ele} + W_{ele, nuc} + W_{ele, ele}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde el término  $W_{nuc, nuc}$  se refiere a la energía de interacción electrostática entre la superficie cargada de la cavidad, debida a la presencia de núcleos, con los núcleos del soluto; en el mismo sentido se toman las energías  $W_{nuc, ele}$ ,  $W_{ele, nuc}$  y  $W_{ele, ele}$ , como energías de interacción de la carga superficial con la carga del soluto. La energía de interacción se relaciona con la energía de solvatación de la siguiente forma:

$$\Delta G_{ele}^f = \frac{W_{MS}}{2}. \quad (\text{A.11})$$

Esta expresión es útil para describir energías en el equilibrio en sistemas con efecto electrostático de solvente. Anteriormente se comentó que bastaba conocer el potencial electrostático generado por la carga en la superficie de la cavidad para resolver el problema del sistema químico rodeado por un dieléctrico. Inicialmente, cualquiera que sea la forma de resolver este problema tiene que cumplir con las siguientes condiciones a la frontera:

1. Dentro de la cavidad, la constante dieléctrica debe ser la misma que en el vacío

$$\varepsilon(\vec{r}) = 1, \text{ donde, } \vec{r} \in V_{dentro} \quad (\text{A.12})$$

2. Fuera de la cavidad, la constante dieléctrica es la del dieléctrico en cualquier punto

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon, \text{ donde, } \vec{r} \in V_{fuera} \quad (\text{A.13})$$

3. El volumen del solvente es infinito

$$V_{fuera} \rightarrow \infty \quad (\text{A.14})$$

4. La distribución de carga del soluto se encuentra encerrada dentro de la cavidad siendo cero fuera de ella. Esta es una de las condiciones más difíciles de cumplir, ya que la implementación para moléculas confinadas no está implementado aún con suficiente estabilidad.

$$\rho_s(\vec{r}) = 0 \quad \vec{r} \in V_{fuera} \quad (\text{A.15})$$

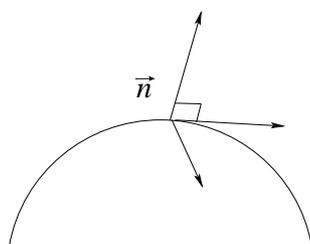
$$\rho_s(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.16})$$

5. Para asegurar la continuidad del potencial, el potencial electrostático debe ser el mismo dentro y fuera de la cavidad, en puntos muy cercanos a la superficie.

$$\psi_{dentro} = \psi_{fuera} \quad (\text{A.17})$$

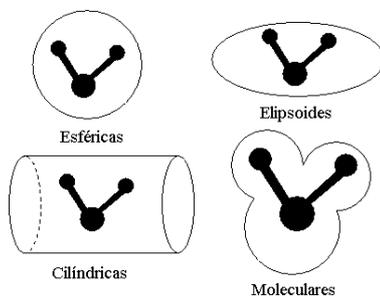
Además que las derivadas en los potenciales dentro y fuera respecto al vector normal a la superficie, ver Figura A.2, deben ser proporcionales.

$$\frac{\partial \psi_{dentro}}{\partial \vec{n}} = \epsilon \frac{\partial \psi_{fuera}}{\partial \vec{n}} \quad (\text{A.18})$$

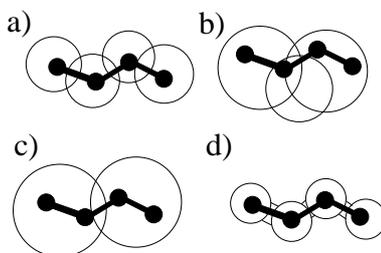


**Figura A.2.**  $\vec{n}$  es el vector normal a la superficie

Es necesario definir la cavidad que será el sitio donde se encuentre inmerso nuestro sistema dentro del dieléctrico. Elegir la forma y tamaño de la cavidad es muy importante y tener que hacer esta elección es considerada una desventaja del modelo continuo. La geometría de la cavidad es fija y no se relaja en el proceso SCRF. Algunas metodologías pueden aprovechar la simetría de la cavidad para resolver el problema de encontrar a  $\psi_{\sigma}(\vec{r})$  de forma analítica. Existen cuatro principales tipos de cavidades: esféricas, elipsoidales, cilíndricas y moleculares; estas se esquematizan en la Figura A.3. Las cavidades moleculares generalmente describen mejor al sistema solvatado. Existen diferentes formas de generar este tipo de cavidades principalmente con esferas traslapadas que pueden estar centradas en los núcleos (Fig. A.4.a), centradas en grupos funcionales (Fig.A.4.b), centradas en regiones inaccesibles por el solvente (Fig. A.4.c) y combinaciones de cilindros y esferas (Figura A.4.d). El radio de las esferas centradas en átomos se toma como el radio de Van der Waals ponderado por un factor generalmente mayor que 1.0. En algunos métodos se sugiere un factor de 1.2.

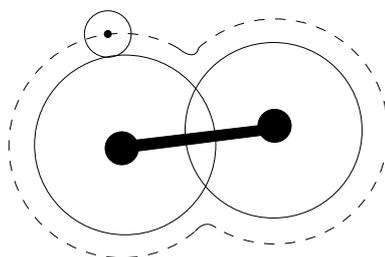


**Figura A.3.** Cuatro tipos de cavidades



**Figura A.4.** Diferentes tipos de cavidades moleculares.

Dentro del conjunto de cavidades moleculares creada por esferas traslapantes ha sido práctico suavizar la forma de la cavidad empleando la trayectoria que describiría el centro de una circunferencia que rueda sobre la superficie de la cavidad molecular (Figura A.5).



**Figura A.5.** Diferentes tipos de cavidades moleculares.

Una desventaja que puede ocurrir al realizar la solvatación continua es el incorrecto confinamiento de la densidad de carga del soluto en la cavidad. Aunque existen algunos procedimientos para corregir

este problema su implementación no es generalizada. De manera que existe la posibilidad que la integral sobre  $\rho_s^f(\vec{r}, \vec{R})$  no integre al número de partículas totales. A este efecto se le conoce como desbordamiento de carga y lleva a una incorrecta descripción del modelo continuo, y por lo tanto, a energías de solvatación alejadas de las tendencias generales.

Existen un gran número de métodos y aproximaciones para obtener  $\phi_\sigma(\vec{r})$ , estos métodos se pueden circunscribir en cinco grupos:

- Aproximación Multipolar (MPE)
- Superficie de Carga Aparente (ASC)
- Aproximación de la Carga Imagen (IC)
- Método de las Diferencias Finitas (FDM)
- Método del Elemento Finito (FEM)

De estos cinco, los primeros tres se han implementado en métodos donde la distribución se obtiene cuánticamente y los cinco utilizan una procedimiento clásico para determinar el potencial electrostático.

El método más utilizado en la literatura es la aproximación de carga aparente. Es específico en la propuesta del grupo de trabajo de Tomassi, conocido como Polarizable Continuum Model (PCM) [75] y del cual existen diversas variantes. A pesar de que este método describe bastante bien la solvatación de moléculas polares y no polares en distintos solventes y que su implementación esta disponible para un gran número de niveles de teoría y además que son bien conocidas de forma analítica las derivadas en distintos puntos de la superficie, este método presenta una desventaja computacional al realizar un gran número de ciclos en el procedimiento SCRF (ver esquema A.1).



## Apéndice B

---

# Relación Excitación Singulete-Triplete y la Diferencia HOMO-LUMO

---

Recientemente ha aumentado el interés en la predicción de energías de excitación de sistemas químicos utilizando la TDDFT por la calidad de resultados,[206] ya que involucra en la función de onda basal expresamente términos de intercambio y correlación, además de que el costo computacional de esta metodología es similar a un cálculo tipo CIS. Por otra parte, cuando la TDDFT se emplea junto con potenciales de intercambio y correlación mejora notablemente sus predicciones.[207] En la TDDFT, para encontrar energías de excitación toma en cuenta principalmente el *gap* de las energías orbitales HOMO-LUMO por lo que cobra importancia el correcto comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación.[208] Aunque existen diversos métodos para obtener potenciales de intercambio y correlación con decaimiento correcto,[209, 210, 211, 212, 213, 214] por lo general, debido al tamaño de la base, es costosa su aplicación y no es extensivo su uso. Así, actualmente se han utilizado funcionales más convencionales [38] como LDA, GGA, e híbridos tanto para cálculos estáticos como dependientes del tiempo. En este estudio investigamos la relación HOMO-LUMO, obtenida con funcionales convencionales, y energías de excitación singulete-triplete, utilizando conjuntos de funciones de base moderados. Principalmente las excitaciones singulete-triplete están relacionadas con diversos procesos biológicos y de fotocatalisis.[215] Por otra parte, conviene mencionar que el uso

de conjuntos de base en general es limitado en especial para sistemas medianos y grandes debido al gran costo computacional que involucra.

El objetivo principal de este apéndice es estudiar la relación entre las diferencias de energías orbitales frontera y las excitaciones singulete-triplete en los siguientes casos: 1) en una familia de polienos, 2) en la rotación alrededor de un enlace sencillo en la molécula de trans-butadieno. 3) En un proceso de disociación.

## Metodología

Fueron considerados 10 polienos conjugados,  $C_{2n}H_{2n+2}$  con  $n = 1, 2, \dots, 10$ . Todos estos sistemas fueron calculados con el funcional BLYP [98, 99] y un método híbrido, B3LYP.[46] Las geometrías se optimizaron en su estado basal donde fueron evaluadas las energías totales con multiplicidad singulete y triplete, para obtener excitaciones verticales singulete-triplete así como diferencias HOMO-LUMO del estado basal. Se rotó la molécula del trans-butadieno a lo largo de un enlace sencillo hasta adoptar la configuración cis-butadieno; durante la rotación se evaluaron las diferencias HOMO-LUMO y singulete-triplete cada 30 grados. Todos los cálculos mencionados se realizaron empleando los conjuntos de base STO-3G,[216] 6-311G\*\*, [174] DZVP/A1 and TZVP/A2.[110] Además, se estudió la disociación de dos moléculas diatómicas,  $H_2$  y FH. Para esto dos sistemas se empleó el funcional B3LYP y el conjunto de base aug-cc-pVTZ. Para la molécula de FH se estimó la diferencia singulete-triplete con el método CASSCF (complete active space SCF) usando 10 orbitales activos y 8 electrones activos y la base aug-cc-pVTZ.[217] Todos los cálculos se realizaron con la suite de programas NWChem 4.5. [103]

## Energías verticales Singulete-Triplete en Polienos

Diversos estudios han reportado comparaciones entre DFT y TDDFT para energías de excitación de cadenas de sistemas conjugados. En este trabajo mostramos las diferencias entre un funcional GGA y un funcional híbrido. En la Tabla B.1 se enlistan las energías de excitación vertical singulete-triplete experimental para algunos polienos conjugados.[218, 219, 220, 221] También se muestran las energías

calculadas con distintos métodos como PT2F y PT2D.[222, 223, 224] De esta tabla, es evidente que el método PT2F proporciona la mejor estimación de este valor. Por otra parte, en el caso de funcionales de la densidad el método B3LYP/TZVP/A2 predice valores muy cercanos a los experimentales pero con un costo computacional menor que el PT2F, ya que en este caso se han empleado funciones auxiliares en el cálculo de integrales coulómbicas bielectrónicas. El uso de de DZVP/A1 proporciona energías ligeramente distintas a las evaluadas en el experimento. Al comparar los resultados con B3LYP/6-311G\*\* y B3LYP/DZVP/A1 y B3LYP/TZVP/A2, a pesar de que 6-311G\*\* no posee bases auxiliares por lo que es computacionalmente más costoso. Como es de esperarse la base mínima en este caso STO-3G proporciona las peores estimaciones.

Con respecto al nivel de teoría BLYP/TZVP/A2, es claro en la Tabla B.1 que su estimación no es tan buena como el método B3LYP/TZVP/A2. Sin embargo, en este caso el funcional BLYP proporciona valores mejores que metodologías más elaboradas como CASSCF y PT2D. Curiosamente sus valores son similares a los obtenidos con la base DZVP/A1.

En resumen, de los resultados discutidos anteriormente, es obvio que B3LYP/TZVP/A2 es un método que ofrece buenas estimaciones de energías de excitación para pequeñas moléculas de la familia trans-acetilenos. Al compara los valores obtenidos con B3LYP/TZVP/A2 y BLYP/TZVP/A2 se obtiene una relación lineal al tabular los valores de la B.1 con una pendiente de 0.9111 y una ordenada al origen de 0.3646, y  $R^2$  de 0.9997. Esta relación se mantiene al tomar más miembros de la familia de estos polienos. Este resultado es importante ya que B3LYP es más costoso que BLYP, por lo que podría usarse el método BLYP y la relación lineal para obtener mejores energías de excitación en polienos más grandes.

Por otra parte, cabe señalar que emplear B3LYP como funcional de intercambio y correlación en TDDFT no es apropiado para polienos lineales, a partir de que no predice energías verticales singulete-triplete con gran precisión cuando la cadena es incrementada.[225] Esto se puede apreciar en algunos de estos valores en la Tabla B.1.

**Tabla B.1.** Energía de excitación vertical singulete-triplete estimada con distintos métodos, en unidades eV. Error porcentual en parentesis.

Método	Número de carbonos			
	2	4	6	8
BLYP/STO-3G	5.12 (-17.4)	3.56 (-10.6)	2.71 (-3.8)	2.21 (-5.2)
BLYP/6-311G**	4.6 (-5.5)	3.2 (-0.6)	2.44 (-6.5)	1.98 (-5.7)
BLYP/DZVP/A1	4.53 (-3.9)	3.18 (-1.2)	2.44 (-6.5)	1.98 (-5.7)
BLYP/TZVP/A2	4.53 (-3.9)	3.18 (-1.2)	2.44 (-6.5)	1.98 (-5.7)
B3LYP/STO-3G	5.05 (-15.8)	3.73 (-15.8)	2.92 (-11.9)	2.47 (-17.6)
B3LYP/6-311G**	4.54 (-4.1)	3.3 (-2.5)	2.58 (-1.1)	2.15 (-2.4)
B3LYP/DZVP/A1	4.51 (-3.4)	3.31 (-2.8)	2.6 (-0.4)	2.17 (-3.3)
B3LYP/TZVP/A2	4.48 (-2.8)	3.29 (-2.2)	2.58 (-1.1)	2.16 (-2.9)
BLYPTDDFT/6-31++G**		3.04 <sup>a</sup> (-5.6)	2.32 <sup>a</sup> (-11.1)	1.90 <sup>a</sup> (-9.5)
B3LYPTDDFT/6-31++G**		2.83 <sup>a</sup> (-12.1)	2.10 <sup>a</sup> (-19.5)	1.68 <sup>a</sup> (-20)
CASSCF/ C(4s3p2d), H(3s2p)	4.65 <sup>b</sup> (-6.7)	3.39 <sup>b</sup> (-5.3)	2.70 <sup>b</sup> (-3.4)	2.54 <sup>c</sup> (-21.00)
PT2D/ C(6s3p1d), H(2s1p)	3.97 <sup>b</sup> (-8.9)	3.14 <sup>b</sup> (-2.5)	2.55 <sup>b</sup> (-2.3)	-
PT2F/ C(6s3p1d), H(2s1p)	4.39 <sup>b</sup> (-0.7)	3.20 <sup>b</sup> (-0.6)	-	2.17 <sup>c</sup> (-3.3)
Exp	4.36 <sup>d</sup>	3.22 <sup>e</sup>	2.61 <sup>f</sup>	2.10 <sup>g</sup>

<sup>a</sup>Ref [224], <sup>b</sup>Ref. [223], <sup>c</sup>Ref. [222], <sup>d</sup>Ref. [218], <sup>e</sup>Ref. [219], <sup>f</sup>Ref. [220], <sup>g</sup>Ref. [221]

## Diferencia de Energía de Orbitales Frontera

Antes de relacionar las diferencias HOMO-LUMO con excitaciones singulete-triplete, mostramos en la Figura B.1 el comportamiento de la diferencia HOMO-LUMO en cadenas de trans-acetilenos que son objeto de estudio en este trabajo. En esta figura se esquematizan las energías HOMO y LUMO obtenidas con B3LYP como función del número de carbonos en el polieno. Es evidente que la energía del HOMO aumenta mientras que la del LUMO disminuye de manera convergente a un valor límite, independientemente de la base utilizada, observación consistente con resultados de trabajos previos.[226] Aunque el valor de cada energía es dependiente del conjunto de base, cualitativamente el comportamiento se preserva. De cualquier manera al comparar entre funcionales B3LYP proporciona valores del HOMO más profundos que BLYP, contrario a la energía del LUMO donde BLYP liga cada vez más a los orbitales que B3LYP. Esto es consistente con las diferencias de energías orbitales con un potencial local y uno no-local, y lo discutido en el capítulo 2.[227, 147] En esta misma figura se observa que la base mínima lleva a energías mayores que otras bases, con diferencias de 0.1 a.u. o más altas.

El aumento de la energía del orbital HOMO y la disminución del LUMO tiene como consecuencia menores energías de excitación HOMO-LUMO cuando la cadena de carbono de estos polienos planos es incrementada; esto puede ser observado en la Figura B.2. Así mismo, en esta figura se puede apreciar la dependencia en el conjunto de base. Para bases pequeñas se obtienen gaps grandes y para bases grandes gaps pequeños. Es importante hacer notar que los buenos resultados de la base más pequeña se deben principalmente a la cancelación fortuita de los errores.

Recientemente la diferencia en energías HOMO-LUMO se ha relacionado con la transición singulete-singulete más pequeña. [228] Sin embargo, para sistemas halocarbonados su potencial puede ser relacionado con la excitación energética más pequeña singulete-triplete.[229] La relación de energías entre singulete-triplete y HOMO-LUMO obtenidas con el nivel de teoría B3LYP/TZVP/A2 esta graficado en la Figura B.3. De esta gráfica se evidencia que la relación es lineal entre ambas diferencias de energía. En la Tabla B.2 se reportan los parámetros lineales con los funcionales y funciones de base tratados a lo largo de este trabajo. En esta tabla observamos que incluso la base mínima preserva la relación lineal. Adicionalmente, cabe señalar que el gap sistemáticamente sobrestima la excitación

vertical.

## Rotación en el Trans-butadieno

En la sección anterior se discutió la relación lineal utilizando geometrías de mínima energía al comparar el gap HOMO-LUMO y energías de excitación singulete-triplete. A continuación se muestra la misma relación pero a lo largo de la rotación de un enlace sencillo en el trans-butadieno. El trans-butadieno está incluido en la familia de trans-poliacetilenos que poseen una relación lineal entre el gap y la transición singulete-triplete. Los parámetros lineales así como los coeficientes de correlación de los valores obtenidos en este estudio están resumidos en la Tabla B.3. Es importante remarcar que el gap obtenido con B3LYP siempre subestima la energía de excitación singulete-triplete. Para el funcional puro BLYP este comportamiento es distinto para las bases DZVP/A1 y TZVP/A2, donde los coeficientes de correlación ajustan peor.

## Moléculas Diatómicas

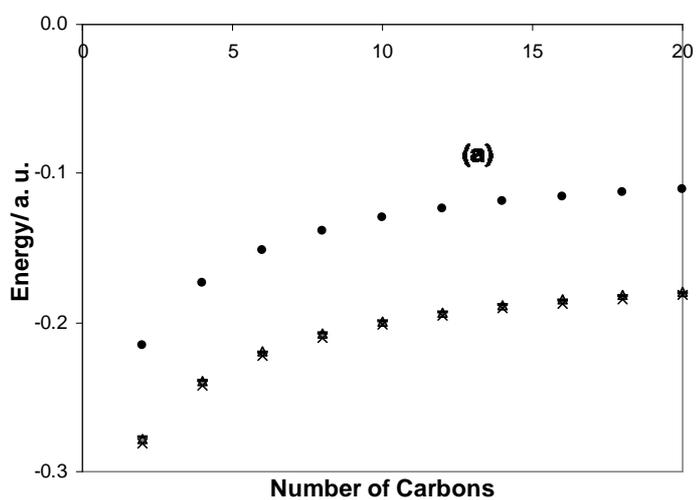
En esta sección trataremos la disociación de dos moléculas diatómicas. La disociación representa un proceso distinto a los mostrado en secciones anteriores. Para la disociación de la molécula de hidrógeno se ha reportado que el método B3LYP/aug-cc-pVTZ estima valores similares a CCSD/aug-cc-pVTZ para la descripción del estado basal y el triplete de menor energía.[207] En este caso se buscó si existía una relación entre el gap y las excitaciones singulete-triplete al alargar el enlace de dos átomos de hidrógeno. En la Figura B.4 se grafican los valores obtenidos en distintos puntos en la disociación del  $H_2$ . En esta figura es claro que incluso en este proceso existe la mencionada relación lineal.

La disociación de FH también fue estudiada. Para este sistema fueron evaluadas las excitaciones singulete-triplete con B3LYP/aug-cc-pVTZ y MCSCF/aug-cc-pVTZ. La relación obtenida con ambos esta graficada en la Figura B.5, mostrando una relación lineal, como se aprecia en la Figura B.5. Finalmente las energías de excitación singulete-triplete obtenidas con MCSCF correlacionan con el

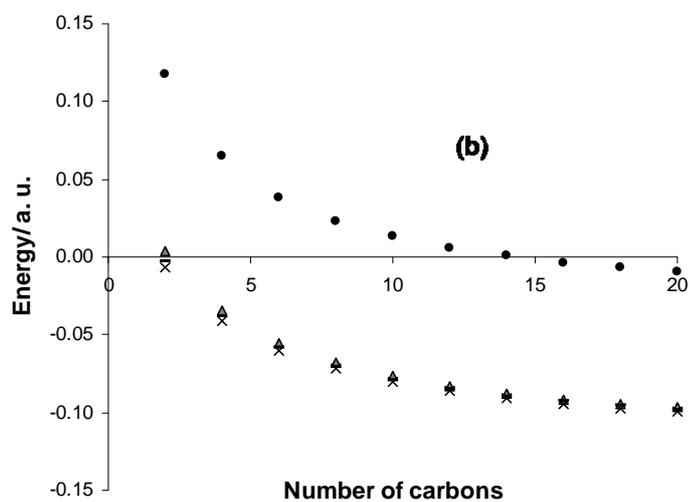
gap HOMO-LUMO obtenido de B3LYP en el estado basal con una pendiente de 0.6696 y una ordenada al origen de 0.1484, y el un coeficiente de correlación de 0.9954.

## Conclusiones

En este trabajo se mostró la relación lineal que existe entre las energías de excitación vertical singulete-triplete y la diferencia en energía de los orbitales HOMO y LUMO. La relación se mantiene cuando aumenta en número de carbonos en la cadena plana de polienos conjugados en posición trans. La relación se encuentra en geometrías fuera de equilibrio como la rotación de cis a trans del butadieno, y en la disociación de moléculas diatómicas, siempre y cuando la contaminación de espín no exista o sea despreciable.

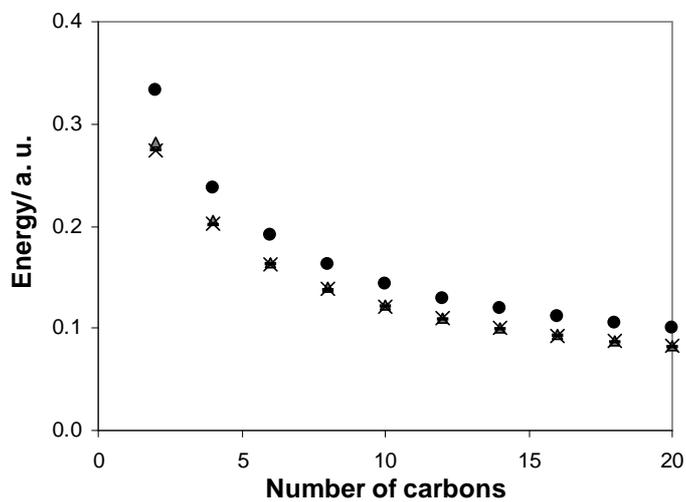


(a)

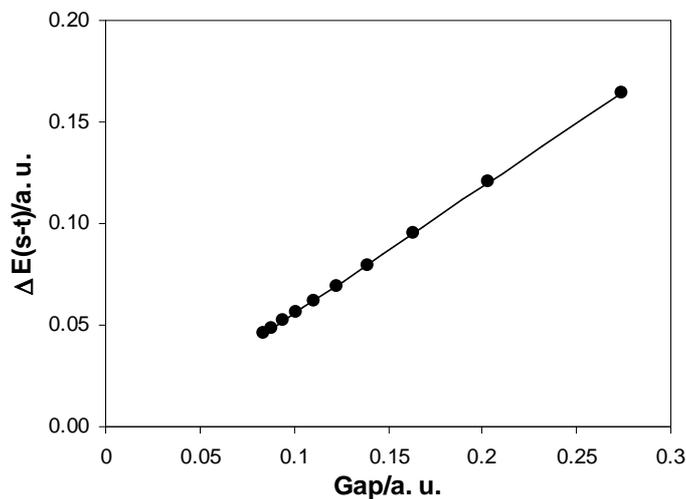


(b)

**Figura B.1.** Energía de los orbitales (a) HOMO y (b) LUMO y su comportamiento al crecer el número de átomos de carbono en *trans*-poliacetileno obtenidas con el método B3LYP, ● STO-3G, △ 6-311G\*\*, – DZVP/A1, × TZVP/A2.



**Figura B.2.** Gap HOMO-LUMO gap como función del número de carbonos en cadenas de *trans*-poliacetileno obtenido con el método B3LYP. ● STO-3G, △ 6-311G\*\*, — DZVP/A1, × TZVP/A2.



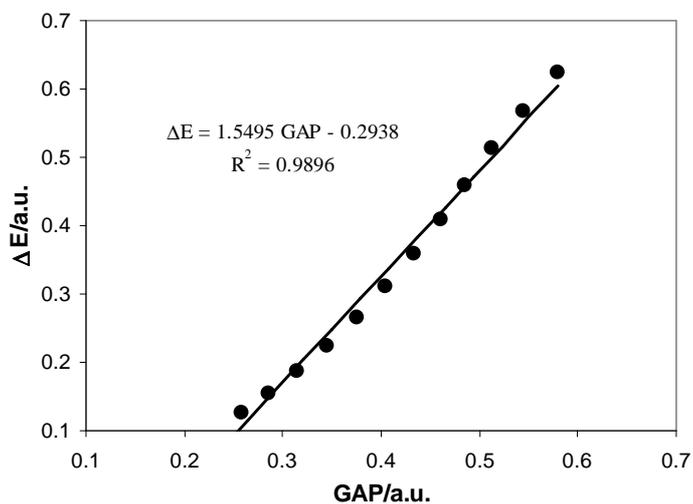
**Figura B.3.** Relación entre la energía de excitación singlete-triplete y el gap HOMO-LUMO obtenido con el método B3LYP/TZVP/A2.

**Tabla B.2.** Parámetros obtenidos del ajuste lineal para excitaciones singulete-triplete como función del gap HOMO-LUMO para diez moléculas de la familia de trans-polyacetylene.

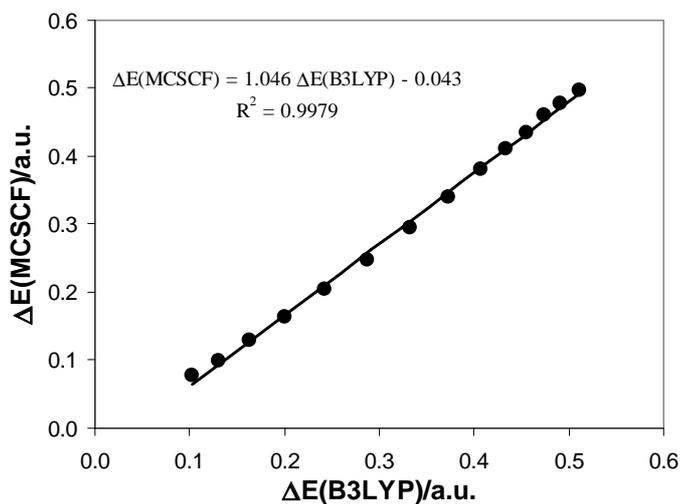
	m	b	$R^2$
BLYP			
STO-3G	0.7466	0.0004	0.9994
6-311G**	0.7953	0.0017	0.9998
DZVP/A1	0.793	0.0019	0.9998
TZVP/A2	0.8032	0.0015	0.9999
B3LYP			
STO-3G	0.5632	0.0002	0.999
6-311G**	0.6414	0.0079	0.9655
DZVP/A1	0.6198	0.0069	0.9998
TZVP/A2	0.6305	0.0077	0.9998

**Tabla B.3.** Parámetros de recta para excitaciones singulete-triplete como función del gap HOMO-LUMO en la rotación del trans-butadieno.

	m	b	$R^2$
BLYP			
STO-3G	1.0801	-0.0487	0.9996
6-311G**	1.1008	-0.0398	0.9984
DZVP/A1	0.8569	-0.0041	0.9791
TZVP/A2	0.8759	-0.0062	0.9803
B3LYP			
STO-3G	1.0796	-0.1195	0.9998
6-311G**	1.1069	-0.1045	0.9985
DZVP/A1	1.0967	-0.1011	0.9981
TZVP/A2	1.1076	-0.1021	0.9976



**Figura B.4.** Relación entre la energía de excitación singlete-triplete y el gap HOMO-LUMO a lo largo de la disociación de la molécula  $H_2$ . Las distancias de enlace son de 0.3 a 1.4 Å cada 0.1 Å donde la contaminación de espín es prácticamente nula.



**Figura B.5.** Comparación entre la energía de excitación singlete-triplete estimada con MCSCF, usando 10 orbitales activos y 8 electrones activos, y el método B3LYP, ambos cálculos con la base aug-cc-pVTZ.



## Apéndice C

---

# Análisis de Población de Hirshfeld

---

En la química, para efectos prácticos, las unidades mínimas en un compuesto son un conjunto de átomos. Ahora bien, las características de cada átomo, su secuencia y su arreglo espacial en una molécula determinarán sus propiedades electrónicas. En base en estas ideas, conceptualmente es deseable recuperar las propiedades de átomos en las moléculas y así evaluar los cambios en el número de electrones, que bien se relaciona directamente con el potencial químico. En este mismo orden de ideas se han propuesto análisis de población para determinar cuantos electrones le corresponden a un átomo en una molécula. El análisis de población de Hirshfeld (HPA) [123, 230, 231, 232] se basa en la propuesta de que la cantidad de electrones que le corresponden a un átomo en una molécula está relacionado con la cantidad de electrones que posee inicialmente, algo parecido a inversionistas en un fondo -el que más aporta, más gana.

En este análisis de población se propone construir una promolécula a partir de la suma de las densidades de cada átomo en las coordenadas que ocuparía en la molécula

$$\rho^{pro}(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r}). \quad (\text{C.1})$$

Con la promolécula y la densidad de cada átomo  $i$  se obtiene una función de distribución

$$w_i(\vec{r}) = \frac{\rho_i(\vec{r})}{\rho^{pro}(\vec{r})}, \quad (\text{C.2})$$

esta función de partición tendrá valores entre 0 y 1. Tomando los valores mas grandes cerca de los centros de cada núcleo  $i$  y decayendo de forma abrupta conforme se aleja de ellos.

Utilizando  $w_i(\vec{r})$  y la densidad de la molécula  $\rho(\vec{r})$  se obtiene la densidad de carga que le correspondería a cada átomo,

$$\rho'_i(\vec{r}) = w_i(\vec{r})\rho^{mol}(\vec{r}). \quad (\text{C.3})$$

Una vez que se conoce la densidad atómica  $\rho_i$  es posible manipularla y obtener sus propiedades. El número de electrones del nucleo  $i$  tan sólo se obtiene integrando  $\rho_i$  en todo el espacio.

Este análisis es común encontrarlo en software específico de funcionales de la densidad, ya que aprovecha la construcción de mallas en el espacio real para describir a la densidad a partir de la base de vectores propios. Como uno de los frutos de este trabajo se implementó el HPA en NWChem 5.0, con nuestra versión es posible analizar la densidad electrónica obtenida con los métodos HF, MP2 y DFT. Permitiendo que el usuario elija el tipo y calidad del cálculo de cada fragmento.

## Apéndice D

---

# Implementación de la Optimización sobre la CBSSE-PES.

---

El antecedente más próximo que podemos encontrar en la literatura del esfuerzo por implementar la exploración sobre la superficie del CBSSE fue realizado por Simon et al. [167], Hobza y Havlasz [168] mediante la elaboración de rutinas externas para controlar secuencialmente al programa GAUSSIAN94 [169]. A diferencia de este procedimiento, la implementación que se siguió y de donde se obtuvieron los resultados del presente trabajo básicamente consistió en modificar internamente al programa NWChem 4.5 [103], aprovechando todas las herramientas disponibles ya programadas previamente. Esto con la finalidad de tomar ventaja de las capacidades de un código paralelizado y por otra parte obtener en una sola ejecución la evaluación de energías, gradientes y hessianos.

El programa NWChem es de código abierto, de manera que en su distribución es accesible el código fuente, y es relativamente sencillo modificarlo. Este programa está escrito en los lenguajes de programación FORTRAN 77 y lenguaje C. Ambos lenguajes no son orientados a objetos. Sin embargo, por la filosofía en que está escrito es completamente modular y está dividido en funciones y subrutinas que pueden compartir determinadas secciones de memoria, lo que junto con programas como Global Arrays [233] garantiza su paralelización. Existe documentación para programadores en cada subdirectorio `$NWCHEM_TOP/doc/prog` y en el sitio del NWChem

(<http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem.html>).

El NWChem comienza en el archivo `nwchem.F` el cual llama a la subrutina `input` que lee secuencialmente la información contenida en el archivo de entrada o `<archivo>.nw` y la almacena en un archivo base de datos para que cada rutina, subrutina y función pueda operar consecuentemente con las directivas del archivo de entrada. Este archivo puede contener datos como la geometría, tipo de funciones de base, carga total, multiplicidad, método a utilizar y tipo de cálculo; incluso es posible reiniciar algún cálculo previo. No todas las capacidades del NWChem son fácilmente configurables por directivas en el archivo de entrada, por lo que es posible modificar directamente parámetros de la base de datos con la directiva `set <modulo>:<parámetro>`.

Así, la implementación aquí realizada inició habilitando la capacidad de responder a instrucciones del usuario a través de archivo de entrada para evaluar el BSSE permitiendo la decisión del tipo de cálculo (energía en un punto, gradientes, optimizaciones, etc.). Algunas de las directivas habilitadas que ahora son posibles adicionar en el archivo de entrada para cálculos con el BSSE son:

#### BSSE

```
MON <string monomer name> <integer natoms> \
  [INPUT [<string input>]] \
  [INPUT_WGHOST[<string input>]] \
  [CHARGE [< real charge>]] \
  [OFF] \
  [ON] \
```

#### END

Donde `MON` indica que se introducirán los datos un monómero; inmediatamente después junto con un espacio se coloca el nombre que se desea para el monómero más una lista de los núcleos, separada por espacios, que pertenecerán a ese monómero, todos estos datos deben ir en una sola línea. El cálculo independiente de cada monómero puede ser modificado con las directivas `INPUT` y `INPUT_WGHOST`, por ejemplo el monómero  $A_{\chi_A}$  puede calcularse con parámetros distintos que al mismo monómero  $A_{\chi_S}$  (con funciones de ghost). Esto es útil si en algunos casos algún monómero presenta problemas de convergencia o si se requiere que tenga una cierta multiplicidad, puede ser útil si se requieren utilizar

los vectores propios provenientes de otro cálculo. **CHARGE** permite asignar una determinada carga a cada monómero. Las directivas **INPUT**, **INPUT\_WGHOST** y **CHARGE** modifican sólo al monómero definido inmediatamente antes. En el caso de trabajos subsecuentes sin la necesidad del BSSE es posible deshabilitar del módulo con **OFF** y es posible habilitarla nuevamente con **ON**. Cada cálculo realizado tanto de la supermolécula como de los monómero con y sin funciones ghost generará un archivo de vectores propios y en su caso un archivo con el hessiano de cada uno.

## Evaluación de la Energía Corregida

Ahora bien, una vez habilitadas las capacidades de recibir directivas desde el archivo de entrada es necesario crear las subrutinas para la operación con el BSSE. En general se aprovechan las capacidades ya implementadas, y en las operaciones con el BSSE están la manipulación de rutinas estándares como `task_energy_doit(rtdb)`, `task_gradient_doit(rtdb)` y `task_hessian_doit(rtdb)`. Estas tres rutinas son llamadas cada vez que requiere obtener la energía, gradiente, optimización, análisis de frecuencias, entre otras propiedades; en el caso del cálculo de energías se llama directamente a `task_energy(rtdb)` que es una subrutina que sólo es un preámbulo para `task_energy_doit(rtdb)`, la finalidad principal es facilitar la operación con módulos donde la energía total depende de la evaluación de las energías de subsistemas como en el caso de las aproximaciones híbridas, donde la evaluación depende de distintos métodos. Para la obtención de la energía corregida del BSSE se adicionó como una opción más a `task_energy(rtdb)`, dentro de esta subrutina si está habilitada la bandera de `bsse=.true.` automáticamente llama a la función `bsse_energy(rtdb)`. La función `bsse_energy(rtdb)` llama de la base de datos toda la información necesaria sobre los monómeros y la supermolécula para colocarlos en variables, crea las geometrías de monómeros con y sin los centros de los orbitales ghost, para finalmente llamar a `task_energy_doit(rtdb)` para cada subsistema para combinarlas según la ec. 5.3 e imprime el resultado del error del BSSE, la energía sin corregir y la corregida. A continuación se especifica el algoritmo general para la implementación de la función `bsse_energy(rtdb)`:

```
logical function bsse_energy
  bsse_load_rtdb      #Lee variables de ejecución
```

```

task_energy_doit    #Cálculo de energía super molécula
bsse_gen_geom      #Genera geometrías monómeros con y sin
                   # ghost
rtddb_get           #Guarda variables originales de la base
                   # de datos
do i=num_mon       #Activa monómero
  rtdb_put          #Modifica base de datos para el caso
                   # de cada monómero
  task_energy_doit #Cálculo de energía del monómero
  energy = energy + mon_ energy # Evalúa CP BSSE
enddo
task_energy = task_energy + energy #Corrige energía
rtddb_put          #Regresa variables originales a la base
                   # de datos
write              #Imprime resultados al archivo output
end

```

## Evaluación del gradiente

Para el caso de la obtención del gradientes, ya sean analíticos o numéricos ,la ejecución es similar para la obtención de energías. La subrutina principal es `task_gradient(rtdb)` la cual hace los cambios necesarios para llamar en algún momento a `task_gradient_doit(rtdb)`. Similar al caso de `task_energy` esta subrutina llama a la función análoga `bsse_gradient` la cual lee de la base de datos la información necesaria, genera las geometría y obtiene los gradientes para cada subsistema, el paso final es combinar apropiadamente las energías y gradientes según las ecuaciones 5.3 y 5.5. Es importante señalar que en el caso de los gradientes estos están representados por arreglos de  $3*N$  elementos, donde N es el número de átomos. El algoritmo general para la evaluación del gradientes considerando el BSSE se describe a continuación:

```
logical function bsse_gradient
```

```

bsse_load_rtdb      #Lee variables de ejecución
task_gradient_doit #Obtén energía super molécula
bsse_gen_geom      #Genera geometrías monómeros con y sin
                  # ghost
rtdb_get           #Guarda variables originales de la base
                  # de datos, incluida la energía
do i=num_mon       # Activa monómero
  rtdb_put         #Modifica base de datos para el caso de
                  # cada monómero

  task_gradient_doit #Obten energía del monómero
  energy = energy + mon_ energy # Evalúa CP BSSE
  gradient = gradient + mon_gradient # Evalúa CP BSSE
enddo
super_energy = super_energy + energy #Corrige energía
combine_grad          #Suma gradientes
rtdb_put              #Regresa variables originales a la base
                  # de datos
write                 #Imprime resultados al archivo output
end

```

## Evaluación del hessiano

Como se mencionó anteriormente si se sigue el mismo proceso de derivación que se siguió para obtener gradientes, entonces es posible obtener derivadas de orden superior de la energía corregida del BSSE. Así, es útil al menos conocer las segundas derivadas con el método CP ya que es necesario para identificar la curvatura en un determinado punto de la hipersuperficie corregida. Este análisis es determinante para conocer máximos y mínimos así como energías corregidas al punto cero y datos termodinámicos a partir de aproximaciones armónicas. Con la ligera diferencia de los casos de energías y gradientes, expuestos anteriormente, la subrutina `task_hessian(rtdb)` identifica directamente si

la matriz hessiana se obtiene analítica o numéricamente a partir de datos como multiplicidad y si el método es mono- o multideterminantal. De manera que esta subrutina no contenía una función `task_hessian_doit(rtdb)`, por lo que se modificaron y se aislaron las secciones que determinan las características el cálculo de las que llaman subrutinas y funciones de ejecución. La implementación de `bsse_hessian(rtdb)` difiere en parte por que ahora los arreglos de valores a combinar son de dimensión  $3*N \times 3*N$ , donde N es el número de átomos del subsistema. En particular en el NWChem la matriz hessiana es impresa en un archivo con la terminación `<título>.hess` el cual contiene tan solo la mitad de la matriz,  $3*N(3*N+1)/2$ , así la idea fue crear archivos para cada uno de los subsistemas, para finalmente imprimir un archivo con el hessiano corregido . El algoritmo que se siguió para la implementación del cálculo del hessiano corregido se describe a continuación:

```
logical function bsse_hessian
  bsse_load_rtdb      #Lee variables de ejecución
  task_hessian_doit  #Cálculo de energía super molécula
  bsse_gen_geom      #Genera geometrías monómeros con y sin
                    # ghost
  rtdb_get            #Guarda variables originales de la base
                    # de datos, incluida la energía
  do i=num_mon        # Activa monómero
    rtdb_put          #Modifica base de datos para el caso de
                    # cada monómero
    task_gradient_doit #Cálculo de energía del monómero
    energy = energy + mon_ energy      # Evalúa CP BSSE
    gradient = gradient + mon_gradient # Evalúa CP BSSE
  enddo
  super_energy = super_energy + energy #Corrige energía
  mix_hess      #Suma hessianos
  rtdb_put      #Regresa variables originales a la base
                # de datos
```

```

write          #Imprime resultados al archivo output
              # y hessiano
end

```

Cada una de las funciones programadas son llamadas cada vez que es necesario obtener la energía de cualquier método ya que la interfaz es independiente del nivel de teoría. En el caso de una tarea de optimización el programa tiene que llamar solamente a `task_gradient` y a `task_energy` y estas subrutinas automáticamente apuntarán a las funciones de `bsse_gradient` y `bsse_energy`. Y esto mismo para obtener hessianos dentro de cualquier módulo y nivel de teoría programado.

Al igual que muchas características que tiene el programa NWChem, el BSSE y sus capacidades así como algunos ejemplo, también fueron documentadas en el manual de usuario.

## Ejemplos de Tareas

A manera de ejemplo se describen a continuación algunas pequeñas tareas de ejecución utilizando el módulo BSSE.

Dímero de  $(FH)_2$

```

title dimmer
start dimmer
geometry units angstrom
symmetry c1
  F      1.47189      2.47463      -0.00000
  H      1.47206      3.29987       0.00000
  F      1.46367     -0.45168       0.00000
  H      1.45804      0.37497     -0.00000
end

basis "ao basis"
F library 6-31G
H library 6-31G

```

```
bqF library F 6-31G
bqH library H 6-31G
end
dft; xc slater 1.0 vwn_5 1.0; direct; end
bsse
  mon first 1 2
  mon second 3 4
end
task dft energy
```

Cambiando el valor de maxiter para un monómero específico:  $Zn^{2+}(H_2O)$

```
title znwater
start znwater

echo
geometry noautoz units angstrom
symmetry c1
  Zn      -1.89334      -0.72741      -0.00000
  O       -0.20798       0.25012       0.00000
  H       -0.14200       1.24982      -0.00000
  H       0.69236       -0.18874      -0.00000
end

basis "ao basis"
O library 6-31G
Zn library 6-31G
H library 6-31G
```

```
bqO library O 6-31G
bqZn library Zn 6-31G
bqH library H 6-31G
end
charge 2
scf; direct; end
mp2; end

bsse
  mon metal 1
    charge 2
    input_wghost "scf\; maxiter 200\; end"
  mon water 2 3 4
end

task mp2 optimize
```



---

# Bibliografía

---

- [1] Alan E. Reed, Larry A. Curtiss, Frank Weinhold. *Chemical Reviews*, 1988, **88**, 899.
- [2] Steiner T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48.
- [3] Jorgensen W. L., Schaefer III H. F., Schreiner P., Thiel W., Glen R. (Editores). *Encyclopedia of Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, Sussex, 2004).
- [4] Scheller M. K., Compton R. N., Cederbaum L.S. *Science*, 1995, **270**, 1160.
- [5] Dreuw A., Cederbaum L.S. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 181.
- [6] Boldyrev A. I., Gutowsky M., Simins J. *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 497.
- [7] Wang L-S., Wang X-B. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 1978.
- [8] Scheller M. K., Cederbaum L. S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1992, **25**, 2257.
- [9] McLuckey S. A., Stephenson J. L. *Mass Spectr. Rev.*, 1998, **17**, 369.
- [10] Schröder D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1329.
- [11] Jordan K. D., Burrow P.D. *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 557.
- [12] Sommerfeld T. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 8806.
- [13] Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 231.
- [14] Stefanovich E. V., Boldyrev A.I., Truong T.N., Simons J. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4205.

- [15] Wang X-B, Yang X., Nicholas J. B., Wang L-S. *Science*, 2001, **294**, 1322.
- [16] Boxford W.E., Dessent C.E.H. *PCCP*, 2006, **8**, 5151.
- [17] Wang X.B., yang X., Nicholas J. B., Wang L.S. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 3631.
- [18] Gao B., Liu Z. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 9104.
- [19] Boldyrev A. I., Simons J. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 2298.
- [20] Yang X., Wang X.B., Wang L.S. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7607.
- [21] Skurski P, Simons J., Wang X.B. and Wang L.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **122**, 4499.
- [22] Kambalapalli, Ortiz J. V. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10360.
- [23] Meot-Ner M. *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 213.
- [24] Larson J. W., McMahon T. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2944.
- [25] Dunbar R.C., McMahon T.B., Thölmann D, Tanner D. S., Salahub D.R., Wei D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12819.
- [26] Yamdagni R., Kebarle P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7139.
- [27] Svendsen A., Bluhme H., Ghazaly M. O. A. E., Seiersen K., Nielsen S. B., Andersen L. H. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 223401.
- [28] Markovich G., Pollack S., Giniger R., Cheshnovsky O. *J. Chem. Phys.*, 1991, **101**, 9416.
- [29] Markovich G., Pollack S., Giniger R., Cheshnovsky O. J. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 9344.
- [30] Perera L., Berkowitz M. L. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 1954?
- [31] Perera L., Berkowitz M. L. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 3085.
- [32] Ben-Naim A. *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 792.
- [33] Ben-Naim A. *Solvation Thermodynamics* (Plenum, New York, 1987).

- [34] Huron J. M., Claverie P. J. *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2123.
- [35] Huron J. M., Claverie P. J. *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1853.
- [36] Huron J. M., Claverie P. J. *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1862.
- [37] Claverie P., Daudey J., Langlet J., Pullman B., Plazzola D. and Huron M. J. *J. Phys. Chem.*, 1978, **4**, 405.
- [38] Parr R. G., Yang W. *Density- Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Pubs, New York, 1989).
- [39] Hohenberg P., Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [40] Kohn W., Sham L. J. *Phys. Rev.*, 1965, **Phys. Rev**, A1133.
- [41] Gunnarsson O., Lundqvist B. I. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 4274.
- [42] Elliott P., Burke K., Furche F. *por publicarse*, 2007.
- [43] Perdew J. P., Kurth S. *A Primer in Density Funtional Theory* (Springer Lecture Notes in Physics, 2003).
- [44] Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry* (MacMillan, New York, 1982).
- [45] Manby F. R., Knowles P. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 7002.
- [46] Becke A.D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [47] Cioslowski J. (Editor). *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, tomo 22 de *Understanding Chemical Reactivity* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2002).
- [48] Martin J. M. L., G. de Oliveira. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1843.
- [49] Rienstra-Kiracofe J. C. *Chem. Rev.*, 2002, **120**, 231.
- [50] Perdew J. P., Zunger A. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048.
- [51] Csonka G. I., Johnson B. G. *Theor. Chem. Acc.*, 1998, **99**, 158.

- [52] Johnson B. G., Gonzales C. A., Gill P. M. W., Pople J. A. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **221**, 100.
- [53] Krieger J. B., Li Y., Iafrate G. J. *Phys. Rev. A*, 1992, **45**, 101.
- [54] Krieger J. B., Li Y., Iafrate G. J. *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 5453.
- [55] Krieger J. B., Li Y., Iafrate G. J. *Phys. Rev. A*, 1993, **47**, 165.
- [56] T. Koopmans. *Physica*, 1934, **134**, 536.
- [57] Stowasser R., Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3414.
- [58] Morrell M. M., Parr R. G., Levy M. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 549.
- [59] Ahlrichs R. *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 2706.
- [60] Yoram T. *Phys. Rev. A*, 1978, **18**, 1781.
- [61] Garza J., Vargas R., Nichols J. A., Dixon D. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 639.
- [62] Garza J., Nichols J. A., Dixon D. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 7880.
- [63] d Avenzac M., Calandra M., Mauri F. *Cond. Mat.*, 2004, **9999**, 9999.
- [64] Vondele V. J., Sprink M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1363.
- [65] Clementi E., Davis D.R. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 2593.
- [66] Clementi E., Davis D.R. *J. Computational Phys.*, 1967, **2**, 223.
- [67] Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. *J. Chem. Phys.*, 1970, **54**, 724.
- [68] Dunning Jr. T. H., Peterson K. A. Woon D. E.: *Encyclopedia of Computational Chemistre*, capítulo Basis Sets: Correlation Consistent Sets (John Wiley & Sons, Chichester, Sussex, 1998).
- [69] Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. *Chem. Rev*, 2003, **103**, 1793.
- [70] Gazquez J. L., Cedillo A., Vela A. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1966.
- [71] Parr R. G., Szentpaly L., Liu S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922.

- [72] Parr R. G., Yang W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4049.
- [73] Garza J., Vargas R., Cedillo A., Galvan M, Chattaraj P. K. *Theor. Chem. Acc.*, 2005, **falta**, falta.
- [74] Orozco M., Luque F. J. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4187.
- [75] Tomasi J., Persico M. *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027.
- [76] Cramer C. J., Truhlar D. G. *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2161.
- [77] Gao J., Thompson M. A. *Combined Quantum Mechanical and Molecular Models*, tomo Vol. American Chemical Society (ACS Symposium Series, Washington, D. C., 1998).
- [78] Thompson M. A., Glendening E. D., Feller D. F. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10465.
- [79] Thompson M. A. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 4794.
- [80] Glendening E. D., Feller D. F., Thompson M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10657.
- [81] Maseras, Morokuma F. K. *J. Comput. Chem.*, 1995, **16**, 1170.
- [82] van Lenthe J. H., van Duijneveldt-van de Rijdt J. G. C. M., van Duijneveldt F. B. *Adv. Chem. Phys.*, 1987, **69**, 521.
- [83] Boys S. F., Bernardi F. *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- [84] Tao F. M. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2001, **20**, 617.
- [85] Chałasiński G., Cybulski S. M., Szcęśniak M. M., Scheiner S. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7048.
- [86] van Duijneveldt F. B., van Duijneveldt-van de Rijdt J. G. C. M., van Lenthe J. H. *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1873.
- [87] Mayer I. *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, **23**, 341.
- [88] Klamt A., Shüürmann G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1993, **2**, 799.
- [89] Camaioni D.M., Dupuis M., Bentley J. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 5778.

- [90] Schäfer A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 2187.
- [91] Baldrige K., Klamt A. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 6622.
- [92] Klamt A., Jonas V. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9972.
- [93] DeFrees D. J., Levi B. A., Pollack S. K., Hehre W. J., Binkley J. S., Pople J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4085.
- [94] Jarecki A. A., Davidson E. R.: *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **300**, 42.
- [95] Kosh W., Holthausen M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley VCH New York, Weinheim, 2001).
- [96] Görling A., Levy M. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2675.
- [97] Becke A. D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372.
- [98] Becke A. D. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- [99] Yang W., Parr R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- [100] Herman F., Skillman S. *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963).
- [101] Dirac P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1930, **26**, 376.
- [102] Perdew J. P., Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 947.
- [103] Straatsma T. P., et al. *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.5* (PNNL, Richland, Washington 99352-0999, USA., 2003).
- [104] Perdew J. P., Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244.
- [105] Garza J., Robles J. *J. Phys. Rev. A*, 1993, **47**, 2680.
- [106] Stott M. J., Zaremba E. *Phys. Rev. A*, 1980, **21**, 12.
- [107] Hay B. P., Dixon D. A., Bryan J. C., Moyer B. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 182.

- [108] Gordon M. S., Jensen J. H. *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 536.
- [109] Hay B. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7925.
- [110] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E. *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 560.
- [111] Ahmed S., Khan A. Y., Qureshi R., Subhani M. S. *Russian J. of Electrochem.*, 2007, **43**, 811.
- [112] Macías-Ruvalcaba N.A., González I., Aguilar-Martínez M. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, E110.
- [113] Gómez M., González F. J., González I. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, E527.
- [114] Ge Y., Miller L., Ouimet T., Smith K.D. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 8831.
- [115] Gómez M., González F. J., González I. *Electroanalysis*, 2003, **15**, 635.
- [116] Trumpower B. I. (Editor). *Functions of Quinones in Energy Conserving Systems* (Academic Press, New York, 1986).
- [117] Patai S. *Chemistry of Quinoid Compounds* (Interscience, New York, 1974).
- [118] Morton R. A. *Biochemistry of Quinones* (Academic Press, New York, 1965).
- [119] Frontana C., Vazquez-Mayagoitia A., Garza J., Vargas R., Gonzalez I.i. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9411.
- [120] Sasaki K., Kashimura T., Ohura M., Ohsaki Y., Ohta N. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 2438.
- [121] Shalev H., Evans D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2667.
- [122] *National institute of standard and technology, e.u.a., <http://webbook.nist.gov>*, 2008.
- [123] Hirshfeld F.L. *Theor. Chem. Acc.*, 1977, **44**, 129.
- [124] Pedersen J. A. *EPR Spectra from Natural and Synthetic Quinones and Quinoids* (CRC Press, Boca Raton, FL, 1985).
- [125] O'Malley P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5093.

- [126] O'Malley P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **102**, 248.
- [127] Stone A. J. *The Theory of Intermolecular Forces* (Oxford University Press, New York, 1996).
- [128] Kim K. S., Tarakeshwar P., Lee J. Y. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4145 .
- [129] Hobza P, Havlas Z. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [130] Hobza P., Zahradnik R. *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 871.
- [131] G.A. Jeffrey, W. Saenger. *Hydrogen bonding in biological structures* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [132] Buckingham A. D., Fowler P. W., Hutson J. M. *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 963 .
- [133] Chałasiński G., Szcęśniak M. M. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4227.
- [134] Müller-Dethlefs K., Hobza P. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 143.
- [135] Desiraju G. R., Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [136] Moeller C., Plesset M.S. *Physical Review*, 1934, **46**, 618.
- [137] Nielsen I.M.B., Janssen C.L. *J. Chem. Theo. Comput.*, 2007, **3**, 71.
- [138] Feller D. J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104.
- [139] Kestner N.R. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 252.
- [140] Jansen H. B., Ros O. *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 140.
- [141] Liu B., McLean A. D. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 4557.
- [142] Alagona G., Ghio C., Cammi R., Tomasi J. *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, **32**, 207.
- [143] Cook D. B., Sordo J.A., Sordo T.L. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, **48**, 375.
- [144] Halász G. J., Vibók Á., Suhai S., Mayer I. *J. Quantum Chem.*, 2002, **89**, 190.

- [145] Alagona G., Ghio C., Cammi R., Tomasi J. *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, **32**, 227.
- [146] Béla P., Suhai S. *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 575.
- [147] Garza J., Ramírez J. Z., Vargas R. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 643.
- [148] Tuma C., Boese A. D., HandyÑ. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 3939.
- [149] Cook D. B., Sordo T. L., J. A. Sordo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, **2**, 185.
- [150] Gutowski M., Chalaśiński G. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5540.
- [151] Mayer I. *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 559.
- [152] Gutowsky M., van Duijneveldt-van de Rijdt J. G. C. M., van Lenthe J. H. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 4728.
- [153] SaebøS., Tong W., Pulay P. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 2170.
- [154] Mayer I. *Int. J. Quantum Chem.*, 1998, **70**, 41.
- [155] Brameld K., Dasgupta S., Goddard W. A. III. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4851.
- [156] Schwenke D. W., Truhlar D. G. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 2418.
- [157] Noga J., Vibok A. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**, 114.
- [158] Dannenberg J. J., Mezei M. *J. Phys. Chem.*, 1991,, **95**, 6396.
- [159] Sinnokrot M. O., Valeev E. F., Sheerril C. D. *J. Am. Chem Soc.*, 2002, **124**, 10887.
- [160] Mishra B. K., Sathiyamurthy N. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6.
- [161] Salvador P., Paizs B., Duran M., Suhai S. *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 765.
- [162] Xantheas S. S. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8821.
- [163] Halkier A., Koch H., Jørgensen P., Christiansen O., Nielsen I. M. B., Helgaker T. *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 150.

- [164] Halkier A., Klopper W., Helgaker T., Jorgensen P., Taylor P. R. *J. Chem. Phys.*, 1999, **11**, 9157.
- [165] Klopper W., Lüthi H. P. *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 559.
- [166] Klopper W., van Duijneveldt-van de Rijdt J. G. C. M., van Duijneveldt F. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 22227.
- [167] Simon S., Duran M., Dannenberg J.J. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 11031.
- [168] Hobza P., Havlas Z. *Theor. Chem. Acc.*, 1998, **99**, 372.
- [169] Frisch. M. J. et al. *GAUSSIAN 94* (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, EUA, 1995).
- [170] Simon S., Bertran J., Sodupe M. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4359.
- [171] Hugas D., Simon S., Duran M. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**, 373?376.
- [172] Hariharan P. C., Pople J. A. *Theor. Chem. Acc.*, 1973, **28**, 213.
- [173] Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257.
- [174] Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
- [175] Dunning T. H., Harrison R. J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- [176] Woon D. E., Dunning T. H. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- [177] Wieczorek R., Haskamp L., Dannenberg J. J. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 6713.
- [178] Kim K., Jordan K. D. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10089.
- [179] Paizs B., Suhai S. *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 575.
- [180] Yabroff R. M., Smith J. C., Lightcap E. H. *J. Chem. Eng. Data*, 1964, **2**, 178.
- [181] Liu S. Y., Michael D. W., Dykstra C. E., Lisy J. M. *J. Chem. Phys.*, 1986, **9**, 5032.
- [182] Curtiss L. A., Blander M. *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 827.
- [183] Turi L., Dannenberg J. J. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2488.

- [184] Peterson K. A., Dunning T. H. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 2032.
- [185] Wierzchowski S. J., Fang Z. H., Kofke D. A., Tilson J. L. *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 503.
- [186] Rincón L., Almeida R. García-Aldea D., Diez y Riega H. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 5552.
- [187] Salvador P., Szczęśniak M. M. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 537.
- [188] Vargas R., Garza J., Dixon D. A., Hay B. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **105**, 4963.
- [189] Cheng J., Kang C, Zhu W., Luo X., Puah M. C., Chen K., Shen J., Jiang H. *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7490.
- [190] Steiner T., Koellner G. *J Mol Biol*, 2001, **305**, 535.
- [191] Alemán C., Jiménez A. I., Cativiela C., Pérez J. J., Casanovas J. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11836.
- [192] Svensson M., Humbel S., Froese R.D.J., Mastubara T., Sieber S., Morokuma K. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19357.
- [193] Dapprich S., Komaromi I., Byun K.S., Morokuma K., Frisch M.J. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, **1**, 461.
- [194] Tschumper G. S., Morokuma K. *J. Mol. Struct. Theochem*, 2002, **592**, 137.
- [195] Vreven T., Morokuma. K. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 6167.
- [196] Vreven T., Morokuma K. *Abs. Pap. Ame. Chem. Soc.*, 2001, **222**, U386.
- [197] Vreven T., Morokuma K. *J. Comput. Chem.*, 2000, **21**, 1419.
- [198] Froese R.D.J., Morokuma K. *Encyclopedia of Computational Chemistry* (John Wiley & Sons New York, Chichester, Sussex, 2004).
- [199] Karadakov P. B., Morokuma K. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**, 589.

- [200] Zijlstra R.W.J., Grozema F.C., Swart M., Feringa B.L., van Duijnen P.Th. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3583.
- [201] Pavone M, Crescenzi O., Morelli G, Rega N, Barone V. *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 456.
- [202] Colwell S. M. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, capítulo Dynamic Properties (John Wiley & Sons New York, Chichester, Sussex, 2004).
- [203] Miller T. *CRC Handbook in Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005).
- [204] Craig P., Thirunamachandran T. *Molecular Quantum Electrodynamics* (Academic Press, New York, 1984).
- [205] Sourisseau C. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3851.
- [206] Casida M. E. *Recent advances in density functional methods*, tomo 1, capítulo Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules. (World Scientific, Singapore, 1995).
- [207] Cai Z. L., Reomers J. R. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 527.
- [208] Savin J. A., Umrigar C. J., Gonze X. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 391.
- [209] van Leeuwen R., Baerends E. J. *Phys. Rev. A*, 1994, **49**, 2421.
- [210] Sharp R. T., Horton G. K. *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 317.
- [211] Talman J. D., Shadwick W. F. *Phys. Rev. A*, 1976, **14**, 36.
- [212] Ivanov S., Hirata S., Bartlett R. J. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 5455.
- [213] Zhao Q., Morrison R. C., Parr R. G. *Phys. Rev. A*, 1994, **50**, 2138.
- [214] Wu Q., Ayers P. W., Yang W. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2978.
- [215] Gradinaru C. C., Kennis J. T. M., Papagiannakis E., van Stokkum I. H. M., Cogdell R. J., Fleming G. R., Niederman R. A., van Grondelle R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2001, **98**, 2364.
- [216] Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J.A. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2657.

- [217] Dunning T. H. Jr. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [218] van Veen E. H. *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **41**, 540.
- [219] Mosher O. A., Fliker W. H., Kupperman A. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **19**, 332.
- [220] Fliker W. H., Mosher O. A., Kupperman A. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **45**, 492.
- [221] Allan M., Neuhaus L., Haselbach E. *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 1776.
- [222] Serrano-Andrés L., Merchán M., Nebot-Gil I., Lindh R., Roos B.O. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9360.
- [223] Serrano-Andrés L., Merchán M., Nebot-Gil I., Lindh R., Roos B.O. *J. Phys. Chem.*, 1993, **98**, 3151.
- [224] Hsu C. P., Hirata S., Head-Gordon M. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 451.
- [225] Cai Z. L., Sendt K., Reimers J. R. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5543.
- [226] Brédas J. L., Beljonne D., Coropceanu V., Cornil J. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4971.
- [227] Garza J. Fahlstrom C. A., Vargas R., Nichols J. A., Dixon D. A. *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, tomo 2 (World Scientific, Singapore, 2002).
- [228] Ma J., Li S., Jiang Y. *Macromolecules*, 2002, **35**, 1109.
- [229] Vargas R., Galván M., Vela A. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 3134.
- [230] De Proft F., Van Alsenoy C, Peeters A., Langenaeker W., Geerlings P. *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1198.
- [231] Nalewajski R.F., Broniatowska E. *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **117**, 7.
- [232] Rousseau B., Peeters A., Van Alsenoy C. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **324**, 189.
- [233] Nieplocha J., Palmer B., Tipparaju V., Krishnan M., Trease H., Aprà E. *Int. J. High Perform. C.*, 2006, **20**, 203.



---

# Lista de símbolos y Abreviaturas

---

Abreviatura o símbolo	Descripción	Definición
MCA	Aniones con Múltiples Cargas	página 2
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad	página 6
B3LYP	Funcional híbrido propuesto por Becke que depende de 3 parametros	página 8
Å	Unidad de longitud (Angstroms) $1\text{Å}=10^{-10}$ m.	
HF	Método de Hartree-Fock	página 8
KS	Método de Kohn-Sham	página 6
QM/MM	Método híbrido Mecánica Cuántica - Mecánica Molecular	página 18
$E_{xc}$	Funcional de intercambio y correlación electrónica	página 7
LDA	Aproximación de Densidad Local	página 8
GGA	Aproximación de gradientes generalizados	página 8
SIC	Corrección a la autointeracción electrónica	página 9
OEP	Potencial efectivo optimizado	página 9
<i>HOMO</i>	Orbital ocupado de mayor energía	página 10
<i>LUMO</i>	Orbital desocupado de menor energía	página 10
LR	Ecuaciones de respuesta lineal	página 128
LCAO	Combinación lineal de orbitales atómicos	página 11
SCRF	Campo de reacción autoconsistente	página 133
STO	Orbitales tipo Slater	página 11
BSSE	Error por superposición de la base	página 19
PES	Superficie de energía potencial	página 94
COSMO	COnductorlike Screening MOdel	página 21
$\omega$	Electrofilia	página 15
$\omega^+$	Potencia electroaceptora	página 15

Abreviatura o símbolo	Descripción	Definición
$f$	Función de Fukui	página 13
$\rho_s$	Densidad de espín	página 16



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00036

INTERACCION Y REACTIVIDAD  
QUIMICA DE ESPECIES CARGADAS  
EN EL MARCO DE LA TEORIA DE  
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 24 del mes de abril del año 2008 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER JEGOUX

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEBA

DR. MARTIN GOMEZ HERNANDEZ

DR. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO

DR. JOEL IRETA MORENO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, a la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ALVARO VAZQUEZ MAYAGOITIA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

ALVARO VAZQUEZ MAYAGOITIA  
FIRMA DEL ALUMNO

Aprobar

REVISO

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTA

DRA. ANA MARIA FRANCISCA  
VIVIER JEGOUX

VOCAL

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEBA

VOCAL

DR. MARTIN GOMEZ HERNANDEZ

VOCAL

CANCELADO

DR. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO

SECRETARIO

DR. JOEL IRETA MORENO