



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Reinvestigando la reducción de nitros aromáticos con
sulfuros: propuesta de un mecanismo de reacción
para la reducción de Zinin

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

OTTO HAHN HERRERA



México, D.F

2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Miguel Castro Martínez

VOCAL: Profesor: Fernando Colmenares Landín

SECRETARIO: Profesor: Luis Emilio Orgaz Baqué

1er SUPLENTE: Profesor: María de los Ángeles Martínez Olmedo

2° SUPLENTE: Profesor: Carlos Cosío Castañeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química UNAM Circuito Interior, Ciudad Universitaria

ASESOR DEL TEMA: Luis Emilio Orgaz Baqué

SUSTENTANTE: Otto Hahn Herrera

Agradecimientos

Agradecemos DGESCA por los servicios de supercómputo.

Agradecemos al proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM No. IN 101106 por la beca de apoyo a la titulación

Al doctor Emilio Orgaz por haberme dejado llevar a cabo esta investigación.

Al doctor Fernando Colmenares por sus acertadas sugerencias y por aceptar ser miembro de mi jurado.

Al doctor Miguel Castro por sus sugerencias y por aceptar ser miembro de mi jurado.

Al doctor Raúl Álvarez Idaboy por su inestimable ayuda para determinar el mecanismo y por no creer que fuera a salir.

Dedicatoria

In theory there is no difference between theory and practice, in practice there is.
Yogi Berra

Models are to be used not believed
H. Thiel

I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.
Richard P. Feynman

Dedico esta tesis a mi familia, sin la cual no hubiera podido hacer una carrera

A mis manitos sin los cuales probablemente hubiera terminado antes, pero no me la hubiera pasado tan bien.

A toda la gente del departamento de Física y Química Teórica.

A todos los que han maldecido a una computadora aún sabiendo que no va a responder y que no es su culpa.

Índice general

1. Introducción	4
2. Fundamentos teóricos	9
2.1. Ecuación de Schrödinger	9
2.2. Método de Hartree-Fock	13
2.2.1. Correlación electrónica	27
2.3. Funciones de base	28
2.4. Métodos post Hartree-Fock	32
2.4.1. Interacción de configuraciones (CI)	32
2.4.2. Métodos perturbativos	32
2.4.3. Coupled Cluster (CC)	36
2.5. Teoría de funcionales de la densidad	38
2.6. Optimización de geometría	43
2.7. Modelos de continuo para disolventes y su relación con la PES	45
3. Mecanismo propuesto y metodología	48
4. Resultados y discusión	51
4.1. Primer paso	51
4.2. Segundo paso	54
4.3. Tercer paso	57
5. Conclusiones	61

Capítulo 1

Introducción

La química computacional es una de las ramas de la química teórica que implica el modelaje de aspectos químicos por computadora. Ésta tiene aplicaciones en múltiples ramas de la ciencia ya que permite eliminar parte del tiempo consumido en estudios experimentales y por ende reducir costos de investigación y docencia, pero sin desplazar a la química experimental. Debe concebirse a la química computacional como una guía para predecir el comportamiento molecular y debe hacerse notar que las ramas experimental y computacional son disciplinas complementarias. Esto nos beneficia en el presente caso ya que estas técnicas permiten estudiar los intermediarios de reacción con los mismos métodos computacionales que las moléculas estables. Esta capacidad de la química computacional permite analizar los mecanismos de reacción de una forma que es imposible desde el punto de vista experimental, ya que se pueden caracterizar las propiedades electrónicas del estado de transición que conecta a un reactivo con un producto, evaluar el efecto que tienen los patrones de sustitución sobre la estabilidad y con ello eliminar especulaciones que con poca sustentación se hacen y que poco ayudan al desarrollo de la química. Las racionalizaciones de esta clase, sin sustentos sólidos, pueden ser confrontadas mediante métodos computacionales de modo que está muy próximo el tiempo en que todo trabajo experimental en el campo de la fisicoquímica orgánica e inorgánica requerirá de consideraciones teóricas para ser validado.

La reacción que pretendemos estudiar aquí se conoce como reducción de Zinin. Fue reportada por Nikolay Zinin en 1842, [1] al estar estudiando las anilinas bajo la dirección de Justus von Liebig. Él redujo nitrobenzeno a anilina utilizando sulfuro de amonio como agente reductor en medio acuoso. Durante mucho tiempo esta reacción ha sido utilizada en la química orgánica cuando se requiere de reducciones selectivas sobre todo en las industrias farmacéutica y de los colorantes. Con el exceso en el mercado actual de crudos ácidos ricos en azufre y el endurecimiento de las políticas ambientales de los países desarrollados, se ha generado un excedente de azufre del cual una mínima parte se destina a la generación de ácido sulfúrico y otra a la industria del hule vulcanizado, por lo que se dispone de un exorbitante excedente de producción. Es posible suponer que cualquier proceso que utilice azufre será bienvenido por la industria química. La reducción de Zinin se ha propuesto como una alternativa al costoso proceso de Claus para eliminar las corrientes de H_2S gaseoso en los procesos de desulfuración obteniéndose además un producto de interés industrial. Otras técnicas de reducción han sido exploradas. Se ha reportado la reducción de nitros aromáticos a anilinas por ciertas clases de levaduras y es altamente probable que los sitios activos de las enzimas que llevan a cabo estas reducciones contengan residuos de cisteína que contienen sulfuros o cúmulos de hierro ligados a azufre como grupos alostéricos.

Esta reacción además es académicamente interesante debido a su complejidad. Para poder explicarla de manera realista, se deben tomar en cuenta varios equilibrios complejos, como ácido base, de óxido reducción y de solvatación. Todo esto da como resultado que la implementación de un esquema experimental para elucidar el mecanismo sea terriblemente compleja[4], siendo los intermediarios usualmente propuestos altamente inestables.

Las reducciones de nitroarenos a anilinas mediante sulfuros, bisulfuros y polisulfuros son conocidas de manera colectiva como reducciones de Zinin [1]. Aunque han sido ampliamente reportadas en trabajos de aspecto sintético, poco se conoce en el aspecto mecanístico.

Lo que se puede decir al respecto es que los polisulfuros y bisulfuros respectivamente reaccionan más rápidamente que los sulfuros por razones que se explicarán en los capítulos de resultados y conclusiones. También se puede decir que el estudio de la reacción con polisulfuros es muy complicada como se puede observar en la Figura 1.1 debido a la multitud de compuestos que pueden coexistir como S_2^{-2} , S_4^{-2} , S_6^{-2} y S_8^0 [24].

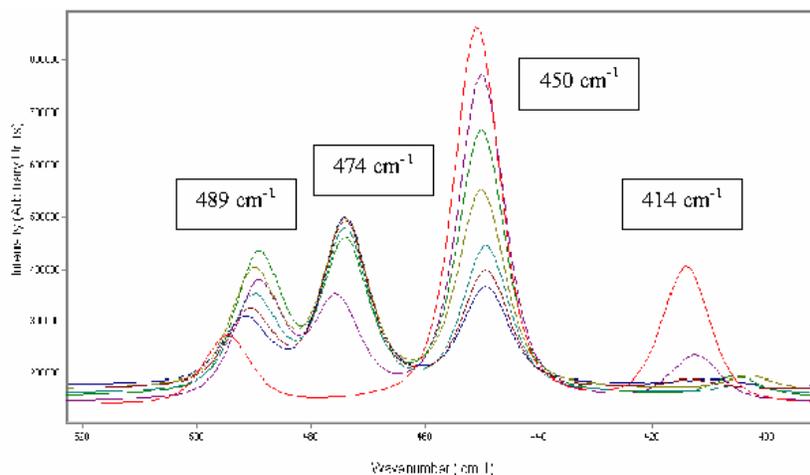


Figura 1.1: Espectros Raman de soluciones acuosas de sulfuros y polisulfuros con diferentes relaciones de $S : S_n$

Se pueden ver las asignaciones de las especies dominantes en la siguiente tabla (1.1):

Tabla 1.1: Asignación de las especies de azufre dominantes por espectroscopía Raman.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
489	$S_5^{-2} + S_6^{-2}$
474	$S_4^{-2} + S_8^0$
450	$S_2^{-2} + S_4^{-2} + S_6^{-2} + S_8^0$
414	azufre coloidal

Se han reportado varios estudios cinéticos [2–6] que ofrecen pistas sobre el mecanismo de reacción, condiciones experimentales[7, 8] y reacciones parásitas[3]. La reacción completa más aceptada[6], involucra la reducción de un grupo nitro aromático a una anilina

en presencia de sulfuro, mientras que el azufre elemental se oxida en medio básico para generar iones tiosulfato como se indica en la reacción (1.1).



Se ha demostrado [3] que la oxidación del sulfuro a tiosulfato es una reacción posterior del azufre elemental con iones hidróxido. Como se ve en la reacción (1.2) y no interfiere con el mecanismo anteriormente descrito.

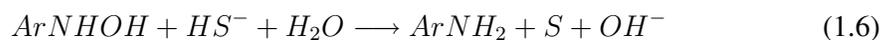


En las condiciones experimentales usualmente reportadas [7, 8](pH \approx 10, medio acuoso o amoniacal), se encuentra que la reacción empleando sulfuros involucra que el azufre se encuentre protonado. Esto es cierto ya que el sistema $H_2S/HS^-/S^{2-}$ se encuentra por encima de su primer pKa_1 (7.0), pero antes de la segunda desprotonación pKa_2 (13.8). Como aparece en la reacción (1.3).



El mecanismo propuesto para estas reacciones involucra que el sulfuro se oxide a azufre elemental[3] mientras el grupo nitro pierde uno de sus oxígenos en forma de un ión hidróxido para formar nitrosobenceno, como se describe en la reacción (1.4). Posteriormente, el intermediario nitrosobenceno se reduce nuevamente para formar hidroxilamina generando nuevamente azufre elemental e iones hidróxido como se observa en la reacción (1.5). En la reacción (1.6) la hidroxilamina generada se reduce finalmente para generar anilina.





En los libros de química orgánica de nivel licenciatura y en el plan de estudios de la Facultad de Química esta es una reacción que se enseña de manera rutinaria indicándose los reactivos y productos pero sin ofrecer una propuesta realista y justificada del mecanismo de reacción.

Para describir adecuadamente el problema nosotros hemos detallado lo que se ha hecho hasta el momento sobre esta reacción y en los siguientes capítulos explicaremos el fundamento teórico de las metodologías posibles, detallaremos un esquema de los estudios computacionales y el modelo usado y reportaremos los resultados obtenidos de ellos, para finalizar la tesis con las conclusiones a las que hemos llegado.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica representó a principios del siglo XX una manera completamente nueva de modelar la naturaleza y ha demostrado poseer las bases para describir y explicar correctamente la materia a escala atómica y molecular. Entre sus postulados destaca la idea de que la información más completa de un sistema, está contenida en una función de estado llamada usualmente función de onda. A partir de esta función toda cantidad observable de un sistema puede ser recuperada a través de la aplicación de los operadores correspondientes. En el caso de que la aplicación del operador \hat{O} a la función de onda dé como resultado una constante o multiplicada por la función de onda original diremos que dicha función de onda es función propia del operador \hat{O} y la constante o será su valor propio. Cuando los operadores representan cantidades observables, éstos se caracterizan por tener valores propios reales por lo que se les denomina Hermitianos. Cuando el operador en cuestión es el operador Hamiltoniano la ecuación de valores propios, cuyo observable es la energía total, se conoce como ecuación (de valores propios) de Schrödinger. La forma mas usada de esta ecuación es la forma independiente del tiempo que presenta la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E \tag{2.1}$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano y E es el valor propio correspondiente a la función de onda Ψ_E . En nuestro caso el operador Hamiltoniano es el operador Hamiltoniano molecular, en el cual suponiendo que los N electrones y M núcleos son cargas puntuales y despreciando las interacciones relativistas toma la siguiente forma (en unidades atómicas) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^M \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \left(\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right) - \sum_A^M \sum_i^N \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.2)$$

A y B denotan a los diferentes núcleos e i y j a los electrones, los primeros dos términos se refieren a la energía cinética, el siguiente es el término de la repulsión internuclear donde r_{AB} es la distancia internuclear y Z el número atómico, el siguiente es el término de atracción entre los electrones y los núcleos y el último término es el correspondiente a la repulsión electrónica. Este Hamiltoniano no es separable debido a los términos r_{AB} , r_{iA} y r_{ij} , lo que la hace imposible de resolver analíticamente. Esto motivó la búsqueda de aproximaciones que simplifiquen el sistema. La principal es la aproximación de Born-Oppenheimer que se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por tanto más lentos que los electrones $m_A \gg m_e$ por lo que se les puede considerar fijos. Esta aproximación permite separar el Hamiltoniano en una parte electrónica y una parte nuclear esto se expresa como:

$$U_{el}\psi = (\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} \quad (2.3)$$

Donde el Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} es:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_j \sum_{i>j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.4)$$

Y V_{NN} es el término de repulsión internuclear que viene dado por:

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{AB} \left(\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right) \quad (2.5)$$

Para fines prácticos se considera una distancia internuclear fija, lo que convierte al término V_{NN} en una constante. Así podemos separar el Hamiltoniano en una parte electrónica y una nuclear siendo U_{el} (2.3) la energía interna.

Si ahora suponemos que los núcleos no están fijos la energía total se modifica con una magnitud de V_{NN} . De aquí se desprende que las funciones de onda electrónicas ψ y por lo tanto las energías U_{el} , dependen paramétricamente de la configuración nuclear dada (q_A). Además las ψ también dependen de la configuración electrónica q_i , que a su vez depende de la configuración nuclear.

$$\psi_{el} = \psi_{el}(q_i : q_A) \quad (2.6)$$

$$U = U(q_A) \quad (2.7)$$

Suponiendo que la solución a la ecuación de Schrödinger electrónica es conocida para una configuración nuclear dada, se consideran los movimientos nucleares, que son mas lentos que los movimientos electrónicos. Entonces, si la configuración nuclear cambia de q_A a q'_A los electrones se ajustan inmediatamente. Esto hace cambiar la función de onda electrónica de $\psi_{el}(q_i : q_A)$ a $\psi_{el}(q_i : q'_A)$. Por lo que al variar la energía electrónica paramétricamente respecto a q_A se puede definir un potencial U (2.7), que es la energía potencial para el movimiento nuclear donde se incluye la energía electrónica. El Hamiltoniano para estos movimientos nucleares es:

$$\hat{H}_N = \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{m_A} + U(q_A) \quad (2.8)$$

Otro de los problemas encontrados es que, debido al principio de incertidumbre no podemos caracterizar las partículas de un sistema por sus momentos o sus posiciones, por lo que partículas del mismo tipo son indistinguibles. Un postulado de la mecánica cuántica enuncia: "La función de onda total de un sistema debe ser antisimétrica al intercambio de partículas idénticas para partículas con spin de $n/2$ y simétrica para el intercambio de partículas con spin entero. Este postulado es conocido como el principio de Pauli. Para comprender de que habla este principio de Pauli hay que entender el spin. El spin fue propuesto por George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit para explicar el doblete en la banda de 590 nm del espectro de emisión del sodio. Ellos sugirieron que un electrón se comporta como un trompo teniendo un momento angular de spin en z de $\pm\hbar/2$. Esto llevó a introducir un cuarto número cuántico que se conoce como número cuántico de spin y para un electrón su valor es de $\pm\hbar/2$ o, en unidades atómicas $\pm 1/2$.

Lo que enuncia el principio de Pauli es que de las dos posibilidades de spin, los electrones al ser fermiones siempre siguen la forma antisimétrica de la función de onda. Con esto se pueden escribir las funciones de onda como el producto de la parte orbital y de la parte de spin.

$$\chi_i = \phi_i \eta_i \quad (2.9)$$

Para un sistema n-electrónico la manera más sencilla de encontrar todas las posibles combinaciones es representar a la función de onda como un determinante, conocido como determinante de Slater:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \dots & \phi_1(n)\alpha(n) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_1(n)\beta(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_n(1)\alpha(1) & \dots & \phi_n(n)\alpha(n) \\ \phi_n(1)\beta(1) & \dots & \phi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

En el determinante (2.10) $\phi_n(m)$ es la n-ésima función de onda radial ocupada por el m-ésimo electrón y $\alpha(n)$ y $\beta(n)$ son las funciones de spin para el electrón (n). Si el sistema es de capa cerrada o todos los spines apareados, como son normalmente los sistemas en solución, se obtienen $n/2$ funciones de onda radiales y supondremos que sólo varía la parte de spin lo que convierte a (2.10) en (2.11)

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \dots & \phi_1(n)\alpha(n) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_1(n)\beta(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{\frac{n}{2}}(1)\alpha(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(n)\alpha(n) \\ \phi_{\frac{n}{2}}(1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Este determinante muestra la antisimetría en una manera elegante. El intercambio de 2 electrones equivale a intercambiar dos filas del determinante, lo que cambia el signo de éste y si dos funciones monoeléctricas de un átomo o molécula fueran iguales el determinante valdría 0. Una manera de abreviar es representar como χ a los spin-orbitales $\chi_i = \phi_i\eta_i$ (2.9). Cada término del determinante puede ser escrito como $\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots\chi_u(N-1)\chi_v(N)$ donde i,j,k,\dots,u y v pertenecen a una serie de N enteros. El determinante de Slater se convierte en:

$$\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_{\frac{n}{2}}(1) & \dots & \chi_{\frac{n}{2}}(n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

2.2. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es la primera opción y muchas veces el primer paso para la determinación de la estructura electrónica de sistemas polieletrónicos. Está basado en el teorema variacional. Para un sistema molecular con N electrones y M núcleos el Hamiltoniano es (en unidades atómicas) (2.2):

$$\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \quad (2.13)$$

La función de onda para este Hamiltoniano se escribe como un determinante de Slater y la energía se calcula como:

$$E = \frac{\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV} \quad (2.14)$$

Como un modo de abreviar la notación usaremos sólo los elementos diagonales para representar al determinante y χ para representar a las spin-orbitales. Cada término del determinante puede ser escrito como $\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots\chi_u(N-1)\chi_v(N)$ donde i,j,k,\dots,u y v pertenecen a una serie de N enteros.

$$\begin{aligned} \int \Psi \hat{H} \Psi = & \int \dots \int d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \times \{(\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots) \\ & \times (\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \dots + \frac{1}{r_{12}} \\ & + \frac{1}{r_{13}} + \dots)(\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots)\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \int \Psi \Psi = & \int \dots \int d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \{(\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots) \\ & \times (\chi_i(1)\chi_j(2)\chi_k(3)\dots)\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Si cada determinante de Slater contiene $N!$ términos, el producto de dos determinantes de Slater contiene $(N!)^2$ términos. Sin embargo, si los spin orbitales forman un conjunto ortonormal entonces los únicos términos que no serán cero serán los productos de términos idénticos cuando se integre sobre todo el espacio. El numerador de la expresión de la energía

(2.14) puede ser separado en contribuciones de uno y dos electrones. Cada una de estas integrales individuales tiene la forma general:

$$\int \dots \int d\tau_1 \tau_2 \dots [término1] operador [término2] \quad (2.17)$$

[término1] y [término2] representan cada uno de los $N!$ términos del determinante de Slater. Para simplificar esta integral, debemos tomar en cuenta que todos los spin orbitales que involucren un electrón que no aparezca en el operador pueden factorizarse de la integral. La ortogonalidad de los spin- orbitales significa que la integral será cero a menos que todos los índices involucrando estos otros electrones sean los mismos en [término1] y [término2].

Para las integrales que involucran operadores de dos electrones $1/r_{ij}$ se pueden factorizar los términos que no involucren las coordenadas de los electrones i y j . Como consecuencia de esto la mayoría de las integrales en la expansión se vuelven ceros. Sin embargo, se puede notar rápidamente que queda un número muy grande de integrales a considerar excepto para los sistemas mas pequeños. Por lo que se considera conveniente escribir la expresión de la energía en una forma concisa que reconozca los tres tipos de interacción que contribuyen a la energía electrónica total del sistema.

Primero tenemos la energía cinética y potencial de cada electrón moviéndose en el campo de los núcleos. La energía asociada con esta contribución para el orbital molecular χ_i a menudo se denota como H_{ii}^{core} y para M núcleos esta dada por:

$$H_{ii}^{core} = \int d\tau_1 \chi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(1) \quad (2.18)$$

Para N electrones en N orbitales moleculares esta contribución a la energía total es:

$$E_{i=1}^{core} = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \chi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(1) \quad (2.19)$$

Aquí se ha seguido la convención y se ha usado la etiqueta '1' donde quiera que haya una integral involucrando las coordenadas de un solo electrón, aunque éste no sea el electrón 1. Similarmente cuando es necesario considerar dos electrones se usan las etiquetas 1 y 2. H_{ii}^{core} hace una contribución que disminuye la energía electrónica por lo que se dice que es favorable. La segunda contribución a la energía proviene de la repulsión electrostática entre pares de electrones. Esa interacción depende de la distancia entre los electrones y puede ser calculada de integrales como:

$$J_{ij} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1)\chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1)\chi_j(2) \quad (2.20)$$

El símbolo J_{ij} a menudo se usa para representar esa interacción Coulómbica entre los electrones en los spin-orbitales i y j , es una interacción desfavorable. La interacción electrostática total entre el electrón en el orbital χ_i y los otros $N-1$ electrones es una suma de todas esas integrales, donde el índice de la suma corre desde uno hasta N excluyendo i .

$$E_i^{coulomb} = \sum_{j \neq i}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1)\chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1)\chi_j(2) \quad (2.21)$$

$$\equiv \sum_{j \neq i}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1)\chi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2)\chi_j(2) \quad (2.22)$$

La contribución coulómbica total a la energía electrónica del sistema se obtiene como la doble suma sobre todos los electrones, cuidando contar cada interacción sólo una vez:

$$E_{total}^{coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1)\chi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2)\chi_j(2) \quad (2.23)$$

La tercera contribución a la energía es la interacción de intercambio, la cual no tiene contraparte clásica y surge porque los movimientos de los electrones con spines paralelos están correlacionados. Hay una probabilidad finita de encontrar dos electrones con spines

opuestos en un punto en el espacio; para los electrones con spines iguales la probabilidad de encontrarlos en el mismo punto es cero. Puede considerarse a esta interacción como una manifestación del principio de Pauli, porque si dos electrones ocupan la misma región del espacio y tienen espines paralelos se puede considerar que tienen los mismos números cuánticos. Así los electrones con el mismo spin tienden a evitarse unos a otros, y experimentan una menor repulsión Coulómbica resultando en una energía menor. Estas interacción de intercambio involucra integrales de la forma:

$$K_{ij} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(2) \chi_j(1) \quad (2.24)$$

Estas integrales son diferentes de cero sólo si el spin de los electrones en los spin orbitales χ_i y χ_j son iguales. La energía debida al intercambio regularmente se denota como K_{ij} . La energía de intercambio entre el electrón en el spin-orbital χ_i y los otros N-1 electrones es:

$$E_i^{intercambio} = \sum_{j \neq i}^N \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) \quad (2.25)$$

El intercambio total se calcula entonces como:

$$E_{total}^{intercambio} = \sum_{i=1}^N \sum_{j'=i+1}^N \int \int d\tau_1 \chi_i(1) \chi_{j'}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_{j'}(1) \quad (2.26)$$

La prima (') sobre el contador j' indica que la suma es sólo sobre los electrones con el mismo spin que el electrón i .

No debemos olvidar que hay que tomar en cuenta la repulsión internuclear, que aunque es una constante dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer para una configuración dada de núcleos hay que calcularla, lo que se hace usando la ecuación de Coulomb:

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.27)$$

En general los sistemas de interés químico en su gran mayoría son sistemas de capa cerrada. Para un sistema de capa cerrada que contiene N electrones en N/2 orbitales hay dos spin-orbitales en cada orbital espacial ψ_i ; $\psi_i\alpha$ y $\psi_i\beta$. La energía electrónica de ese sistema puede calcularse resolviendo primero las integrales monoeléctricas que representan la energía de cada electrón moviéndose en el campo de los núcleos desnudos. Para un electrón en un orbital molecular χ_i , esto contribuye una energía de H_{ii}^{core} . Si en el orbital se encuentran ahora dos electrones tendremos: $2H_{ii}^{core}$ y para N/2 orbitales la contribución energética será:

$$\sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} \quad (2.28)$$

Si consideramos los términos de 2 electrones, la interacción entre cada par de orbitales ψ_i y ψ_j involucra 4 electrones. Hay cuatro formas de expresar las diferentes interacciones de dos electrones en un orbital y dos electrones en otro, obteniéndose J_{ij} . Sin embargo sólo hay dos maneras de obtener electrones apareados de este arreglo, dando una interacción de intercambio de $-2K_{ij}$. Finalmente la interacción coulombica entre cada par de electrones en el mismo orbital debe ser incluida; no hay interacción de intercambio porque los electrones tienen spines apareados. La energía total es entonces:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i+1}^{N/2} (4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum J_{ii} \quad (2.29)$$

En general, se puede ver aquí que es relativamente sencillo calcular las integrales una vez que se obtienen los orbitales, pero en los cálculos de estructura electrónica, no se conocen los orbitales. Como para los problemas de muchos cuerpos no hay una solución exacta,

se usa el cálculo variacional, que se basa en el teorema variacional, el cual enuncia que la energía calculada con una función de onda aproximada siempre será mayor que la energía de la verdadera función de onda. Consecuentemente mientras mejor sea la función, menor será la energía. La mejor función de onda se consigue cuando la energía llega a un mínimo. En el mínimo la primera derivada de la energía dE será cero. Las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen al imponer la restricción de minimizar dE a la expresión de la energía, mientras los orbitales moleculares permanezcan ortonormales. La condición de ortonormalidad se escribe en términos de la integral de traslape S_{ij} entre los orbitales i y j .

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2.30)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Este tipo de problemas de optimización restringida puede ser resuelto mediante multiplicadores de Lagrange. En este tipo de acercamiento la derivada de la función a minimizar es sumada a las derivadas de las restricciones multiplicadas por una constante llamada multiplicador de Lagrange. Posteriormente esta suma se iguala a cero. Si el multiplicador de Lagrange para cada una de las condiciones de ortonormalidad se escribe como λ_{ij} entonces:

$$dE + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (2.31)$$

Donde dE viene dado por 2.29 en las ecuaciones de Hartree-Fock los multiplicadores de Lagrange de hecho se escriben como $-2\epsilon_{ij}$ para reflejar el hecho de que se relacionan con las energías de los orbitales moleculares. La ecuación a resolver es como sigue:

$$\delta E + 2\delta \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} = 0 \quad (2.32)$$

No se describirá como se resuelve esta ecuación. Sin embargo una vista cualitativa es posible. La mayor diferencia entre sistemas mono y polielectrónicos es la presencia de in-

teracciones entre los electrones, que se expresan como las integrales Coulómbicas y de intercambio. Si se quiere encontrar la mejor función de onda para un sistema polieletrónico manteniendo la imagen de los orbitales del sistema en la cual los electrones aislados se asignan a spin-orbitales individuales, el problema es encontrar una solución que simultáneamente permita tomar en cuenta todos los movimientos electrónicos. Para esto nos concentramos en un solo spin orbital χ_i en el campo de los núcleos y los otros electrones en sus orbitales χ_j fijos. El operador Hamiltoniano para el electrón en χ_i contiene tres términos que se deben a los tres tipos de interacciones que se han visto (de core, coulómbicas y de intercambio). El resultado puede escribirse como una ecuación integro-diferencial para χ_i de la siguiente forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \chi_i(1) + \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_j(1) \quad (2.33)$$

$$- \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \chi_j(1) \quad (2.34)$$

Esta expresión puede verse mejor si se introducen tres operadores que representan las contribuciones a la energía del spin-orbital χ_i en el sistema "congelado":

$$H^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.35)$$

En ausencia de interacciones interelectrónicas este sería el único operador presente, correspondiente al movimiento de un solo electrón moviéndose en el campo de los núcleos desnudos. El operador coulombico $J_j(1)$ que corresponde al potencial promedio debido a un electrón en χ_j .

$$J_j(1) = \int d\tau_2 \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) \quad (2.36)$$

Entonces el operador de intercambio toma la siguiente forma:

$$K_j(1)\chi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \right] \chi_j(1) \quad (2.37)$$

La forma de este operador es bastante inusual ya que debe ser definido en términos de su efecto sobre el spin-orbital χ_i . La ecuación (2.34) toma la siguiente forma si notamos que $(J_i(1) - K_i(1)) = 0$:

$$\left[H^{core}(1) + \sum_{j=1}^N (J_i(1) - K_i(1)) \right] \chi_i(1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \chi_j(1) \quad (2.38)$$

O simplemente:

$$f_i \chi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \chi_j \quad (2.39)$$

Donde f es llamado el operador de Fock que para un sistema de capa cerrada toma la siguiente forma:

$$f_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} (J_i(1) - K_i(1)) \quad (2.40)$$

El operador de Fock es un Hamiltoniano monoeléctrico efectivo para un electrón en un sistema polielectrónico. Sin embargo, escrito de esta forma las ecuaciones de Hartree-Fock no son especialmente útiles ya que al aplicar el operador de Fock al orbital χ_i se obtienen una serie de orbitales moleculares χ_j multiplicados por unas constantes desconocidas ϵ_{ij} . Ya que las soluciones al problema no son únicas, afortunadamente es posible manipular las ecuaciones (2.39) para obtener orbitales localizados que nos permitan tener una vista de la naturaleza química del sistema, además de que se pueden manipular los multiplicadores de Lagrange para para que sean cero a menos que i y j sean iguales.

Las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven de diferentes modos para átomos y para moléculas. Para átomos podemos resolver estas ecuaciones numéricamente, o usando funciones analíticas conocidas como orbitales de Slater. Para moléculas la solución directa de las ecuaciones de Hartree-Fock no es una propuesta práctica así que es necesario seguir una ruta diferente.

De acuerdo con el teorema variacional se requiere encontrar el conjunto de coeficientes $c_{\nu i}$ que den la función de onda con menor energía y algún esquema para cambiar los coeficientes y derivar esa función de onda. Para un conjunto de base dado y una forma funcional dada de la función de onda (por ejemplo un determinante de Slater) el mejor conjunto de coeficientes es aquel para el cual la energía es un mínimo. en cuyo punto: $dE/dc_{\nu i} = 0$ para todos los coeficientes $c_{\nu i}$. Así el objetivo es determinar el conjunto de coeficientes que arrojan la menor energía para el sistema.

Para sistemas de capa cerrada con N electrones en N/2 orbitales, Roothan y Hall propusieron de manera independiente la derivación de las ecuaciones de Hartree-Fock. Las ecuaciones de Roothan-Hall en lugar de ser un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales toman la forma matricial de manera que pueden ser resueltas por técnicas bien conocidas y pueden aplicarse a sistemas con cualquier geometría. El operador de Fock correspondiente es (2.40). Si introducimos la expansión de orbitales atómicos para los orbitales ψ_i y sustituimos por los correspondientes spin-orbitales χ_i en la ecuación de Hartree-Fock $f_i(1)\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1)$:

$$f_i(1) \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (2.41)$$

Al multiplicar cada lado por $\phi_{mu}(1)$ (donde $\phi_{mu}(1)$ también es una función de base e integrando se obtiene la siguiente ecuación matricial:

$$\sum_{\nu=1}^K c_{\nu 1} \int d\nu_1 \phi_{\mu}(1) f_i(1) \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu 1} \int d\nu_1 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \quad (2.42)$$

La integral $\int d\nu_1 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1)$ es la integral de traslape entre las funciones de base μ y ν y se escribe $S_{\mu\nu}$. A diferencia de los orbitales moleculares a los cuales se requiere que sean ortonormales, el traslape entre dos funciones de base no es necesariamente cero, por lo que pueden estar localizados en diferentes átomos.

Los elementos de la matriz de Fock estan dados por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\nu_i \phi_{\mu}(1) f_i(1) \phi_{\nu}(1) \quad (2.43)$$

Los elementos en la matriz de Fock pueden verse como la suma de las contribuciones de core, Coulómbicas y de intercambio:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} = & \int d\nu_1 \phi_{\mu}(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_{\nu}(1) + \\ & \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\lambda j} c_{\sigma j} \left[2 \int d\nu_1 d\nu_2 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) \right. \\ & \left. - \int d\nu_1 d\nu_2 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) \right] \quad (2.44) \end{aligned}$$

La contribución de core requiere el cálculo de integrales que involucran a funciones de base hasta en dos centros(dependiendo si ϕ_{μ} y ϕ_{ν} estan centradas en el mismo núcleo o no. Debe notarse que las integrales de intercambio y coulómbicas son de dos electrones e involucran hasta cuatro diferentes funciones de base, que pueden estar localizadas hasta en cuatro centros diferentes. Esto tiene consecuencias importantes al tratar de resolver las ecuaciones. Para simplificar la ecuación (2.44) se define la matriz de densidad de carga \mathbf{P} , cuyos elementos se definen como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i} \text{ y } P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (2.45)$$

Debe hacerse notar que las sumas son sobre los $N/2$ orbitales ocupados. A partir de la matriz de densidad de carga se puede calcular la energía electrónica y la densidad de probabilidad electrónica o densidad electrónica.

La expresión de cada uno de los elementos de la matriz de Fock para un sistema cerrado con N electrones se convierte en:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \left[\int d\nu_1 d\nu_2 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) - \frac{1}{2} \int d\nu_1 d\nu_2 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) \right] \quad (2.46)$$

Esta es la forma estandar para la expresión de la matriz de Fock en las expresiones de Roothan-Hall. La matriz de Fock es una matriz de $K \times K$ que si se usan funciones de base reales es simétrica y las ecuaciones de Roothan-Hall pueden tomar la siguiente forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.47)$$

Los elementos de la matriz de $K \times K$ C son los coeficientes $c_{\nu i}$:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \dots & c_{1,K} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \dots & c_{2,K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{K,1} & c_{K,2} & \dots & c_{K,K} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

\mathbf{E} es una matriz diagonal cuyos elementos son las energías orbitales:

$$\mathbf{E} = \begin{vmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_K \end{vmatrix} \quad (2.49)$$

Para resolver estas ecuaciones se necesita un proceso iterativo, ya que la matriz con los coeficientes de los orbitales moleculares aparecen en ambos lados de la ecuación (2.47). La contribución de un electrón $H_{\mu\nu}^{core}$ debido a los electrones moviéndose por los núcleos no depende de los coeficientes y permanece constante; sin embargo las contribuciones coulombicas y de intercambio dependen de los coeficientes y se espera que varíen a lo largo del cálculo. Pero las integrales de 2 electrones individuales son constantes, por lo que es conveniente calcularlas antes y almacenarlas para después. Una vez que se escriben las ecuaciones de Roothan-Hall en forma matricial se pueden resolver usando metodos de valores propios para matrices. Sin embargo estos métodos requieren que la ecuación tome la forma: $\mathbf{FC} = \mathbf{CE}$. Por lo que hay que convertir a la matriz de traslape en la matriz unitaria \mathbf{I} . Las funciones ϕ estan usualmente normalizadas, pero no son necesariamente ortogonales, asi invariablemente habrá elementos fuera de la diagonal que no sean cero en la matriz de traslape. Para resolver las ecuaciones ellos deben ser transformados. Esto corresponde a transformar las funciones de base en un conjunto ortonormal. Se busca una matriz tal que $\mathbf{X}^T \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{I}$ \mathbf{X}^T es la transpuesta de \mathbf{X} para calcularla se pueden usar varios métodos uno es la ortogonalización simétrica en este metodo se diagonaliza la matriz de traslape encontrando la matriz \mathbf{U} tal que:

$$\mathbf{U}^T \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{D} = \text{diag} \{ \lambda_1 \dots \lambda_K \} \quad (2.50)$$

\mathbf{D} es la matriz diagonal que contiene los valores propios λ_i de \mathbf{S} y \mathbf{U} contiene los vectores propios de \mathbf{S} . Entonces se forma la matriz $\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{D}^{-1/2} \mathbf{U}^T$ donde $\mathbf{D}^{-1/2}$ se forma por la inversa de las raíces cuadradas de \mathbf{D} . Las ecuaciones de Roothan-Hall se

manipulan de la siguiente manera: Ambos lados de la ecuación se multiplican por $S^{-1/2}$

$$S^{-1/2}FC = S^{-1/2}SCE = S^{1/2}CE \quad (2.51)$$

Insertando la matriz identidad como $S^{-1/2}S^{1/2}$ del lado izquierdo de la ecuación:

$$S^{-1/2}F(S^{-1/2}S^{1/2})C = S^{1/2}CE \quad (2.52)$$

Esto se puede expresar como: $F'C' = C'E$ donde $F' = S^{-1/2}F(S^{-1/2}$ y $C' = S^{1/2}C$. La ecuación $F'C' = C'E$ puede resolverse usando métodos estándar. La solución existe si el determinante $|F' - EI|$ es igual a cero para resolver la ecuación se diagonaliza F' . La matriz de coeficientes C' son los vectores propios de F' . Los coeficientes de la función de base C se obtienen a partir de $C = S^{1/2}C'$. Un esquema común para resolver las ecuaciones de Roothan-Hall es el siguiente:

- 1.- Calcular las integrales para formar la matriz de Fock.
- 2.- Calcular la matriz de traslape S .
- 3.- Diagonalizar la matriz de traslape.
- 4.- Formar $S^{1/2}$.
- 5.- Proponer la matriz de densidad de carga P .
- 6.- Formar la matriz de Fock F a partir de P y de las integrales.
- 7.- Formar $F' = S^{-1/2}F(S^{-1/2}$.
- 8.- Resolver la ecuación secular $|F' - EI| = 0$ para obtener los valores propios E y los vectores propios C' .
- 9.- Calcular los coeficientes de los orbitales moleculares $C = S^{1/2}C'$.
- 10.- Calcular una nueva matriz de densidad P , a partir de C .
- 11.- Revisar la convergencia. si el cálculo ha convergido detenerse si no repetir desde el paso 6 con la nueva matriz de densidad.

2.2.1. Correlación electrónica

Un determinante de Slater como función de onda aproximada muestra gran parte de la física de un sistema polielectrónico. Sin embargo nunca corresponde a la función de onda exacta. Según el principio variacional E_{HF} llevada a usar un conjunto de base infinito es necesariamente mayor que la energía exacta E_0 (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y despreciando los efectos relativistas). La diferencia entre estas dos energías se conoce como energía de correlación:

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (2.53)$$

E_C es una cantidad negativa porque E_0 y $E_{HF} < 0$ y $|E_0| > |E_{HF}|$. Es una medida del error introducido a través del esquema de Hartree-Fock. La correlación electrónica es principalmente causada por la repulsión instantánea de los electrones la cual no está cubierta por el potencial de Hartree-Fock. En el esquema de Hartree-Fock los electrones a menudo se acercan demasiado ya que la interacción electrónica se trata como un promedio. Como consecuencia, el término de repulsión interelectrónica es muy grande, lo que resulta en que E_{HF} esté arriba de E_0 . Esta parte de la energía de correlación está conectada con el término $1/r_{12}$ controlando la repulsión interelectrónica en el Hamiltoniano y es mayor mientras más cerca estén los electrones 1 y 2. Este tipo de correlación es conocida usualmente como correlación dinámica porque está relacionada con los movimientos de los electrones y produce un efecto de corto alcance. La segunda contribución a E_C es la correlación estática. Se relaciona al hecho de que a veces un sólo determinante de Slater no es una buena aproximación al estado basal, debido a la existencia de otros determinantes de Slater con energías comparables. El hecho de que la función de onda consista hasta un 50 % de términos coulómicos considerando cargas puntuales aunque las distancias sean largas lleva a una sobrestimación de la energía de interacción y a errores grandes en las energías

de disociación. Otra manera de mirar este fenómeno es reconocer que para construir una función de onda correcta se debe incluir el determinante que resulta de la combinación antisimétrica. Finalmente E_C no se restringe sólo a las contribuciones directas de la correlación electrón-electrón. Como esta cantidad mide la diferencia entre el valor esperado de \hat{H} con un determinante de Slater y la energía obtenida de la función de onda correcta Ψ_0 , no debe sorprendernos que haya contribuciones a la correlación debidas a la energía cinética o incluso al término electrón-núcleo. Si, por ejemplo, la distancia promedio entre los electrones al nivel Hartree-Fock es muy corta, esto llevará automáticamente a una energía cinética muy grande y a una atracción núcleo-electrón muy pequeña. En el contexto de la química computacional basada en funciones de onda hay varios métodos para introducir la correlación electrónica.

2.3. Funciones de base

Resolver en la práctica un problema de estructura electrónica ya sea con la teoría de funcionales de la densidad, el método de Hartree-Fock o algún método post Hartree-Fock requiere que nosotros elijamos una representación de los orbitales monoeléctronicos. Para sistemas moleculares el acercamiento más común es expandir las funciones de onda monoeléctronicas de la molécula en estudio o orbitales moleculares, en términos de orbitales atómicos. Los orbitales atómicos se centran en el núcleo del átomo y pueden ser representados en términos de funciones de base con diferentes formas o pueden estar mapeadas numéricamente en una malla. Un conjunto de base apropiado debe permitir una mejora sistemática de la calidad al aumentar el número de funciones de base que lo componen. También debe estar diseñado de tal manera que sólo se requieran algunas funciones de base para alcanzar una precisión considerable en la distribución electrónica. En el caso de usar expresiones analíticas, las funciones de base deben ser lo suficientemente simples como pa-

ra que la evaluación de los elementos de la matriz Hamiltoniana sean fácilmente evaluados, preferiblemente de manera analítica. Estos requerimientos nos llevan a truncar el conjunto infinito de funciones de base. La mejora sistemática de la base se maneja mejor si todas las funciones de base son ortogonales. Como para moléculas la eficiencia de conjuntos de base ortogonales es pobre se usa una expansión multicéntrica, donde el conjunto de base se construye con las funciones de base centradas en cada átomo de la molécula. En este enfoque usualmente se sacrifica la condición de ortogonalidad ya que no hay una razón a priori para que las funciones de base centradas en diferentes átomos deban ser ortogonales, lo que no excluye la posibilidad de, mediante una transformación adecuada, convertir al conjunto base en un conjunto ortogonal.

Bases numéricas

La manera mas directa de construir un conjunto de base, es elegir como funciones de base a los orbitales atómicos que son soluciones del problema atómico. Esto es posible al nivel de teoría deseado. Si se desea buscar el conjunto mínimo de funciones que describan con la precisión adecuada la forma de los orbitales atómicos a veces es conveniente dejar de lado la idea de las funciones analíticas y usar una representación numérica sobre una malla. La principal desventaja de este enfoque es que el Hamiltoniano y la matriz de traslape deben ser calculados numéricamente, lo que aumenta los costos computacionales especialmente las integrales Coulómbicas de 2 y 4 centros. Este costo puede reducirse si se reduce el tamaño de la base al elegir y conformar las funciones de base.

Orbitales tipo Slater

Para simplificar la estructura de la función de onda radial nos podemos dar cuenta que para un orbital correspondiente al número cuántico principal n , el grado del polinomio que acompaña la exponencial es r^{n-1} . Por lo tanto las funciones de base que mantengan este comportamiento es probable que representen bastante bien a los orbitales para la región de r muy grandes. Siguiendo este razonamiento Slater propuso en 1930 un conjunto de base que todavía se utiliza y que se escribe como:

$$\chi_{nl}^{STO}(r, \zeta, n) = \frac{(2\zeta)^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{(2n+1)!}} (2\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.54)$$

donde el coeficiente del frente asegura la normalización. Para un valor fijo de ζ , los orbitales tipo Slater (STO) generados al aumentar sistemáticamente n forman un conjunto de base completo pero no ortogonal. El problema es que el factor exponencial decae siempre de la misma forma y así los STOs no pueden representar de una manera eficiente los orbitales con números cuánticos principales diferentes. Se les puede dar a los STOs más flexibilidad al variar los exponentes ζ_{nl} . Esto permite ajustar la localización del máximo y la caída de las funciones de base. Haciendo esto se pierde la ortogonalidad y se puede perder también la completitud del conjunto. La manera de asegurar la completitud es que la secuencia tenga un punto de acumulación finito. Para generar un conjunto de base de STOs se eligen funciones de base de distintos exponentes para cada orbital atómico. Se pueden usar desde un STO para algunos orbitales atómicos pero en general se necesitan más principalmente debido a que los STOs son funciones sin nodos así que excepto para los estados más bajos en energía se necesitan varios para reproducir la estructura nodal.

Orbitales tipo Gaussiano

Desafortunadamente los orbitales tipo Slater son muy ineficientes para calcular las integrales coulombicas de varios centros. Así que en los años 50's Boys propuso un tipo de

orbitales basados en funciones gaussianas conocidos como orbitales tipo gaussiano o GTO para reemplazar a las exponenciales de los STOs. Los GTOs tienen la enorme ventaja de que todas las integrales incluso las de 4 centros pueden ser evaluadas analíticamente. Análogamente a los STOs los exponentes de las funciones gaussianas son optimizados variacionalmente para ajustarse a las funciones de onda atómicas. La representación natural de los GTO es en coordenadas polares:

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{2(2\alpha_{nl})^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{2^l}{(2l+1)!!}} (\sqrt{2\alpha_{nl}}r)^l e^{-\alpha_{nl}r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.55)$$

una forma más conveniente para el cálculo de los elementos de la matriz Hamiltoniana son los GTOs dados por

$$\phi_{ijk} = \chi_i \chi_j \chi_k$$

donde

$$\chi_i(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{(4\alpha)^i}{(2i-1)!!}} x^i e^{-\alpha x^2} \quad (2.56)$$

y con expresiones análogas para χ_j y χ_k . La ventaja de los GTO cartesianos es que las integrales moleculares se factorizan en las tres variables cartesianas. Las gaussianas polares o esféricas tienen un momento angular definido por el número cuántico l dado por el armónico esférico y el factor r^l . Para un valor dado de l los valores de m permitidos son $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. Estas $2l + 1$ funciones pueden ser construidas con un subconjunto de gaussianas cartesianas. Ya que el producto de las gaussianas cartesianas debe tener el mismo exponente l de la gaussiana en coordenadas polares entonces, éste debe ser $i+j+k=l$.

2.4. Métodos post Hartree-Fock

2.4.1. Interacción de configuraciones (CI)

Para la función de onda correcta se necesitan un número infinito de determinantes de Slater. El método de interacción de configuraciones (CI) se basa en la combinación lineal de varios determinantes de Slater con sus respectivos coeficientes variables. Estos determinantes son una representación de las diferentes configuraciones electrónicas y excitaciones del sistema. Cuando el sistema es de capa cerrada con N electrones y se aplica el método de Hartree-Fock se obtienen en el estado basal orbitales ocupados por los electrones y otros orbitales vacíos que se conocen como orbitales virtuales. Cada acomodo de los electrones en los orbitales (ocupados o no) se puede representar con un determinante de Slater. Se hace una combinación lineal de las excitaciones electrónicas simples, dobles, triples, etcétera y se optimizan los coeficientes mediante el método variacional. Para moléculas pequeñas se pueden usar todas las posibles excitaciones, pero para moléculas más grandes esto es imposible, por lo que la expansión se trunca usando solamente las excitaciones simples y dobles y en algunos casos las triples. Cuando no se consideran todas las posibles configuraciones se presenta un problema conocido como problema de consistencia de tamaño. Este se produce porque la energía de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías de cada uno de los subsistemas. Otro problema que se puede presentar es la contaminación de spin, en el cual los términos de excitaciones muy altas en energía tienen coeficientes pesados en la combinación lineal por lo que la molécula se parece más a esos estados que a los que realmente le corresponden.

2.4.2. Métodos perturbativos

En la teoría de perturbaciones, la idea subyacente es que el problema a resolver difiere ligeramente de uno ya resuelto (exacta o aproximadamente). Por lo que la solución debe

ser de alguna manera cercana a la del sistema conocido. En el caso que nos corresponde esto se describe al definir al Hamiltoniano exacto \hat{H} en dos partes, el Hamiltoniano \hat{H}^0 para el caso de partículas independientes cuya solución nos es conocida y un Hamiltoniano \hat{H}' correspondiente a una perturbación. En química computacional éste método se conoce como teoría de perturbaciones de muchos cuerpos y es muy utilizado para calcular la energía de correlación.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$$

Matemáticamente la perturbación se va aplicando gradualmente, lo que se ajusta mediante el parámetro λ . De tal manera que cuando $\lambda = 0$ tenemos el sistema sin perturbar y cuando $\lambda = 1$ la perturbación se ha aplicado totalmente. Esto sólo es un artefacto matemático ya que finalmente nos interesa el caso de $\lambda = 1$ cuando la perturbación se ha aplicado totalmente. La ecuación de Schödinger sin perturbar tiene la forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Si ahora introducimos el Hamiltoniano perturbado:

$$(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.57)$$

Donde Ψ_n es la función de onda del nivel n y E_n la energía del nivel n. Como ahora el Hamiltoniano depende de λ la función de onda y la energía también dependen de λ .

$$\Psi_n = \Psi_n(\lambda) \quad ; \quad E_n = E_n(\lambda)$$

Para resolver la nueva ecuación se desarrollan Ψ_n y E_n como una serie de Taylor de potencias de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (2.58)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (2.59)$$

Podemos introducir por comodidad las siguientes abreviaturas:

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0} \frac{1}{k!} \quad y \quad E_n^{(k)} = \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0} \frac{1}{k!}$$

Con esto las ecuaciones (2.58) y (2.59) se transforman en:

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots + \lambda^k \Psi_n^k \quad (2.60)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k \quad (2.61)$$

Se llama a Ψ_n^k y E_n^k correcciones de orden k de la función de onda y de la energía respectivamente, donde $k=1,2,3,\dots$ y se supone que las series convergen para el caso de $\lambda = 1$. Además se puede esperar que para una perturbación pequeña sea suficiente tomar los primeros términos de éstas series. Para resolver nuestras ecuaciones agrupamos los términos en potencias de λ .

$$\lambda = 0 \quad \hat{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$$

$$\lambda = 1 \quad \hat{H}^0 \Psi_n^1 + \hat{H}' \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0$$

$$\lambda = 2 \quad \hat{H}^0 \Psi_n^2 + \hat{H}' \Psi_n^1 = E_n^0 \Psi_n^2 + E_n^1 \Psi_n^1 + E_n^2 \Psi_n^0$$

$$\lambda = k \quad \hat{H}^0 \Psi_n^k + \hat{H}' \Psi_n^{k-1} = \sum_{i=0}^k E_n^i \Psi_n^{k-i}$$

Éstas son las ecuaciones de las perturbaciones de k-ésimo orden. A las soluciones Ψ_n^0 de nuestro Hamiltoniano sin perturbar les pediremos la condición de normalización $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1$ y a las Ψ_n^k en lugar de la condición de normalización usual se les pide que estén intermediamente normalizadas tal que satisfagan:

$$\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^k \rangle = 1 \quad (2.62)$$

Si Ψ_n^k no cumple esta condición se multiplica por $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^k \rangle^{-1}$ para obtener la función perturbada que si la cumple.

Para calcular la energía de correlación aplicando la teoría de perturbaciones el operador Hamiltoniano sin perturbar debe ser conocido. Lo mas común es usar la suma de los operadores de Fock monoeléctricos, lo que se conoce como la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP). La suma de los operadores de Fock cuenta el promedio de la repulsión interelectrónica dos veces, entonces la perturbación se convierte en el operador exacto V_{ee} menos dos veces el operador $\langle V_{ee} \rangle$. El operador asociado con esta diferencia usualmente se denomina como el potencial de fluctuación. Esta elección no es realmente consistente con el hecho de que la perturbación debe ser pequeña respecto a \hat{H}^0 . Sin embargo llena el otro requerimiento; las soluciones sin perturbar a la ecuación de Schrödinger deben ser conocidas. Además esta es la única elección que lleva a que el método sea consistente con el tamaño, lo cual es una característica deseable en un método.

La función de onda de orden cero es el determinante HF y la energía de orden cero es una suma sobre las energías de los orbitales moleculares. La corrección a primer orden es el promedio del operador de la perturbación sobre la función de onda de orden cero. Esto da una corrección por contar de más a la repulsión en el orden cero. La energía de la corrección

de primer orden ($E_n^0 + e_n^1$) es la energía HF exacta. Por lo que la introducción de correlación electrónica comienza con la corrección a segundo orden. Al comparar con métodos de CI se ve que con éstos se puede determinar la energía de manera variacional, lo que da una cota superior para la energía exacta, en los métodos perturbativos no hay tal garantía. Es posible que la energía sea menor que la energía exacta, aunque esto rara vez es un problema. Las limitaciones en el tamaño de la base significan que hay un error que puede tener magnitudes de hasta unidades atómicas. Una de las limitaciones a los métodos perturbativos es la suposición que la función de onda de orden cero es una aproximación razonable a la función de onda real. Si esto no es así, los términos de las correcciones se hacen mas grandes y no convergen. La convergencia suave y monótona se espera sólomente en sistemas en los cuales la densidad electrónica se encuentre distribuida de manera uniforme y con las cargas separadas, por lo que en sistemas de interés químico, como transferencias de carga o estados excitados muchas veces se observa un comportamiento divergente.

2.4.3. Coupled Cluster (CC)

En los métodos de Coupled-Cluster se tratan de incluir todas las correcciones que involucran excitaciones de cierto tipo a un orden infinito, al contrario que los métodos perturbativos que incluyen todas las excitaciones hasta un cierto orden. La función de onda coupled-cluster "intermediamente normalizada (2.62) se escribe como:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.63)$$

donde:

$$1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k$$

T es conocido como el operador de cluster y está dado por:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$

El operador T_i actuando sobre una función de referencia al nivel HF genera todos los determinantes de Slater de la i -ésima excitación. El operador exponencial puede ser escrito como:

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) + \dots \quad (2.64)$$

El primer término genera la función de Hartree Fock de referencia y el segundo todos los términos de excitaciones simples. El primer paréntesis genera todas las excitaciones dobles, que pueden considerarse como conectadas (T_2) o desconectadas (T_1^2). El tercer paréntesis genera todos los estados triplemente excitados que pueden verse como verdaderos (T_3) o productos triples (T_2T_1, T_1^3). Físicamente un tipo de interacción conectada como un T_3 corresponde a tres electrones actuando simultáneamente mientras un término desconectado como T_2^2 corresponde a dos pares no interactuantes de electrones interactuantes. Con la función de onda coupled cluster la ecuación de Schrödinger se convierte en:

$$He^T\Phi_0 = Ee^T\Phi_0 \quad (2.65)$$

Al expandir la exponencial y tomando en cuenta que el operador Hamiltoniano sólo contiene los términos de uno y dos electrones, la energía de correlación coupled cluster se determina totalmente por las amplitudes de las excitaciones simples y dobles y por las integrales de dos electrones. Computacionalmente aplicar el método de coupled cluster completo es imposible excepto para los sistemas más pequeños, por lo que es necesario truncarlo en algún nivel. El nivel generalmente usado es de simples y dobles, el cual escala como M^6 en el límite de una base suficientemente grande donde M es el número de electrones.

El truncamiento usando simples dobles y triples escala como M^8 y es computacionalmente mas demandante que CISDT

2.5. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) es actualmente uno de los métodos más utilizados para determinar la estructura electrónica y derivar propiedades fisicoquímicas. En principio es una teoría exacta de la estructura electrónica. Esta teoría se apoya principalmente en la distribución de la densidad electrónica $n(r)$ del estado basal. Se ha vuelto muy útil en la comprensión de la energía, estructura electrónica de moléculas, cúmulos y sólidos. Es un método alternativo y complementario a los métodos tradicionales de la mecánica cuántica basados en la función de onda polielectrónica. Los ancestros de la TFD son los métodos de Thomas-Fermi y de Hartree-Fock-Slater. Pero mientras estos métodos son intrínsecamente aproximados, la TFD es en principio exacta. El elemento principal en la construcción de la TFD es la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y en la versión de Kohn-Sham los orbitales de una sola partícula ϕ_j^{KS} conocidos como orbitales de Kohn-Sham. [23] Una de las limitaciones intrínsecas a la TFD es que en los métodos tradicionales la precisión deseada puede ser en principio alcanzada para cualquier sistema dado un poder de cómputo suficientemente alto. TFD depende del conocimiento adecuado del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\vec{r})]$ y aunque formas más precisas son constantemente desarrolladas no hay una manera sistemática de alcanzar un nivel arbitrario de precisión. En seguida se expondrán los fundamentos de la TFD para sistemas de N electrones no relativistas en un estado no magnético.

La mejor manera es comenzar por describir que el problema cuántico de muchos cuerpos puede verse como la ecuación de Schrödinger para un sistema poliatómico, que después de aplicar la aproximación de Born-Opperheimer (2.4) puede verse como un sistema po-

lielectrónico que depende paramétricamente de la configuración espacial que tomen los núcleos, los cuales generan un potencial que puede ser visto como un potencial externo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.66)$$

Es interesante hacer notar que la parte cinética y los términos electrón-electrón dependen sólo del hecho de que tratamos con un sistema polielectrónico. Son independientes del sistema químico en particular y la parte específica del sistema está dada completamente por \hat{V}_{ext} . Donde:

$$\hat{V}_{ext} \equiv \sum_j v(\vec{r}_j) \quad (2.67)$$

El punto inicial de la TFD es el teorema de Hohenberg y Kohn : La especificación de la densidad electrónica del estado basal $n(\vec{r})$, determina el potencial externo $v(\vec{r})$ de manera única.

$$n(\vec{r}) \longrightarrow v(r)$$

Como $n(\vec{r})$ también determina N por integración, determina el Hamiltoniano completo \hat{H} e implícitamente todas las propiedades determinadas por \hat{H} . Como la función de onda completa para el estado basal, la polarizabilidad eléctrica, la n-ésima energía de excitación, constantes de fuerza vibracionales y superficies de energía potencial para reacciones químicas.

Históricamente la primera aplicación de la TFD es la aproximación local de la densidad (LDA por sus siglas en inglés) el cual se basa en la idea de un gas uniforme de electrones. Este sistema se modela de tal manera que los electrones se mueven sobre una distribución uniforme de carga positiva de tal manera que el sistema es eléctricamente neutro. El número de electrones N así como el volumen del gas se considera que tienden a infinito mientras

que la densidad electrónica N/V es finita y tiene un valor constante en todo el volumen. físicamente este modelo se aproxima a al modelo de un cristal ideal de metal con electrones de valencia y núcleos positivos donde los núcleos se han distribuido uniformemente para obtener una carga positiva uniforme de fondo. De hecho este modelo se puede usar para metales simples como el sodio. Por otra parte, está muy alejado de cualquier situación realista en átomos o en moléculas que usualmente se caracterizan por tener estados localizados. La idea central del modelo, es que se puede escribir la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.68)$$

Donde $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme con densidad $\rho(\vec{r})$. La energía por partícula es pesada con la probabilidad $\rho(\vec{r})$ de que en efecto, haya un electrón en ese punto del espacio. Escribir la energía de intercambio y correlación de esta manera, define la aproximación local de la densidad. Este modelo se aproxima bastante a la descripción idealizada de un metal, pero sorprendentemente da resultados que son comparablemente mejores que los resultados Hartree-Fock, pero aún son malos, con una tendencia a sobreestimar las energías de enlace. Durante mucho tiempo las aproximaciones LDA y la TDF sólo fueron útiles a los físicos del estado sólido, ya que la precisión obtenida aunque fuera mejor que la de Hartree-Fock aún era muy pobre, hasta que las primeras extensiones a la LDA fueron hechas tomando en cuenta no sólo la densidad en algún punto \vec{r} en particular sino que además se toma en cuenta su gradiente $\nabla\rho(r^-)$, para tomar en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica verdadera; en otras palabras, se toma la LDA como el primer término de la expansión de una serie de Taylor de la densidad uniforme y se esperera obtener mejores aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación al extender la serie al siguiente término. Así se llega a la aproxi-

mación de la expansión del gradiente (GEA por las siglas en inglés de Gradient Expansion Approximation), que al ser aplicada para resolver problemas moleculares funciona aún peor que la LDA. La razón de esta falla es que el agujero de intercambio y correlación asociado con el funcional ha perdido muchas de las propiedades que hacían al hoyo LDA físicamente significativo. De una manera que ha sido llamada "brutal" por algunos, el problema fue resuelto forzando a que cumpliera las condiciones válidas para los hoyos verdaderos. Si hay partes de los hoyos GEA que violen los requerimientos de ser negativos en todas partes, simplemente se fijan en cero, de manera que para tener el comportamiento correcto se truncan los hoyos de intercambio y correlación. Éste tipo de funcionales son conocidos como funcionales de aproximación de gradiente generalizado (GGA). Éstos funcionales han sido el caballo de batalla de la teoría de funcionales de la densidad y pueden ser escritos genéricamente como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.69)$$

Se han generado varias sugerencias para la dependencia explícita del integrando f en las densidades y los gradientes, incluyendo funcionales semiempíricos que contienen parámetros que están calibrados contra valores de referencia en lugar de ser derivados de primeros principios. En la práctica E_{XC}^{GGA} usualmente se separa en las contribuciones de intercambio y correlación:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

La parte del intercambio, en general se desarrolla como un desarrollo en gradientes, el primer término de la expansión en general es la LDA y el siguiente es un término el cual depende del gradiente de la densidad y de la densidad misma conocido como gradiente de la densidad reducida s que presenta la siguiente forma:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}$$

Donde s debe verse como un parámetro de inhomogeneidad local. Asume valores grandes no sólo para gradientes grandes, también para regiones con densidades pequeñas como las colas exponenciales alejadas del núcleo. Entonces se puede expresar el funcional GGA de intercambio como el intercambio LDA y una función de s .

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum \int F(s)\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.70)$$

Se han reportado que las contribuciones del intercambio son significativamente mayores en números absolutos que los efectos correspondientes a la correlación. Por lo que es necesaria una expresión correcta del funcional de intercambio para obtener resultados significativos, como una primera opción se usa el intercambio HF, el cual es exacto y se utiliza un funcional de correlación esta estrategia da buenos resultados en átomos, pero al ser aplicada en moléculas da resultados terribles con errores de alrededor de 32 kcal/mol cuando un funcional tipo GGA completo presenta errores del orden de 5-7 kcal/mol. La razón para esta falla es que al mezclar el hoyo de intercambio exacto, que en principio es deslocalizado con el hoyo de correlación aproximado que en principio se asume que es local ya que sólo depende del punto \vec{r} en cuestión y que si se toma la expansión en gradientes depende un poco de los alrededores de dicho punto, no puede haber una cancelación entre los dos hoyos; el hoyo resultante tiene las características incorrectas, por lo que en lugar de seguir por esta vía, Becke (1993) postuló un enfoque distinto basado en la conexión adiabática en la cual se mezclan el sistema no interactuante (el modelo de HF) con las aproximaciones al sistema completamente interactuante. Se introduce una cierta medida del intercambio exacto por lo que se dice que este tipo de funcionales son híbridos, el primero de la familia es del propio Becke y se conoce como Half-and-Half; posteriormente estos funcionales se

han parametrizado con coeficientes semiempíricos para determinar los pesos de las diferentes contribuciones. Uno de los funcionales híbridos más populares se conoce como B3LYP y fue sugerido por Stephens et al. en 1994. Este funcional fue un éxito inmediato en la comunidad ya que demostró una actuación muy buena en diferentes tipos de aplicaciones químicas incluyendo metales de transición de capa abierta, optimizaciones de geometría y energías. Así la expresión de la energía, al ser calibrado usando el grupo de moléculas G2 da resultados muy buenos en energías de atomización y energías totales con errores absolutos de 2-3 kcal/mol dando a la TFD la precisión química que tanto se deseaba. La forma de la energía de éste funcional es:

$$E_X^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LDA} + aE_{XC}^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LDA} \quad (2.71)$$

Donde se tienen 3 parámetros. La cantidad de intercambio exacto en el funcional se determina a través de a mientras b y c controlan las contribuciones de las correcciones del gradiente a la aproximación de la densidad local. Los tres parámetros fueron elegidos de tal manera que las energías de atomización y de ionización así como la afinidad protónica incluidos en la base de datos G2 y algunas energías totales fueran satisfactoriamente reproducidas esto llevó a los valores : $a=0.20$, $b=0.72$, y $c= 0.81$.

2.6. Optimización de geometría

La geometría de equilibrio de una molécula corresponde a la configuración nuclear que minimiza la energía electrónica molecular incluyendo la repulsión internuclear. Para una molécula no lineal con N núcleos se necesitan $3N-6$ coordenadas nucleares independientes y su energía electrónica es una función de esas coordenadas lo que define la superficie de energía potencial de la molécula.

Un factor de complicación para una búsqueda de geometría es que una molécula grande puede tener muchos mínimos en su superficie de energía potencial. Existen varios métodos para solucionar el problema de encontrar un mínimo local en una función de varias variables. Estos métodos tratan de encontrar un mínimo local en las cercanías de la geometría inicial propuesta. El proceso de obtención de tal mínimo se conoce como optimización de geometría. En general los métodos de optimización de geometría involucran el cálculo de campo autoconsistente de la estructura propuesta y del gradiente de la energía respecto a las coordenadas espaciales. En los puntos críticos de la superficie, el gradiente debe ser cero. Esto incluye a los mínimos locales y globales y a los puntos de silla, los cuales se definen por ser mínimos en todas las coordenadas menos en una, en la cual son máximos. Algunos métodos no sólo incluyen el gradiente sino la matriz de segundas derivadas, las cuales forman la matriz de constantes de fuerza o matriz hesiana. Una forma eficiente para encontrar un mínimo local es el método de Newton-Raphson que aproxima la función por un desarrollo en series de Taylor truncado en los términos cuadráticos que se usa para evaluar las primeras y segundas derivadas parciales de la función. Debido al elevado costo computacional de los cálculos de segundas derivadas, éstas usualmente se estiman y se van actualizando en cada ciclo de la optimización mediante lo que se conoce como el método cuasi Newton-Raphson.

Otro método es el de descenso inclinado (Steepest descent SD por sus siglas en inglés). En el método de SD se calcula la energía de interacción nuclear V_{NN} (2.3) y ∇V_{NN} . El vector ∇V_{NN} apunta en la dirección de mayor velocidad de crecimiento de V_{NN} por lo que para llegar a un mínimo del potencial nuclear se debe seguir la dirección de $-\nabla V_{NN}$. El tamaño del paso se determina por una búsqueda lineal calculando V_{NN} en varios puntos a lo largo de la dirección $-\nabla V_{NN}$. Los valores calculados se ajustan a un polinomio y se obtiene el mínimo del polinomio ajustado dando así el segundo punto. Se continúa hasta que el gra-

diente y el tamaño de paso son suficientemente pequeños. Este método es muy ineficiente en los pasos finales de la búsqueda donde ∇V_{NN} es muy pequeño. Una mejora sobre el método es usar un método de gradiente conjugado donde la primera etapa es la misma que para el método de SD de forma que sólo se comienza a usar del segundo paso en adelante durante la optimización. El método de gradientes conjugados trata con funciones cuadráticas simples del punto inicial, el primer punto de la optimización se encuentra usando el método de SD. Para hallar la dirección del siguiente movimiento, primero se determina el negativo del gradiente en el punto inicial multiplicado por una constante λ . Para encontrar el segundo punto se necesita hacer una búsqueda lineal a lo largo del segundo gradiente. Idealmente el mínimo se debe encontrar en M pasos para una función cuadrática de M coordenadas. Se han propuesto variantes de este método, ya que en general las funciones de interés son aproximadamente cuadráticas, las variantes más comunes son los algoritmos de Fletcher-Reeves que es la formulación original del método y el de Polak-Ribiere, del cual se dice que es más rápido cuando las funciones son aproximadamente cuadráticas.

2.7. Modelos de continuo para disolventes y su relación con la PES

Se sabe que el disolvente puede tener un efecto sobre la posición de equilibrio químico y la velocidad de reacción. En un disolvente polar, las moléculas de solvente orientarán sus dipolos en relación al dipolo del soluto, y el momento dipolar de una molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente lo que le añade un momento dipolar permanente. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico llamado campo de reacción para cada molécula de soluto. El campo de reacción distorsiona la función de onda electrónica molecular con respecto a la correspondiente en fase gaseosa, produciendo, por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento

dipolar permanente en fase gas. El momento dipolar aumentado del soluto polariza posteriormente al disolvente y así sucesivamente. La manera más común de calcular los efectos del disolvente es usar un modelo de disolvente continuo, donde se ignora la estructura del disolvente y éste se modela como un dieléctrico continuo de extensión infinita que rodea a la cavidad que contiene al soluto. Éste dieléctrico se caracteriza por la permitividad eléctrica del medio (ϵ_r). La molécula dentro de la cavidad puede tratarse con mecánica cuántica y la interacción entre el soluto y el dieléctrico se modela como un potencial de interacción \hat{V}_{int} que se suma al Hamiltoniano molecular. En general como el dieléctrico y la función de onda se influyen mutuamente se utiliza un método autoconsistente para modelar los campos de reacción en lo que se conoce como Métodos de campo de reacción autoconsistentes (SCRF por sus siglas en inglés). El método usado en este trabajo es el modelo de continuo polarizable PCM de Tomasi [13], donde cada núcleo atómico de la molécula de soluto está encerrada en una cavidad esférica con un radio de 1.2 veces su radio de Van der Waals, la región de la cavidad se toma como este sólido de esferas solapadas. Ya que la cavidad PCM tiene una forma compleja no se pueden obtener formas analíticas para los coeficientes de la expansión multipolar, por lo que se debe usar un método numérico para obtener el valor del potencial electrostático soluto-disolvente \hat{V}_{int} . Por la electrostática clásica se sabe que el potencial eléctrico Φ_σ producido por el continuo en la superficie de la cavidad es igual al potencial eléctrico de una distribución de carga superficial aparente sobre la superficie. En la práctica la distribución de carga se simula con muchas cargas puntuales sobre la superficie. La superficie se divide en muchas regiones y se coloca la carga aparente Q_k en la k-ésima región. si r_k es el punto donde se localiza la carga Q_k , entonces el potencial eléctrico $\Phi_\sigma(r)$ debido a la polarización del dieléctrico es:

$$\Phi_\sigma = \sum_k \frac{Q_k}{|r - r_k|} \quad (2.72)$$

La expresión para la carga aparente es:

$$Q_k = \left[\frac{\epsilon_r - 1}{4\pi\epsilon_r} \right] A_k \nabla \Phi_{int}(r_k) \bullet \vec{n}_k \quad (2.73)$$

Donde A_k es el área de la k-ésima región, r_k es el punto donde se localiza Q_k , $\nabla \Phi_{int}(r_k)$ es el gradiente del potencial eléctrico con la cavidad evaluado en el límite con el punto r_k más cercano y \vec{n}_k es el vector unitario perpendicular a la superficie de la cavidad en r_k y apuntando hacia afuera de la cavidad. El potencial eléctrico en la cavidad es la suma de la contribución del soluto y del dieléctrico polarizado. Como inicialmente se desconocen las contribuciones del dieléctrico, se desprecian, y la distribución inicial de carga se obtiene de la función de onda o de los orbitales de Kohn-Sham del soluto; se obtiene la carga y se hace una primera estimación del potencial del dieléctrico y de manera iterativa se van mejorando la carga y el potencial hasta alcanzar la autoconsistencia. Las cargas obtenidas se utilizan para estimar \hat{V}_{int} que se suma al Hamiltoniano molecular, lo que mejora la distribución de carga de la molécula, lo que a su vez mejora la distribución de carga del dieléctrico y así hasta alcanzar la autoconsistencia de todo el sistema.

Capítulo 3

Mecanismo propuesto y metodología

El mecanismo propuesto para la reacción involucra que el sulfuro se oxide a azufre elemental[3] mientras el grupo nitro pierda uno de sus oxígenos en forma de un ión hidróxido para formar nitrosobenceno, como se describe en la reacción (3.1). Posteriormente, el intermediario nitrosobenceno se reduce nuevamente para formar hidroxilamina, generando nuevamente azufre elemental e iones hidróxido como se observa en la reacción (3.2). En la reacción (3.3) la hidroxilamina generada se reduce finalmente para generar anilina.

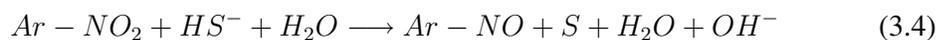


En este estudio del mecanismo nosotros hemos aceptado la propuesta anterior [4–6] llamando Paso 1 a la abstracción del oxígeno del nitrobenzeno para formar el nitrosobenceno(3.1), La reacción (3.2) la denotamos como el Paso 2 y a la reducción de la fenilhidroxilamina para formar anilina (3.3) la nombramos Paso 3 .

En esta propuesta el azufre funciona como un donador de electrones hacia el nitrógeno en el Paso 1 mientras el agua actuando como un puente dona uno de sus protones y recibe

el del hidrosulfuro liberándose un hidroxilo y formando nitrosobenceno. En el Paso 2 el nitrógeno ha cambiado su reactividad, lo que se puede ver por su misma geometría. Ahora se acerca más a la geometría tetraédrica, el oxígeno del nitrosobenceno se protona con un agua y otra agua dona uno de sus protones para formar la hidroxilamina, mientras el nitrógeno recibe densidad electrónica del hidrosulfuro, lo que labiliza el enlace con el oxígeno ya que puede decirse que el sistema Ar-N-O está, en cierta medida conjugado. Finalmente, en el Paso 3 el hidrosulfuro dona su protón al grupo hidroxilo mientras una molécula de agua dona uno de sus protones al nitrógeno por el vértice del tetraedro que forma con sus grupos funcionales para formar la anilina, y dar como resultado un hidroxilo, un átomo de azufre y una molécula de agua. Puede visualizarse la donación del hidrógeno del hidrosulfuro como una transferencia de un protón con cierta carga, lo que hace que el oxígeno tenga un exceso de carga y se labilice el enlace N-O permitiendo la entrada del segundo hidrógeno proveniente del agua.

La suma de las reacciones propuestas, cumplen con la estequiometría propuesta para la reacción global[4].



Se calculó la estructura electrónica de todas las especies usando la teoría de funcionales de la densidad. Todas las estructuras fueron optimizadas utilizando el funcional B3LYP[15, 16] y la base 6-31++G(d,p). Las estructuras de transición fueron optimizadas utilizando el método de seguimiento de vectores propios [11] implementado en el código Gaussian

03[10]. La coordenada intrínseca de reacción fue calculada mediante el método de seguimiento de caminos de reacción[12]. Con el objeto de simular el disolvente se aplicó el modelo de continuo polarizable PCM [13, 14] a las estructuras de reactivos y productos así como a los estados de transición. Para los cálculos de los potenciales termodinámicos G y H se hizo un cálculo vibracional de todas las estructuras obteniéndose las respectivas funciones de partición vibracionales usando la aproximación armónica; las funciones de partición electrónicas se obtienen de la multiplicidad de spin de la molécula, las funciones traslacionales y rotacionales se calculan a partir de las fórmulas derivadas de la mecánica estadística. A partir de estas funciones de partición se calcula la entropía y la energía interna del sistema, a partir de las cuales se obtienen G y H [26].

El sistema de estudio elegido es el nitrobeneno, utilizando como agente reductor el HS^- en medio acuoso (ver reacción (1.4)). Se supone el pH superior a 7 ya que la reacción se lleva a cabo generalmente a pH 10 por lo que el HS^- se encuentra libre y se observan especies como OH^- .

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Primer paso

Obtuvimos el perfil energético para el paso 1 (Fig. 4.1 y Tabla 4.1) para el cual hay una energía libre de estabilización del complejo prerreactivo de -119.15034 kcal/mol. La distancia de enlace N-S del intermediario prerreactivo nos indica que la transferencia de carga es un paso preliminar y que ya ha ocurrido al momento de la pérdida de uno de los oxígenos del grupo nitro.

Tabla 4.1: Variación de la energía libre de Gibbs y la entalpía para la reducción de nitrobenzeno a nitrosobenceno.

Estructura	Descripción	Energía libre (kcal/mol)	Entalpía (kcal/mol)
I	intermediario prerreactivo	0	0
II	estado de transición	41.64	36.04
III	complejo de productos	28.57	24.65

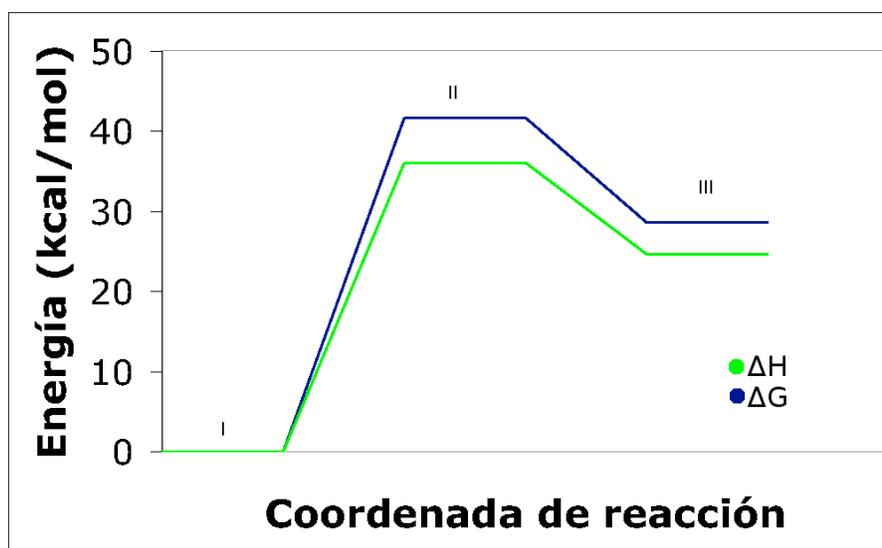


Figura 4.1: Perfil energético del primer paso en la reducción de nitros aromáticos a anilinas usando hidrosulfuro en medio acuoso. I:intermediario prerreactivo II:estado de transición III: complejo de productos

La energía libre partiendo del intermediario prerreactivo al estado de transiciones de 41.64 kcal/mol (ver tabla 4.1) lo que comparando con el cambio en la entalpía para el mismo paso nos indica que la reacción está dominada por efectos entálpicos. Los cambios en la energía libre y la entalpía nos sugieren que es una reacción bastante lenta, lo cual es de esperarse, ya que está reportado en la literatura que esta es la variante más lenta de la reducción de Zinin [3–5].

Por la frecuencia imaginaria obtenida de -1076.68 cm^{-1} que comprende las migraciones simultáneas de hidrógeno del HS^- hacia el agua y de ésta a uno de los oxígenos del grupo nitro y a la elongación del enlace N-O para formar un ión OH^- podemos suponer que la contribución cuántica a la constante de velocidad es significativa. Esto disminuiría el valor de la energía en los cálculos cinéticos.

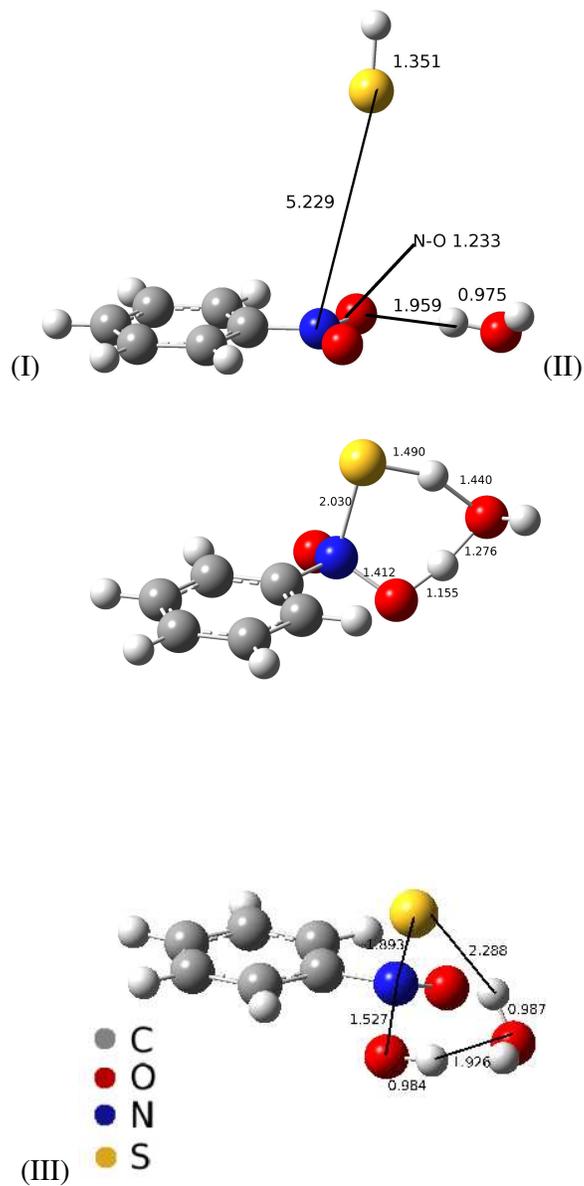


Figura 4.2: Geometrías optimizadas del primer paso donde se muestran las distancias de enlace relevantes en Å del: (I) complejo prerreactivo, (II) estado de transición (III) complejo de productos

La diferencia tan desfavorable de energías libres y entalpías entre el complejo de productos y el intermediario prerreactivo puede ser dejada de lado al saber que la diferencia de energías entre los reactivos aislados y los productos aislados es de -27.36 kcal/mol lo que globalmente vuelve a la reacción exotérmica. Hay también una alta energía de desestabilización para el complejo de productos la cual es un artefacto, ya que los productos no se separan hasta el infinito aunque salen de los respectivos campos de reacción y el átomo de azufre ligado al nitrógeno puede ser abstraído del complejo de productos por 3 vías: la polimerización con otro azufre para formar coronas de azufre elemental, el cual es uno de los productos de reacción observados experimentalmente. La polimerización con sulfuros para la formación de bisulfuros y polisulfuros los cuales siguen reaccionando y reaccionan más rápidamente que el hidrosulfuro y la que se considera la vía principal de eliminación del azufre del complejo que es la oxidación a tiosulfato mediante la oxidación con iones hidróxido. Que se siga cualquiera de estas vías depende de la relación de las concentraciones de OH^-/S^{-2} y S_n^{-2}/S^{-2} [3]. Estas barreras también pueden explicar porqué esta versión de la reducción de Zinin es la más lenta, ya que en general las demás variantes utilizan bisulfuros o polisulfuros, los que pueden salir más rápido del campo de reacción debido a su estabilidad.

4.2. Segundo paso

En el segundo paso el nitrosobenceno es reducido sobre el átomo de nitrógeno produciendo el ión fenilhidroxilaminato y no la fenilhidroxilamina debido al pH básico de la disolución,

La energía libre de estabilización de los reactivos aislados y la transferencia de carga es de -124 kcal/mol lo que hace las transferencias de carga exotérmicas. La energía libre tomada desde el intermediario prerreactivo (fig:4.3) es de 9.98 kcal/mol (tabla:4.2) confirmando

Tabla 4.2: Variación de la energía libre de Gibbs y la entalpía para la reducción de nitroben- ceno a nitrosobenceno.

Estructura	Descripción	Energía libre (kcal/mol)	Entalpía (kcal/mol)
I	intermediario prerreactivo	0	0
II	estado de transición	9.98	7.96
III	complejo de productos	-2.05	-5.48

las sospechas de que éste es el paso rápido de la reacción y la evidencia experimental de que el nitrosobenceno es un intermediario metaestable en la reacción y su conversión es tan rápida que no puede ser caracterizado experimentalmente.

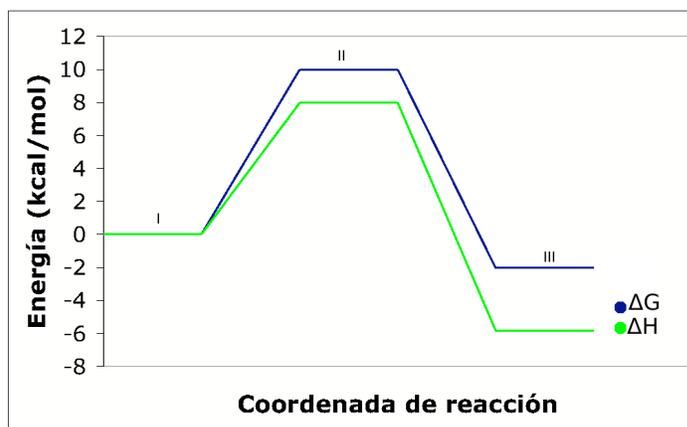


Figura 4.3: Perfil energético del segundo paso en la reducción de nitros aromáticos a anilinas usando hidrosulfuro en medio acuoso. I:intermediario prerreactivo II:estado de transición III:complejo de productos

Al finalizar este paso el nitrógeno ya tiene todo el carácter de una base de Lewis, encontrándose como el anión fenilaminohidroxilato. Se puede notar que como en el paso anterior el nitrógeno actúa como un aceptor de la carga del azufre debido a la distancia N-S de 1.86 Å que se encuentra dentro del radio de Van der Waals del azufre. Las energías de deses-

tabilización del intermediario de productos nuevamente dependerá de las relaciones de las concentraciones de OH^-/S^{-2} y S_n^{-2}/S^{-2} . Energética y estructuralmente podemos ver que el estado de transición se parece mucho mas a los productos que a los reactivos, lo cual aplicando nuevamente el principio de Hammond-Lefler nos sugiere que este paso de la reacción será rápido.

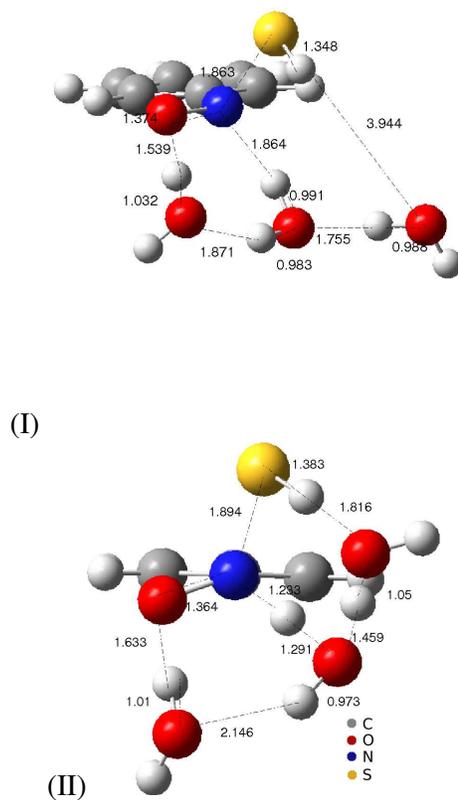
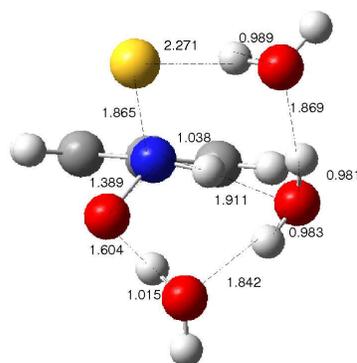


Figura 4.4: Geometrías optimizadas del segundo paso donde se muestran las distancias de enlace relevantes en Å del: (I) complejo prerreactivo, (II) estado de transición



(III)

Figura 4.5: Geometría optimizada del segundo paso donde se muestran las distancias de enlace relevantes en Å del (III) complejo de productos

4.3. Tercer paso

En el tercer paso el anión hidroxilaminato es reducido a anilina con la formación de azufre elemental y dos iones hidroxilo. Esta reacción es altamente exotérmica con una energía de estabilización de -124.93 kcal/mol. La formación del estado de transición tiene una energía libre de activación de 13.46 kcal/mol (tabla 4.3).

Tabla 4.3: Variación de la energía libre de Gibbs y la entalpía para la reducción de nitrobeneno a nitrosobenceno.

Estructura	Descripción	Energía libre (kcal/mol)	Entalpía (kcal/mol)
I	intermediario prerreactivo	0	0
II	estado de transición	13.46	12.92
III	complejo de productos	-1.97	0.62

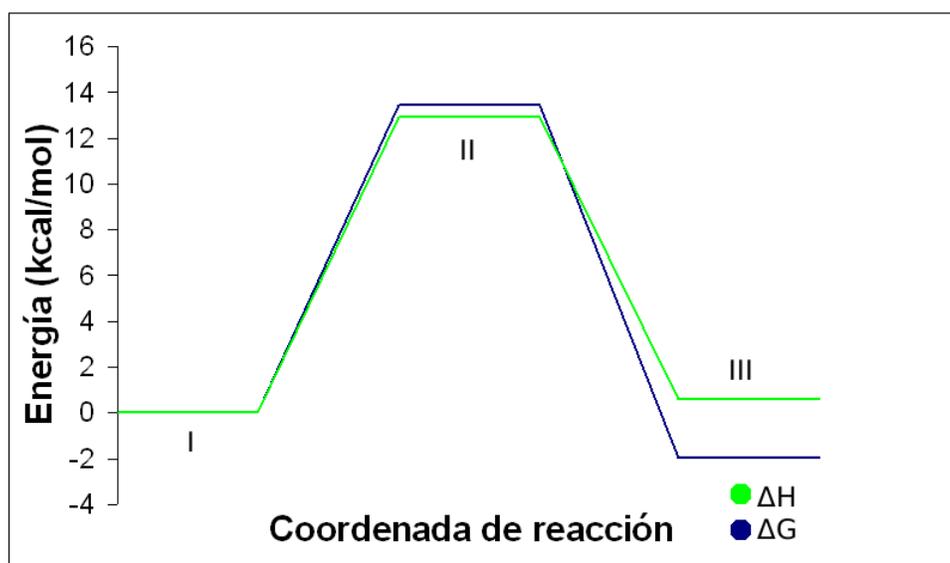


Figura 4.6: Perfil energético del tercer paso en la reducción de nitros aromáticos a anilinas usando hidrosulfuro en medio acuoso. I:intermediario prerreactivo II:estado de transición III:complejo de productos

La diferencia de la energía libre de Gibbs del complejo de productos y el de reactivos es de -1.98 kcal/mol por lo que se puede suponer que la reacción es rápida; la diferencia en entalpías es positiva y con un valor de 0.619 kcal/mol (tabla: 4.3) lo que se puede explicar con un aumento de la entropía del sistema.

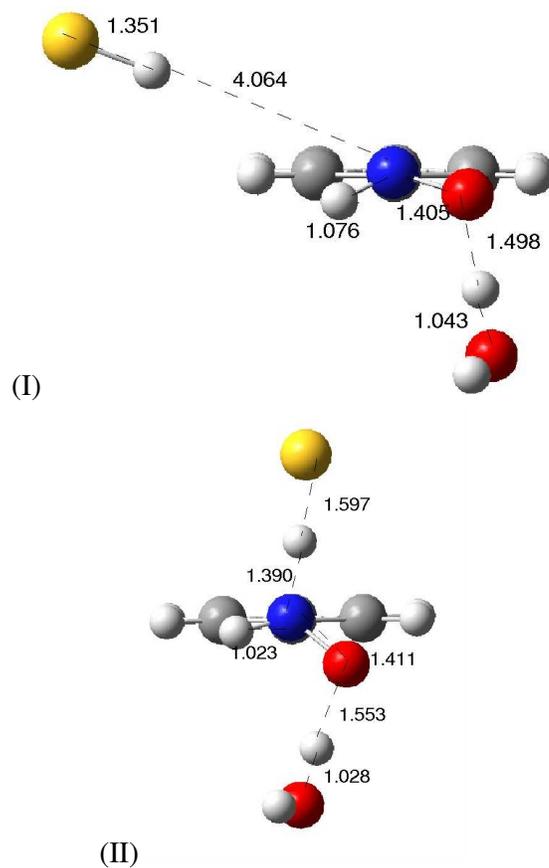


Figura 4.7: Geometrías optimizadas del tercer paso donde se muestran las distancias de enlace relevantes en (I) complejo prerreactivo, (II) estado de transición

Esto se ve compensado por las reacciones parásitas subsecuentes de formación de tiosulfito a partir de aniones OH^- y azufre elemental, las cuales como podemos ver en el complejo de productos comienzan inmediatamente después de la formación del estado de transición y favorecen el equilibrio hacia los productos. En pruebas preliminares que no mostramos, se puede observar que sin la formación del complejo de hidroxilos con azufre la reacción no puede ocurrir, y al probar el mecanismo sin carga neta en el complejo no se observa la formación de la anilina, sino la de los complejos de oxígeno con azufre. La diferencia total de energía libre para este paso es favorable, de aproximadamente -60

kcal/mol aunque los valores de la diferencia en entalpía son mucho menores, del orden de -30 kcal/mol. Esto puede explicarse por la formación de los complejos de azufre con hidroxilos, ya que, aunque se efectúa una transferencia de carga, no se puede decir que entre el azufre y los hidroxilos se forme una molécula neutra y estable, lo que estabilizaría la estructura.

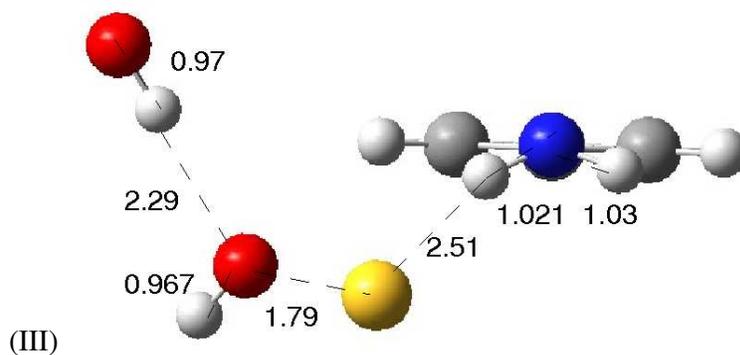


Figura 4.8: Geometría optimizada del segundo paso donde se muestran las distancias de enlace relevantes en (III) complejo de productos

Capítulo 5

Conclusiones

En este estudio se reproduce la estequiometría reportada experimentalmente comprobándose la evidencia relativa a la velocidad de los diferentes pasos. Se verifica que el primer paso es la etapa limitante de la reacción. La pérdida de un oxígeno como OH^- por el grupo nitro es el paso lento de la reacción dada la evidencia experimental y soportada por la alta energía de activación de este paso y el análisis geométrico del complejo prerreactivo y de los productos en relación al estado de transición. La energía de activación para este paso es de 41.64 kcal/mol sin tomar en cuenta correcciones de tipo alguno como el efecto de disolución en medio acuoso o de un posible túnel cuántico.

Se verifica el papel del nitrosobenceno como un intermediario en la reacción. Se puede observar la importancia de las reacciones parásitas en la disminución de la energía de separación de los productos y en el desplazamiento de los equilibrios de reacción hacia los productos, debido a las disminuciones en las concentraciones de azufre y de iones hidroxilo, que reaccionan para formar tiosulfito.

Este efecto se ve compensado por otra reacción parásita que es la formación de polisulfuros y de coronas de azufre elemental. La formación de polisulfuros acelera la velocidad de la reacción principal lo que se suma a los efectos de la formación de tiosulfitos

En el contexto de la simulación computacional, la presencia de un modelo de solvente

híbrido es indispensable para un estudio adecuado de esta reacción. El esquema de cálculo de B3LYP/6-31++G(d,p) da un nivel adecuado para una primera exploración de la superficie de potencial obteniéndose resultados coherentes con el experimento y con la química del sistema.

Perspectivas

1. Trazar el perfil de energía para bisulfuros y polisulfuros de cadena corta.
2. Estudiar la influencia de los sustituyentes en el anillo aromático y sus reacciones parásitas.
3. Estudiar el mecanismo y el perfil de energía de la reducción del azufre elemental activado a tiosulfito por iones hidroxilo en medio básico acuoso, solo y en presencia de los productos de reacción.

Bibliografía

- [1] Zinin N. Journal für Praktische Chemie 27, 149 (1842).
- [2] Hojo M., Takagi Y., Ogata Y. Journal of the American Chemical Society **82** (10), 2459 (1960).
- [3] Lunt B. J., Shannon F. G. Journal of the American Chemical Society **55** (1), 232 (1933).
- [4] Maity S.K., Prahdan N.C., Patwardhan A.V. Industrial & Engineering Chemical Research **45**, 7767 (2006).
- [5] Maity S.K., Prahdan N.C., Patwardhan A.V. Applied Catalysis A: General **301** 251 (2006).
- [6] Dauben W.G. Organic Reactions 20 John Wiley & Sons inc. 455 (1973).
- [7] Campaigne E., Budde W.M., Schaefer G.F., Organic Syntheses Collection **4** 31 (1963)
- [8] Nickson T. E. Journal of Organic Chemistry **51** 3903 (1986).
- [9] Burgess D. A., Rae I. D. Australian Journal of Chemistry **30** 927 (1977).
- [10] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi,

G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [11] H. B. Schlegel *Journal of Computational Chemistry* **3**, 214 (1982)
- [12] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *Journal of Chemical Physics* **90**, 2154 (1989).
- [13] J. Tomasi, M. Persico *Chemical Review* **94**, 2027 (1994).
- [14] R. Cammi, J. Tomasi *Journal of Computational Chemistry* **16**, 1449 (1995)
- [15] Becke A. D. *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993)
- [16] Lee C., Yang W., Parr R. G. *Physical Review B* **37**, 785 (1988)
- [17] Schimdt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., *J.Comput.Chem.*, Vol. 14 No. 5 p 1347.
- [18] Levine I. N. *Química Cuántica 5ta edición Pearson Educación S.A. Madrid (2001) pp 329-330*

- [19] Cramer C.J. Essentials of Computational Chemistry, theories and models 1 st edition John Wiley & Sons Ltd. (2002) pp 116- 119, 136-137
- [20] Leach A.R. Molecular Modelling principles and applications 1 st edition Pearson Education Ltd (1996) pp 38-41, 54-68
- [21] Jensen F. introduction to computational chemistry 1st ed john Wiley & Sons Ltd.(2003) pp 98-134.
- [22] Koch W. Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory 2nd ed. Wiley-VCH 2001 pp
- [23] Kohn W., Becke A. D., Parr R.G. Journal of Physical Chemistry **100**,12974 (1996)
- [24] Kiernan B. M., Edwards H. G. M., Scowen Ian J. Proceedings of the XIX International Conference on Raman Spectroscopy, Gold Coast Queensland Australia 2004
- [25] Brighente I. M. C., Yunes N. A. Journal of the Brazilian Chemical Society **8** 5, 549 (1997)
- [26] Ochterski J. W. Thermochemistry in Gaussian 2000 Gaussian Inc.