



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**PREDICCIÓN DE LOS ESPECTROS IR DE CINCO
COMPUESTOS DE LA SERIE LQM-300 POR LOS
MÉTODOS PM3, HF/6-31G* Y HF/6-31G****

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

RAÚL SOTO MEEZS

ASESORA: DRA. ANA MARÍA VELÁZQUEZ SÁNCHEZ

COASESOR: DR. ENRIQUE RAMÓN ÁNGELES ANGUIANO



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Predicción de los espectros IR de cinco compuestos de la serie LQM-300 por los métodos PM3, HP/6-31G* y HP/6-31G**"

que presenta el pasante: Raúl Soto Meezs
 con número de cuenta: 40301040-6 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1 de Septiembre de 2008

| | | |
|------------------|------------------------------------|--|
| PRESIDENTE | Dra. Ana María Velázquez Sánchez | |
| VOCAL | MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura | |
| SECRETARIO | Dra. María Inés Nicolás Vázquez | |
| PRIMER SUPLENTE | MC. María Olivia Noquez Córdova | |
| SEGUNDO SUPLENTE | Dra. Esther Agacino Valdes | |

A mis padres con amor,
en especial a mi mamá con mucha admiración.
A mis abuelos con cariño y agradecimiento.
A mis maestros por ser un ejemplo a seguir.
A los seres que amo.

“No estudiamos la esfera celeste y sus leyes con el fin de hallar nuevas leyes que nos permitan construir nuevas máquinas, sino que construimos constantemente nuevas máquinas para que más y más gente quede liberada del trabajo físico y pueda investigar libremente lo que sucede en el cielo”

H. Poincaré

Agradecimientos

Infinitas gracias a la Dra. Ana María Velázquez Sánchez y al Dr. Enrique Ángeles Anguiano por todo su apoyo, su consejo y su confianza. A la Dra. Inés Nicolás Vázquez, al Maestro Gilberto Amaya Ventura y a la Maestra Olivia Noguez Córdova por enriquecer mi trabajo con sus observaciones. A la Dra. Esther Agacino Valdes por haberme enseñado los fundamentos de la Química Cuántica. Al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy por resolver algunas dudas fundamentales de esta tesis.

A la Maestra Brígida Camacho Enríquez por despertar en mí el interés por la investigación científica. A la Dra. Guadalupe Pérez Caballero por su filosofía. Al Maestro Guillermo Rodríguez Romero por su paciencia y su exigencia, descanse en paz.

A todos mis maestros, tanto en la escuela como en la vida, por compartirme sus conocimientos.

A la UNAM por brindarme una carrera.

ÍNDICE

| | |
|--|------------|
| RESUMEN | vii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| HIPÓTESIS | 3 |
| PLANTEAMIENTO | 3 |
| OBJETIVOS | 4 |
| 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 5 |
| 1.1 Antecedentes de la mecánica cuántica | 5 |
| 1.2 Operadores en mecánica cuántica | 9 |
| 1.3 Los postulados fundamentales de la mecánica cuántica | 13 |
| 1.4 Átomos hidrogenoides | 14 |
| 1.5 Átomos polielectrónicos | 19 |
| 1.6 Moléculas | 27 |
| 1.6.1 Consideraciones previas | 27 |
| 1.6.2 El método de Hartree-Fock (HF) | 31 |
| 1.6.3 Funciones base | 38 |
| 1.6.4 Métodos semiempíricos y mecánica molecular | 40 |
| 1.6.5 Optimización geométrica | 44 |
| 1.6.6 Vibraciones moleculares | 46 |
| 1.6.7 Propiedades termodinámicas | 50 |
| 2. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA IR | 52 |
| 3. METODOLOGÍA | 57 |
| 3.1 Modelado molecular y cálculos | 57 |
| 3.2 Obtención de los espectros IR | 60 |

| | |
|--|-----------|
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 61 |
| 4.1 Asignación de bandas experimentales | 62 |
| 4.2 Comparación de espectros teóricos y experimentales. | 68 |
| 4.3 Otros resultados teóricos | 77 |
| 5. CONCLUSIONES | 84 |
| 6. PERSPECTIVAS | 84 |
| APÉNDICE – Tablas de vibraciones calculadas (cm⁻¹) | 86 |
| GLOSARIO | 92 |
| BIBLIOGRAFÍA | 94 |

RESUMEN

La mecánica cuántica revolucionó nuestra comprensión del universo. Desde sus inicios ha resuelto problemas fundamentales para la química, pero en las últimas décadas se ha convertido en una importante herramienta gracias a la computación, que permite la aplicación de la teoría a cada vez más problemas prácticos ahorrándonos una gran cantidad de tiempo en la realización de cálculos. Aún así los resultados obtenidos por métodos mecanocuánticos contienen muchas aproximaciones y deben ser validados por métodos experimentales para poder ser utilizados con confianza.

En esta tesis se realizan cálculos por varios métodos para cinco moléculas de una serie de compuestos, con una estructura general y diferentes sustituyentes, para encontrar cuál es el método que mejor reproduce el espectro infrarrojo de dichos compuestos; que es el parámetro experimental utilizado para validar el método teórico. También se reportan otras propiedades moleculares calculadas por dichos métodos y se comparan entre sí, por último se utilizan algunas de las propiedades reportadas obtenidas para inferir sobre las posibles reacciones químicas que podrían sufrir los compuestos estudiados.

INTRODUCCIÓN

La mecánica cuántica llegó junto con la teoría de la relatividad y el siglo XX a revolucionar el conocimiento científico que existía en esa época y todavía a un siglo de su nacimiento, estas teorías no han sido por completo incorporadas a la enseñanza en las áreas de la Química y la Física (Cruz-Garriz, et al., 2002). El descubrimiento de que las ondas se comportan como partículas y que la materia también se comporta como ondas, además de la cuantización de la energía nos ha acercado a una mejor comprensión de la estructura del universo y aún en estos días se logran nuevos descubrimientos en estas áreas tanto a nivel macroscópico como microscópico.

El algoritmo matemático que se necesita seguir para la resolución de algunos problemas de química cuántica reales es tan extenso que un ser humano no podría completarlo en una vida, por lo cual en las últimas décadas las computadoras se han convertido en una herramienta primordial a tal grado que la tercera parte del supercómputo mundial se dedica a resolver problemas mecanocuánticos acuñando el término "Química Computacional" (Cuevas y Cortés, 2003).

Para el lector gustoso de lo práctico y lo tangible, estas teorías podrían quedarse solo en eso: teorías; sin embargo tienen varias aplicaciones prácticas; por ejemplo, en la ingeniería de los procesos en los que hay que sintetizar un compuesto químico, es necesario tomar en cuenta ciertas propiedades fisicoquímicas, como lo son, la energía libre y la entalpía de formación de los productos y reactivos. Estos datos no están disponibles para compuestos nuevos, sin embargo, pueden ser estimados por métodos mecanocuánticos junto con muchas otras propiedades con precisión de

hasta ± 0.003 hartrees ó 2 KJ/mol (Cuevas y Cortés, 2003) dependiendo del nivel de teoría y el tamaño de la base que se utilice para el cálculo, de acuerdo al equipo de cómputo disponible y al uso que se le dará a la estimación. Los resultados obtenidos por medio de este tipo de cálculos necesitan ser avalados por parámetros experimentales, por esto se compara la geometría calculada de las moléculas con la obtenida por difracción de rayos X, o la comparación de los espectros IR experimentales con las energías de los modos vibracionales calculados, entre otros parámetros.

Otras aplicaciones prácticas de este tipo de cálculos, además de la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de compuestos son: el estudio de la cinética y mecanismos de reacciones químicas, el estudio de la reactividad de moléculas, tanto orgánicas como inorgánicas; también tienen aplicaciones en química farmacéutica, por ejemplo en el diseño de fármacos asistido por computadora y el estudio de la relación entre la estructura química y la actividad biológica; como es el caso de los compuestos estudiados (tiomorfolinil-metil-fenoles), que mostraron actividad antiarrítmica en modelo de rata anestesiada e hipertensa espontánea.

Con anterioridad se realizó un estudio de una muestra de este mismo conjunto de compuestos, en el que se utilizó como parámetro experimental la geometría obtenida por difracción de rayos X; en dicho estudio se probaron métodos DFT y HF con varias funciones base y el PM3. El más preciso de los métodos comparados fue el HF/6-31G (Velázquez, 2007). Por esto, en esta tesis se modelan estos compuestos con los niveles de teoría PM3, HF/6-31G* y HF/6-31G** usando como parámetro experimental el espectro infrarrojo.

HIPÓTESIS

Si los cálculos realizados describen adecuadamente a los sistemas estudiados, entonces los modos vibracionales calculados se verán representados en los espectros experimentales.

PLANTEAMIENTO

En un estudio anterior, una muestra de algunos compuestos de una serie de antiarrítmicos, cuya estructura general que se muestra en la figura I.1, donde

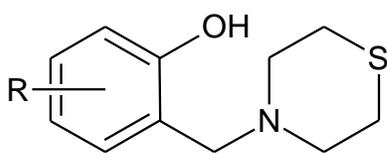


Figura I.1 Estructura general de los compuestos estudiados.

puede haber uno o varios sustituyentes R en diferentes posiciones del anillo aromático; fue modelada (Velázquez, 2007) por los métodos cuánticos HF y B3LYP con diferentes bases (se les realizó análisis conformacional, optimización geométrica, cálculo de modos vibracionales y

de propiedades termodinámicas), también se utilizó en dicho estudio el método semiempírico PM3. En dicho trabajo las geometrías calculadas fueron comparadas con las obtenidas por difracción de rayos X, la autora reporta que de los métodos utilizados, el que mejor reproduce la geometría experimental es HF/6-31G.

En la presente tesis, con éste precedente, se realiza optimización geométrica, cálculo de vibraciones y termodinámica con los métodos PM3 y HF/6-31G* y HF/6-31G** a una muestra de cinco compuestos de esta serie, y se comparan los números de onda calculados con cada método, con los espectros IR experimentales de los compuestos.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Encontrar un método de química cuántica que reproduzca mejor los espectros IR experimentales de las moléculas estudiadas para predecir las siguientes propiedades fisicoquímicas: energía total, momento dipolar, energía y forma de los orbitales frontera, mapas de potencial electrostático, entalpía y entropía a 25°C y 1 atm.

Objetivos particulares:

- Seleccionar las moléculas (derivados de tiomorfolinil–metil–fenoles) a estudiar.
- Realizar los cálculos mencionados (optimización geométrica y cálculo de modos vibracionales y termodinámica) empleando los métodos teóricos: PM3, HF/6-31G* y HF/6-31G**.
- Obtener los espectros experimentales en un espectrofotómetro IR de transformada de Fourier marca Nicolet modelo Magna 560 para compararlos con las vibraciones calculadas.
- Comparar los números de onda calculados con los experimentales para verificar con qué método las frecuencias teóricas son predichas con mayor precisión.
- Reportar las propiedades fisicoquímicas calculadas.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Antecedentes de la mecánica cuántica

En el siglo XIX se estudió el electromagnetismo y se supo que la radiación electromagnética está formada por ondas, se encontró que la luz visible forma parte de esta radiación y se clasificó el espectro electromagnético en ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X, rayos gamma y rayos cósmicos de acuerdo a su origen y longitud de onda. Durante este siglo también se descubrieron el electrón y los núcleos atómicos, lo cual confirmó la existencia del átomo que todavía no era completamente aceptada (Cruz-Garriz, et al., 2002).

En 1900, para explicar los datos experimentales sobre la radiación de los cuerpos a altas temperaturas, y en específico del ideal "cuerpo negro", Planck consideró a los átomos en la superficie de dicho cuerpo como osciladores que pueden emitir o absorber energía en forma de luz solamente en valores discretos dados por $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ (estados más o menos poblados dependiendo de la temperatura) siendo h una nueva constante fundamental conocida como constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34} Js$) cuantizando de esta forma la energía emitida en contradicción con las ideas preestablecidas de la Física que permitían valores continuos. Einstein propuso pocos años después que la luz está formada por corpúsculos, como Newton pensaba antes que él, a los que llamó **fonones**, cuya energía es $E_{fotón} = h\nu$. De esta forma logró explicar el efecto fotoeléctrico: la generación de una corriente eléctrica al hacer incidir luz UV sobre metales. Este efecto pone en manifiesto que la luz se comporta como partícula además del comportamiento ondulatorio que ya se conocía (Levine, 2001).

Después vino el modelo atómico de Bohr, en el que para evitar las deficiencias del anterior modelo de Rutherford, postula que el momento angular L de un electrón alrededor del núcleo atómico está limitado a los valores múltiplos de $\hbar \equiv h/2\pi$ y que los electrones en estos “estados estacionarios” no radian. Explicó que los electrones pueden realizar transiciones desde una órbita permitida a otra absorbiendo o emitiendo radiación de frecuencia $\nu = (E - E')/h$, donde E y E' son las energías del electrón en cada una de dichas órbitas. De esta forma pudo calcular acertadamente el espectro atómico del hidrógeno, que no se había podido explicar. De acuerdo con este modelo se llega a la siguiente expresión para los niveles de energía del átomo (Atkins y Friedman, 1997):

$$E_n = -\frac{e^4 Z^2 m_e}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

donde n es el número de órbita, $-e$ la carga del electrón, Z el número atómico, m_e es la masa del electrón y ϵ_0 es la permitividad del vacío. El radio de la primera órbita del hidrógeno según este modelo es $a_0 \cong 0.529 \text{ \AA}$, cantidad conocida como *radio de Bohr*. Aunque solo pudo describir adecuadamente átomos formados por el núcleo y un electrón, la importancia del modelo de Bohr radica en que aparece por primera vez el número cuántico n , que identifica el estado del sistema y se usa para calcular su energía. De la teoría de Bohr emerge el *principio de correspondencia*, que señala que los resultados de la Física clásica deben emerger como casos límite de los resultados mecanocuánticos, el límite debería ser alcanzado cuando los números cuánticos sean grandes.

En 1923 De Broglie sugirió que la naturaleza dual onda-partícula de la radiación debería tener su contraparte en una dualidad similar de la materia.

Él postuló que cualquier partícula en movimiento tiene asociada una longitud de onda dada por:

$$\lambda = h/p \quad (1.2)$$

donde p es el momento lineal de la partícula. Las evidencias experimentales que confirmaron la veracidad de esta relación fueron los patrones de difracción obtenidos por L. Germer y G. P. Thomson al bombardear electrones sobre un cristal de níquel y una lámina de oro respectivamente; sus resultados fueron consistentes con electrones de una longitud de onda dada por dicha relación.

El hecho de que la materia tenga comportamiento ondulatorio tiene consecuencias. Puesto que una onda no puede ser localizada en un punto, un electrón con un momento lineal definido, y por lo tanto con una longitud de onda bien definida, tampoco puede ser localizable. Esta idea llevó a Heisenberg a enunciar su principio de incertidumbre que dice que al realizar un experimento para medir la posición y el momento de una partícula necesariamente se introduce una incertidumbre:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (1.3)$$

donde Δx es la incertidumbre en la posición en el eje x y Δp_x es la incertidumbre en el momento lineal sobre el eje x . Esta es una diferencia primordial entre la mecánica clásica, en la que la especificación de trayectorias exactas es un tema central; y la mecánica cuántica, en la que esto es imposible. El principio de incertidumbre también nos introduce al concepto de orbitales como regiones en las que es más probable encontrar un electrón en lugar de que describa órbitas definidas.

Schrödinger tomó en serio la teoría ondulatoria de De Broglie así que, considerando que para una partícula en movimiento la onda asociada debe

ser estacionaria para que no interfiera consigo misma, obtiene una ecuación generalizada a partir de la ecuación de ondas sinusoidales:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x)$$

en donde $\Psi(x)$ es función tan solo de la posición. Utilizando la relación de De Broglie (ecuación 1.2) y considerando que la energía total E del cuerpo en movimiento es la suma de energía cinética T y potencial V , y por lo tanto $T = E - V = p^2/2m$ y $p^2 = 2m(E - V)$; obtuvo la llamada **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo**, unidimensional, para una partícula (Cruz-Garriz, et. al., 2002):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + V\Psi = E\Psi \quad \therefore \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + (V - E)\Psi = 0 \quad (1.4)$$

Esta es una ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden, la resolución de esta ecuación aplicada a átomos y moléculas (usándola en su forma tridimensional y para n partículas) es el tema central de la química cuántica; puesto que tiene solución exacta para muy pocos sistemas, se han desarrollado métodos para aproximarse al resultado exacto.

1.2 Operadores en mecánica cuántica

Una **variable dinámica** es cualquier propiedad de interés en el sistema estudiado y un **observable** es cualquier variable dinámica que pueda ser medida. En mecánica cuántica los observables son representados por operadores matemáticos, a diferencia de la mecánica clásica en la que se representan por funciones. Un **operador** es un símbolo de una operación que ha de aplicarse a una función, por ejemplo multiplicar por x se simboliza con el operador x , derivar con respecto a x se simboliza d/dx (En algunos textos los operadores se denotan con un sombrero, en esta tesis el sombrero se usará para simbolizar matrices). Cuando un operador actúa sobre una función el resultado es otra función. Una función f es **función propia** del operador A si se cumple que:

$$Af = af \quad (2.1)$$

donde a es una constante y se llama **valor propio**. Llamamos **espectro** de valores propios a los valores propios posibles, dicho espectro puede ser continuo y/o discreto. Un caso especial es cuando tenemos un conjunto de funciones propias **degeneradas**, que son aquellas que tienen el mismo valor propio.

Una función aceptable para describir el estado de un sistema mecanocuántico se denomina **función bien comportada** y debe cumplir con las siguientes características:

- Debe ser cuadráticamente integrable.
- Debe ser unívoca.
- Debe ser continua.
- Debe ser finita.

El producto de los operadores A y B es $ABf(x) = A[Bf(x)]$: primero actúa el operador B sobre la función $f(x)$ y al resultado le aplicamos el operador A . Los operadores obedecen la ley asociativa de la multiplicación $A(BC) = (AB)C$ pero no necesariamente la conmutativa. Se define el **conmutador** $[A, B]$ de los operadores A y B como $[A, B] = AB - BA$. Los operadores que intervienen en mecánica cuántica son lineales. A es un **operador lineal** si, y solo si cumple las siguientes propiedades:

$$A[f(x) + g(x)] = Af(x) + Ag(x) \quad A[cf(x)] = cAf(x) \quad (2.2)$$

donde $f(x)$ y $g(x)$ son funciones arbitrarias y c es una constante arbitraria, no necesariamente real.

La ecuación de Schrödinger (1.4) está compuesta por el operador energía total u **operador Hamiltoniano**, formado por la suma de los operadores energía cinética T y potencial V , que actúa sobre la **función de onda** o **función de estado** $\Psi(x)$, que representa el estado del sistema y es función propia de H , siendo la magnitud de la energía total E el valor propio correspondiente:

$$H\Psi = E\Psi \quad H = T + V(x) \quad (2.3)$$

donde $T = \frac{p_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ es el operador energía cinética, del cual podemos deducir el operador momento lineal:

$$p_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \quad \therefore \quad p_x = i\hbar \frac{d}{dx} \quad (2.4)$$

donde $i = \sqrt{-1}$.

El Hamiltoniano tridimensional para una partícula es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (2.5)$$

donde el operador $\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ es conocido como **Laplaciano**.

Una función general puede expandirse en términos de todas las funciones propias de un operador, un llamado **conjunto completo** de funciones. Si g_i son n funciones propias de un operador A con valores propios a_i , entonces una función general f se puede expresar como la **combinación lineal** de estas funciones (de la misma forma que podemos expresar cualquier vector que se encuentre en el espacio Euclidiano como una combinación lineal de los tres vectores unitarios que son base de dicho espacio):

$$f = \sum_{i=1}^n c_i g_i \quad (2.6)$$

donde c_i son coeficientes y la sumatoria es sobre un conjunto completo de funciones. Dirac inventó una notación especial, llamada de brackets, para simplificar las expresiones matemáticas que usamos en mecánica cuántica, esta notación es la siguiente (Magnasco, 2007):

| | |
|----------------------------------|----------------------------|
| Complejo conjugado de la función | $f^*(x) = \langle f $ bra |
| Función | $f(x) = f \rangle$ ket |

El producto escalar de dos funciones en la notación de Dirac es:

$$\langle f_m | f_n \rangle = \langle m | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_m^* f_n d\tau$$

donde la función f_m^* es el complejo conjugado de una función f_m , f_n es otra función, y $d\tau = dx dy dz$ es la diferencial de volumen, de esta forma el resultado es una cantidad real. El producto escalar de dos funciones es una medida de la similitud entre ellas, se denomina **integral de traslape** y comúnmente se denota S :

$$S_{mn} = \langle m | n \rangle \quad \langle m | n \rangle^* = \langle n | m \rangle \quad (2.7)$$

Cuando $S = 0$ las funciones se clasifican como **ortogonales**, al igual que dos vectores perpendiculares. La **integral de normalización** es $\langle f | f \rangle$. Si esta integral es igual a 1 se dice que la función f está **normalizada** (estrictamente, normalizada a 1). Para asegurar que una función esté normalizada se

multiplica por un factor numérico real N , llamado **factor de normalización**. Un conjunto de funciones f_n que están normalizadas y que son ortogonales entre sí cumplen la **condición de ortonormalidad**:

$$\langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.8)$$

donde δ_{nm} es la **delta de Kronecker**: si $n = m$, $\delta_{nm} = 1$, de lo contrario $\delta_{nm} = 0$.

Sea A el operador lineal que representa una magnitud física, el valor medio o valor esperado de dicha magnitud es:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

(primero se aplica el operador a la función Ψ , luego se multiplica por Ψ^* y se integra) en donde la función normalizada $\Psi(x, y, z)$ es la función de onda o de estado del sistema. Puesto que el valor medio de una magnitud física es real, se debe cumplir:

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* \quad \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle^* \quad \int \Psi^* A \Psi d\tau = \int (A \Psi)^* \Psi d\tau \quad (2.10)$$

Un operador lineal que satisface este requerimiento para cualquier función bien comportada que represente un posible estado del sistema es denominado **operador Hermítico**.

1.3 Los postulados fundamentales de la mecánica cuántica

Postulado 1: “El estado de un sistema está descrito por una función de estado o función de onda $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ donde q_1, q_2, \dots, q_n son las coordenadas espaciales de las n partículas que constituyen el sistema y t es el tiempo. Esta función debe comportarse bien.”

Postulado 2: “A todo observable físico le corresponde un operador Hermítico lineal, que se obtiene de la ecuación clásica de este sustituyendo cada coordenada x por su operador x y cada componente del momento lineal p_x por el operador $-i\hbar \partial/\partial x$.”

Postulado 3: “Los únicos valores posibles que pueden obtenerse en mediciones del observable físico cuando la función de onda es función propia del operador, son los valores propios correspondientes.”

Postulado 4: “Las funciones propias de cualquier operador Hermítico lineal que representa un observable físico forman un conjunto completo.”

Postulado 5: “Si B es cualquier operador Hermítico lineal que representa un observable físico y $\Psi(q, t)$ es la función de estado normalizada de un sistema, que no es función propia del operador B , entonces el valor promedio del observable en el instante t es $\langle B \rangle = \langle \Psi | B | \Psi \rangle$.”

Postulado 6: “La evolución temporal del estado de un sistema mecanocuántico viene dado por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

donde H es el operador Hamiltoniano del sistema.” (Levine, 2001)

1.4 Átomos hidrogenoides

Un átomo hidrogenoide está compuesto por el núcleo y sólo un electrón. Puesto que la resolución a la ecuación de Schrödinger para este sistema es larga solo se describirá el procedimiento a seguir. El electrón tiene carga $-e$, masa m_e y se localiza en (x_e, y_e, z_e) ; el núcleo tiene número atómico Z , carga Ze , masa m_N y se encuentra en las coordenadas (x_N, y_N, z_N) , la masa total del sistema es $M = m_N + m_e$; en el caso del hidrógeno $Z = 1$ y la masa del núcleo es igual a la del protón m_p . El Hamiltoniano es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + V(r) \quad (4.1)$$

donde el potencial (electrostático de atracción) depende sólo de la separación de las partículas $V(r) = -Ze/4\pi\epsilon_0 r$.

El vector que va del núcleo al electrón es $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_N$, sus componentes son $x = x_e - x_N$, $y = y_e - y_N$, $z = z_e - z_N$; Las coordenadas del centro de masa del sistema centro de masa (X, Y, Z) son:

$$X = \frac{m_N x_N + m_e x_e}{m_N + m_e} \quad Y = \frac{m_N y_N + m_e y_e}{m_N + m_e} \quad Z = \frac{m_N z_N + m_e z_e}{m_N + m_e}$$

Realizando un cambio de variables de las coordenadas de las partículas por (x, y, z) y (X, Y, Z) , el Hamiltoniano toma la forma:

$$H = H_M + H_\mu \quad H_M = \frac{p_M^2}{2M} \quad H_\mu = \frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \quad (4.2)$$

donde $\mu \equiv m_e m_N / M$ es la masa reducida del sistema. La ecuación de Schrödinger queda:

$$H\Psi = H_M\Psi + H_\mu\Psi = E_t\Psi + E_r\Psi = E\Psi$$

donde E_t es la energía traslacional del sistema, valor propio de $H_M\Psi = E_t\Psi$; E_r es la energía relativa del sistema, es valor propio de $H_\mu\Psi = E_r\Psi$, y puede ser de vibración si cambia la distancia r entre electrón y núcleo, o de rotación si cambia la dirección del vector \vec{r} ; la energía total del sistema es $E = E_t + E_r$.

Para resolver la ecuación de valores propios correspondiente a la energía relativa se expresa en coordenadas esféricas polares y la función de onda se considera como el producto de tres funciones, cada una dependiente de una de dichas coordenadas (House, 2001):

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (4.3)$$

en la resolución se llega a ecuaciones bien conocidas en matemáticas avanzadas (en un área conocida como “funciones especiales de la Física”), que son la ecuación de Legendre y la de Laguerre, al resolverlas surgen los números cuánticos $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$ y $m_l = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$.

Se denominan armónicos esféricos a las funciones producto de Θ y Φ , la parte angular de Ψ :

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi) \quad (4.4)$$

| l | m_l | $Y(\theta, \phi)$ |
|-----|---------|--|
| 0 | 0 | $(1/4\pi)^{1/2}$ |
| 1 | 0 | $(3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$ |
| | ± 1 | $\mp (3/4\pi)^{1/2} \text{sen}\theta e^{\pm i\phi}$ |
| 2 | 0 | $(5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$ |
| | ± 1 | $\mp (15/8\pi)^{1/2} \text{sen}\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$ |
| | ± 2 | $(15/32\pi)^{1/2} \text{sen}^2\theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| 3 | 0 | $(7/16\pi)^{1/2} (2 - 5\text{sen}^2\theta)\cos\theta$ |
| | ± 1 | $\mp (21/64\pi)^{1/2} (5\cos^2\theta - 1)\text{sen}\theta e^{\pm i\phi}$ |
| | ± 2 | $(105/32\pi)^{1/2} \cos\theta \text{sen}^2\theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| | ± 3 | $\mp (35/64\pi)^{1/2} \text{sen}^3\theta e^{\pm 3i\phi}$ |

Tabla 4.1 Armónicos Esféricos Normalizados (Atkins y Friedman, 1997)

Las funciones de onda hidrogenoides son los productos de las funciones radiales y los armónicos esféricos $\Psi_{nlm_l} = R_{nl}Y_{lm_l}$ y se conocen como orbitales hidrogenoides. Como los armónicos esféricos son complejos para $m_l \neq 0$, los orbitales también lo son. Las formas reales se obtienen de realizar combinaciones lineales de funciones con el mismo valor de $|m_l|$.

| n | l | $R_{nl}(r)$ |
|-----|--------|---|
| 1 | 0 (1s) | $(Z/a)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$ |
| 2 | 0 (2s) | $(Z/a)^{3/2} (2\sqrt{2})^{-1} (2-\rho)e^{-\rho/2}$ |
| | 1 (2p) | $(Z/a)^{3/2} (2\sqrt{6})^{-1} \rho e^{-\rho/2}$ |
| 3 | 0 (3s) | $(Z/a)^{3/2} (9\sqrt{3})^{-1} (6-6\rho+\rho^2)\rho e^{-\rho/2}$ |
| | 1 (3p) | $(Z/a)^{3/2} (9\sqrt{6})^{-1} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$ |
| | 2 (3d) | $(Z/a)^{3/2} (9\sqrt{30})^{-1} \rho^2 e^{-\rho/2}$ |

$$\rho = (2Z/na)r, \quad a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$$

(Para un núcleo infinitamente más pesado que electrón, $\mu = m_e$ y $a = a_0$)

Tabla 4.2 Funciones radiales hidrogenoides normalizadas (Atkins y Friedman, 1997)

Una notación alternativa muy común para los orbitales es aquella en la que los números l se sustituyen por letras:

| | | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| Letra | s | p | d | f | g | h | i | k | ... |
| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | ... |

Antes de la letra se escribe el valor del número cuántico n . Por ejemplo, la función de onda del estado fundamental del hidrógeno es Ψ_{100} , Ψ_{1s} o simplemente 1s. Sustituyendo las funciones Ψ en la ecuación de Schrödinger se llega a la siguiente expresión:

$$E_n = -\left(\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 n^2}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.5)$$

De modo que en los átomos hidrogenoides la energía depende únicamente del número cuántico principal n , y cada nivel es n^2 veces degenerado. Los niveles energéticos enlazantes tienen valor de energía negativo, el espacio entre los valores de energía se vuelve menor conforme n aumenta hasta que pasa de cero y cuando la energía es mayor a cero (estados no enlazantes) comienza a tomar valores continuos.

Los roles de los números cuánticos se explican a continuación:

1. El **número cuántico principal** n da la energía por medio de la ecuación (4.5) y limita el rango de valores para $l = 0, 1, \dots, n - 1$; también indica el número total de orbitales con el valor específico n como n^2 y da el número total de nodos radiales y angulares $n - 1$.
2. El **número cuántico de momento angular orbital** l especifica el momento angular $L = [l(l + 1)]^{1/2} \hbar$ y determina el número de orbitales para n y l dados: $2l + 1$. Existen l nodos angulares en la función de onda.

| Cantidad | Valor de u.a. en cgs o SI | Valor de propiedades atómicas (u.a) |
|-----------------|---|---|
| Masa | $m_e = 9.109534 \times 10^{-28} \text{ g}$ | $m_e = 1 \text{ u.a.}$ masa del electrón |
| Distancia | $a_0 = 0.52917706 \times 10^{-10} \text{ m} \equiv 1 \text{ bohr}$ | $a_0 = 1 \text{ bohr}$ distancia más probable de un electrón 1s al núcleo en el hidrógeno |
| Tiempo | $\tau_0 \equiv a_0 \hbar / e^2 = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$ | $\tau_0 = 1 \text{ u.a.}$ tiempo que tarda un electrón 1s en recorrer 1 bohr |
| Carga | $e = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$ | Carga del electrón = $-e$ |
| Energía | $E_h = e^2 / 4\pi\epsilon_0 a_0 = 4.359814 \times 10^{-19} \text{ J}$ $= 27.21161 \text{ eV} \equiv 1 \text{ hartree}$ | Energía de un electrón 1s en el hidrógeno $= -1/2 \text{ hartree}$ |
| Momento angular | $\hbar \equiv h / 2\pi = 1.0545887 \times 10^{-34} \text{ Js}$ | Componente z del momento angular orbital hidrogenoide = 0, 1, ... u.a. |

Tabla 4.3 Unidades Atómicas (Lowe, 1993)

3. El **número cuántico magnético** m_l nos dice la componente z del momento angular $L_z = m_l \hbar$; para valores dados de n y l especifica un orbital individual.

Para la resolución de problemas mecanocuánticos es muy común el uso de unidades atómicas, la tabla 4.3 contiene este sistema de unidades. La tabla 4.4 enlista los primeros orbitales hidrogenoides en su forma real y en unidades atómicas.

| Orbital | Fórmula |
|--|--|
| 1s | $(1/\sqrt{\pi})Z^{3/2} \exp(-Zr/2)$ |
| 2s | $(1/4\sqrt{2\pi})Z^{3/2}(2-Zr)\exp(-Zr/2)$ |
| 2p _x | $(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r \exp(-Zr/2)\text{sen}\theta \cos\phi$ |
| 2p _y | $(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r \exp(-Zr/2)\text{sen}\theta \text{sen}\phi$ |
| 2p _z | $(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r \exp(-Zr/2)\cos\theta$ |
| 3s | $(1/8\sqrt{3\pi})Z^{3/2}(27-18Zr+2Z^2r^2)\exp(-Zr/3)$ |
| 3p _x | $(\sqrt{2}/8\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\text{sen}\theta \cos\phi$ |
| 3p _y | $(\sqrt{2}/8\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\text{sen}\theta \text{sen}\phi$ |
| 3p _z | $(\sqrt{2}/8\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\cos\theta$ |
| 3d _z ($\equiv 3d_{3z^2-r^2}$) | $(1/8\sqrt{6\pi})Z^{7/2}r^2 \exp(-Zr/3)\cos\theta(3\cos^2\theta-1)$ |
| 3d _{x²-y²} | $(1/8\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2 \exp(-Zr/3)\text{sen}^2\theta \cos 2\phi$ |
| 3d _{xy} | $(1/8\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2 \exp(-Zr/3)\text{sen}^2\theta \text{sen} 2\phi$ |
| 3d _{xz} | $(1/8\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2 \exp(-Zr/3)\text{sen} 2\theta \cos\phi$ |
| 3d _{yz} | $(1/8\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2 \exp(-Zr/3)\text{sen} 2\theta \text{sen}\phi$ |

Tabla 4.4 Funciones Hidrogenoides reales en u.a. (Lowe, 1993)

1.5 Átomos polieletrónicos

Antes de abordar el problema es necesario introducir al **espín electrónico**, el momento magnético intrínseco que tienen dichas partículas, como se descubrió en el experimento de Gerlach y Stern. Como todo observable, el espín electrónico tiene un operador mecanocuántico asociado, en analogía con los operadores de momento angular orbital, se introducen los respectivos para el espín S^2 , S_x , S_y y S_z , que por definición son lineales y Hermíticos. Se postula que dichos operadores satisfacen las mismas relaciones de conmutación que los operadores de momento angular orbital, tal que:

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z & [S_y, S_z] &= i\hbar S_x & [S_x, S_z] &= i\hbar S_y \\ [S^2, S_x] &= [S^2, S_y] &= [S^2, S_z] &= 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Si definimos: $S_+ = S_x + iS_y$ y $S_- \equiv -iS_y$, y consideramos que $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ para encontrar, con algo de álgebra, los espectros de valores propios:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad \text{con} \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (5.2)$$

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{con} \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (5.3)$$

El número cuántico m_s es el espín de la partícula. Aunque matemáticamente nada lo obliga, los electrones presentan solo dos valores de espín, que son $\pm 1/2$. Con estos valores de espín, la magnitud del momento angular de espín de un electrón viene dada por $S = \sqrt{s(s+1)\hbar^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$. Los valores de m_s posibles son $\frac{\hbar}{2}$ y $-\frac{\hbar}{2}$. Las funciones propias de S_z y S^2 se denotan con α y β , tal que:

$$\begin{aligned} S_z \alpha &= \frac{\hbar}{2} \alpha & S^2 \alpha &= \frac{3\hbar^2}{4} \alpha \\ S_z \beta &= -\frac{\hbar}{2} \beta & S^2 \beta &= -\frac{3\hbar^2}{4} \beta \end{aligned}$$

Un átomo polielectrónico está constituido por un núcleo y n electrones. Para construir el Hamiltoniano se asume que el núcleo está fijo en el origen y se considera que la masa reducida $\mu \cong m_e$ (puesto que el núcleo es muchísimo más pesado que el electrón, esta es una buena aproximación). El operador Hamiltoniano (en unidades atómicas) será:

$$H(1,2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad h(i) = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \quad (5.4)$$

donde $h(i)$ es el Hamiltoniano hidrogenoide del electrón i , formado por su energía cinética y el potencial de atracción al núcleo, el segundo término del Hamiltoniano H corresponde a la energía potencial debida a las repulsiones entre cada par de electrones. Los números entre paréntesis simbolizan las coordenadas espaciales de cada electrón.

Para resolver el problema de un átomo con más de un electrón, el **modelo de electrones independientes** consiste en ignorar las repulsiones electrónicas y obtener un Hamiltoniano aproximado:

$$H_{approx} = \sum_{i=1}^n h(i) \quad (5.5)$$

Cada Hamiltoniano hidrogenoide tiene como funciones propias a los orbitales hidrogenoides. Representándolas con ϕ_k ($\phi_1 = 1s$, $\phi_2 = 2s$, $\phi_3 = 2p_x$, $\phi_4 = 2p_y$, etc.) tenemos:

$$h(i)\phi_k(i) = \varepsilon_k \phi_k(i) \quad (5.6)$$

donde ε_k es la **energía orbital** o la energía del electrón i en el orbital atómico ϕ_k , y está dada por la ecuación (4.3), en unidades atómicas es:

$$\varepsilon_k = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (5.7)$$

Puesto que $h(i)$ no tiene variables en $\phi_k(j)$ y similarmente $h(j)$ no afecta a $\phi_k(i)$, se pueden separar:

$$H_{approx} \phi_k(i)\phi_l(j) = h(i)\phi_k(i) + h(j)\phi_l(j) = \varepsilon_k \phi_k(i) + \varepsilon_l \phi_l(j) = E \phi_k(i)\phi_l(j) \quad (5.8)$$

Entonces el producto de los dos orbitales es función propia de H_{approx} y E es la suma de las energías orbitales.

En este modelo de electrones independientes la configuración electrónica del helio para este estado es $1s^2$, de modo que el superíndice nos dice cuántos electrones hay en el orbital $1s$. El estado excitado más bajo sería $1s^1 2s^1$. Como no podemos distinguir al electrón 1 del 2 puesto que son idénticos tenemos dos opciones:

$$1s(1)2s(2) = \left[\frac{8}{\pi} e^{-4r_1} \right] \left[\frac{1}{\pi} (1 - 2r_2 + r_2^2) e^{-2r_2} \right] \quad (5.9)$$

$$1s(2)2s(1) = \left[\frac{8}{\pi} e^{-4r_2} \right] \left[\frac{1}{\pi} (1 - 2r_1 + r_1^2) e^{-2r_1} \right] \quad (5.10)$$

Estas funciones difieren por el intercambio de la posición de los electrones. Para que Ψ^2 sea invariante con respecto a este intercambio, es necesario que Ψ sea ya sea **simétrica** o **antisimétrica** con respecto al intercambio. Si P es el operador permutación tal que $Pf(1,2) = f(2,1)$, entonces necesitamos una Ψ tal que $P\Psi = \pm\Psi$. Entonces $(P\Psi)^2 = (\pm\Psi)^2 = \Psi^2$. Funciones así se pueden obtener por medio de combinaciones lineales de $1s(1)2s(2)$ y $1s(2)2s(1)$:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \quad \Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \quad (5.11)$$

donde los subíndices s y a indican "simétrica" y "antisimétrica" respectivamente. La evidencia experimental muestra que para los electrones las funciones de onda deben ser antisimétricas con respecto al intercambio de partículas. Este postulado es conocido como **principio de antisimetría de Pauli**.

Slater desarrolló una forma de escribir las funciones de onda garantizando su antisimetría al intercambio de coordenadas espaciales y de espín, para esto

hay que expresarlas como determinantes. Los pasos a seguir para escribir una función de onda como un determinante de Slater son:

- Escoger la configuración a representar.
- Para n electrones construir un determinante $n \times n$ con $(n!)^{-1/2}$ como factor de normalización. Cada posición en la primera fila será ocupada por el primer espín-orbital de la configuración, la segunda fila será ocupada por el segundo espín-orbital, etc. Ahora todas las posiciones en la columna 1 corresponden al electrón 1, las de la columna 2 corresponden al electrón 2, etc.

Por ejemplo, para la configuración fundamental del litio $1s^1 2s^1$, el determinante de Slater es:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

Para el estado excitado del helio $1s^1 2s^1$ tenemos cuatro funciones posibles, una es producto de la función espacial simétrica en (5.11) con la función antisimétrica de espín:

$$\psi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (5.12)$$

y otras tres, producto de la función espacial antisimétrica en (5.11) y una de las tres posibles funciones simétricas de espín:

$$\psi_{a,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (5.13)$$

$$\psi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (5.14)$$

$$\psi_{a,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2) \quad (5.15)$$

Algo que también hay que tomar en cuenta es el hecho de que los electrones que ocupan orbitales diferentes al más interno (el de menor energía) no son afectados por toda la carga del núcleo, sino que la carga

efectiva ξ que afecta a dicho electrón, es menor que la carga nuclear Z (en unidades atómicas); efecto conocido como **apantallamiento**. Anteriormente se tabulaban constantes de apantallamiento que se restaban al número atómico para calcular la carga efectiva, actualmente se optimiza ξ por el método variacional, que se explicará más adelante. Considerando la carga efectiva, el Hamiltoniano para un electrón independiente es:

$$h(i) = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{\xi}{r_i} \quad (5.16)$$

Siguiendo con el estado excitado del helio $1s^1 2s^1$ tenemos tres funciones degeneradas (ecuaciones 5.13 a 5.15) por tener el mismo término espacial. La energía promedio para las funciones espaciales correspondientes a esta configuración electrónica es:

$$\bar{E}_3 = \frac{1}{2} \left\langle 1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2) \left| h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2) \right\rangle$$

donde el subíndice de \bar{E} indica la degeneración; r_{12} es la distancia entre los electrones 1 y 2. Al expandir esta ecuación y simplificar, se puede expresar entonces como:

$$\bar{E}_3 = E_{He+1s} + E_{He+2s} + J \pm K \quad (5.17)$$

donde E_{He+1s} y E_{He+2s} son los valores propios del Hamiltoniano hidrogenoide considerando la carga efectiva ξ , aplicado a las funciones $1s$ y $2s$ respectivamente, y:

$$J = \left\langle 1s(1)2s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(1)2s(2) \right\rangle \quad (5.18)$$

$$K = \left\langle 1s(1)2s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 2s(1)1s(2) \right\rangle \quad (5.19)$$

La integral J denota a los electrones 1 y 2 como si estuvieran en "nubes cargadas" descritas por $1s^*1s$ y $2s^*2s$ respectivamente. El operador $1/r_{12}$ da la repulsión electrostática entre estas dos nubes cargadas. Como estas dos nubes tienen carga negativa en cualquier parte, todas las interacciones son

repulsivas, y es por lo tanto necesario que esta **integral de Coulomb** J sea positiva. La integral K es llamada **integral de intercambio** por que las dos funciones producto difieren por un intercambio de electrones; el valor de K resulta positivo, aunque no tan grande como J .

El **principio variacional** establece que para un operador A que corresponde a una magnitud física, el valor propio de una función propia Ψ_i corresponde a un mínimo con respecto a pequeños ajustes que pudiera sufrir la función (Dykstra, 1991). Para una función arbitraria Ψ , cercana a la función propia, el valor esperado es:

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5.20)$$

Por lo tanto el valor esperado $\langle H \rangle = \bar{E} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ del Hamiltoniano para la función arbitraria Ψ (la barra en \bar{E} significa que es la energía promedio para esa función, que no necesariamente es propia del operador Hamiltoniano), es mayor o igual al valor propio E_0 de la verdadera función de onda del estado basal Ψ_0 (estado con el valor propio más bajo) en la ecuación de Schrödinger $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$. El **método variacional** consiste en variar una función de prueba arbitraria, que se parezca la verdadera de modo que disminuya su valor esperado hasta llegar a un mínimo, obteniendo así una función más cercana a la verdadera.

Para encontrar el valor mínimo de \bar{E} con respecto a un parámetro x que ha de variarse, se requieren dos condiciones:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial x} = 0 \quad (5.21) \quad \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial x^2} > 0 \quad (5.22)$$

La primera condición (ecuación 5.21) indica que la pendiente de la curva $\bar{E} = f(x)$ es cero para ese valor de x , lo que puede corresponder a un

máximo o un mínimo; mientras que la segunda condición (ecuación 5.22) asegura que se trate de un mínimo.

El método de **campo autoconsistente** (SCF por sus siglas en inglés) consiste en utilizar un conjunto de funciones espín-orbital de prueba para calcular el potencial de repulsión promedio sentido por cada electrón, con lo que se resuelven ecuaciones de valores propios (5.6) de las que se obtienen nuevas funciones espín-orbital; el proceso se repite hasta que se ha alcanzado la autoconsistencia (el que los campos no cambien y las funciones propias obtenidas sean las mismas que las usadas para calcular el potencial). (Szabo y Ostlund, 1988) Como un electrón "ve" a otro como una distribución y no como una partícula, no se toma en cuenta la correlación electrónica, que es la repulsión instantánea entre los electrones (Dykstra, 1988).

Al realizar cálculos de campo autoconsistente para átomos polielectrónicos resulta que las energías orbitales para las funciones $2s$ y $2p$ no son iguales, similarmente $3s$, $3p$ y $3d$ no son degeneradas; los orbitales que solo difieren en el número cuántico m_l permanecen degenerados. La tendencia de aumento en la energía orbital con el número cuántico l lleva al siguiente orden (**principio de aufbau**):

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 5d \ 4f \ 6p \ 7s \ 6d \ 5f \ \dots$$

Al llegar a $n \geq 3$, las diferencias energéticas entre estados con diferentes valores de l y valores iguales de n se vuelven comparables con las diferencias entre niveles de diferente n . En algunos átomos el nivel $4s$ casi alcanza a $3d$.

Hund determinó las siguientes reglas en base a observaciones empíricas y cálculos de espectros atómicos:

- *“De los estados posibles para una configuración electrónica dada, el de menor energía es el que tiene la mayor multiplicidad.”* Se ha encontrado una relación entre la multiplicidad (número de líneas espectrales agrupadas) y el espín total $\mathbf{s} = \sum_{i=1}^n m_{s,i}$, suma de los momentos angulares de espín de cada electrón:

$$2\mathbf{s} + 1 \qquad (5.21)$$

- *“De dos o más estados con la misma multiplicidad, el de menor energía es el que tiene mayor valor de momento angular orbital.”*

1.6 Moléculas

Un objetivo primordial de la mecánica cuántica molecular es la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista para calcular la estructura electrónica de átomos y moléculas. Hay varias formas para abordar la resolución de esta ecuación. En los cálculos ***ab initio***¹, se escoge un modelo para la función de onda electrónica y la ecuación de Schrödinger se resuelve usando un Hamiltoniano que depende del método que se utiliza (HF, MP2, etc.); como datos únicamente se ocupan constantes fundamentales y números atómicos de los núcleos y sus coordenadas (aunque estas últimas se vuelven a calcular en el proceso cuando se optimiza la geometría molecular). Para moléculas grandes los cálculos *ab initio* son computacionalmente muy costosos y se han desarrollado métodos semiempíricos para poder tratar un mayor número de especies. De los cálculos *ab initio*, en esta tesis solo se aborda el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock ya que con anterioridad se encontró que este nivel de teoría describe mejor la geometría experimental de estos compuestos obtenida de rayos X (Velazquez, 2007). Los **cálculos semiempíricos** utilizan Hamiltonianos simplificados y parámetros ajustables obtenidos de datos experimentales. En ambos casos es un reto computar energías que se aproximen mucho al valor exacto.

1.6.1 Consideraciones previas

- La aproximación de Born-Oppenheimer

Se refiere a considerar por separado el movimiento lento de los núcleos con respecto al de los electrones que es mucho más rápido debido a la gran

¹ El término *ab initio* viene del latín "desde el principio"

diferencia de masa entre los núcleos y los electrones; de este modo al hacer el cálculo para los electrones, los núcleos se consideran fijos. Esta aproximación es muy confiable para moléculas en su estado fundamental pero lo es menos para sus estados excitados.

El Hamiltoniano no relativista completo para cualquier molécula es:

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (6.1)$$

donde T_N es la energía cinética nuclear, T_e es la energía cinética electrónica, V_{eN} el potencial de atracción electrón-núcleo, V_{ee} el potencial repulsivo electrón-electrón, y V_{NN} el potencial repulsivo núcleo-núcleo; las expresiones explícitas para estos operadores son:

$$T_N = \sum_{\alpha}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \quad T_e = \sum_i^n \frac{p_i^2}{2} \quad V_{eN} = - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}$$

$$V_{ee} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad V_{NN} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta<\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

donde los índices α y β se refieren a núcleos, N es el número total de núcleos, los índices i y j se refieren a electrones y n es el número total de electrones.

Una buena aproximación es expresar la función de onda molecular $\Psi(r, R)$, donde r simboliza las coordenadas de los electrones y R las de los núcleos; como el producto de una función χ que describe el movimiento nuclear y otra ψ que describe el movimiento electrónico y que depende paramétricamente de la posición de los núcleos:

$$\Psi(r, R) = \psi(r; R)\chi(R) \quad (6.2)$$

La ecuación de Schrödinger electrónica es:

$$(T_e + V_{eN} + V_{ee})\psi = E_e(R)\psi \quad (6.3)$$

Aplicando el operador (6.1) a la función de onda (6.2) y sustituyendo (6.3) en la ecuación resultante se obtiene:

$$(T_N + V_{NN} + E_e)\psi\chi = E\psi\chi \quad (6.4)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en despreciar la dependencia de R en ψ , de modo que $(T_N + V_{NN} + E_e)\psi\chi = \psi(T_N + V_{NN} + E_e)\chi$, por lo que se puede cancelar ψ de ambos lados de (6.4) para obtener:

$$(T_N + V)\chi = E\chi \quad (6.5)$$

donde

$$V = V_{NN} + E_e \quad (6.6)$$

La ecuación (6.5) es la ecuación de Schrödinger para la función de onda χ de los núcleos, su valor propio es la energía total de la molécula en la aproximación de Born-Oppenheimer.

- Teoría de orbitales moleculares

De acuerdo con esta teoría del enlace químico, al formarse éste, los orbitales de los átomos que participan en él se mezclan formando nuevos orbitales; el número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos originarios. Matemáticamente logramos esto por medio de una combinación lineal de orbitales atómicos. Los orbitales atómicos usados en esta expansión se denominan "conjunto de base" para el cálculo. Los valores adecuados para los coeficientes se obtienen aplicando el método variacional.

Resolviendo para la molécula H_2^+ , de los dos orbitales formados, el de menor energía tiene la forma $1\sigma = \phi_A + \phi_B$, donde ϕ_A y ϕ_B son los orbitales $1s$ de cada uno de los dos átomos de hidrógeno; se denomina orbital enlazante; y el siguiente es $1\sigma^* = \phi_A - \phi_B$, llamado orbital antienlazante. La figura 6.1 muestra la forma que adquieren y también su paridad: en azul se muestra la

región donde la función adquiere valores positivos y en rojo donde toma valores negativos. Los orbitales moleculares que son indistinguibles ante la inversión (como el 1σ) tienen una simetría *gerade*

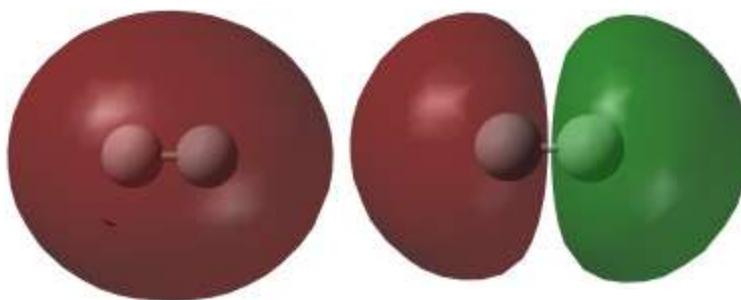


Figura 6.1 Orbitales moleculares para H_2^+ :
izq. Enlazante y der. Antienlazante.

(par en alemán) y se denotan por el subíndice *g*; los que al invertirlos se convierten en su negativo (como el $1\sigma^*$) son *ungerade* (impar en alemán) y se denotan por el subíndice *u*, por tanto estos orbitales moleculares son $1\sigma_g$ y $1\sigma_u^*$ respectivamente.

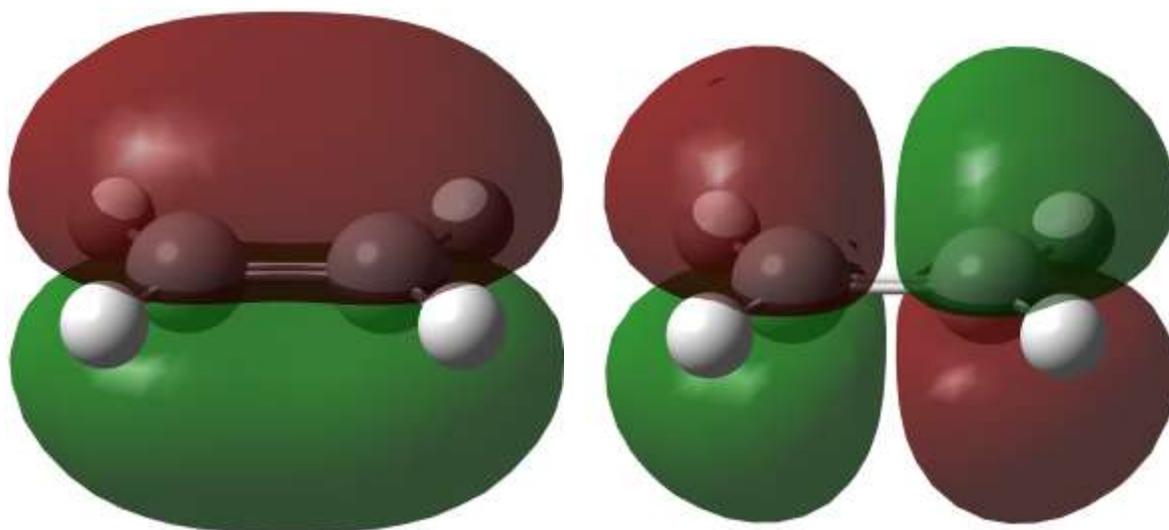


Fig 6.2 Orbitales moleculares π para el etileno. Izq enlazante (π) Der. Antienlazante (π^*)

La forma del orbital enlazante mantiene a los núcleos cercanos a pesar de la fuerza repulsiva debida a que ambos tienen carga positiva; hay un plano nodal perpendicular al eje entre los núcleos en el orbital antienlazante, en dicho plano la probabilidad de encontrar a los electrones que ocupen el orbital es mínima, por lo que los orbitales antienlazantes no ayudan a

mantener los núcleos cercanos. La diferencia energética entre cada uno de estos orbitales moleculares y el orbital 1s no es igual, es ligeramente mayor para el antienlazante, por lo tanto es ligeramente más antienlazante que el 1σ es enlazante. De forma similar a los orbitales atómicos, los orbitales moleculares se nombran de acuerdo a su forma, los orbitales de enlace σ se parecen a los s en que no tienen nodos, los orbitales de enlace π tienen un plano nodal que pasa por los núcleos de los átomos que están enlazados, los orbitales enlazantes δ tienen dos planos nodales que pasan por los núcleos. Los respectivos orbitales antienlazantes σ*, π*, δ* tienen planos nodales entre los núcleos que forman el enlace.

1.6.2 El método de Hartree-Fock (HF)

La ecuación de Hartree-Fock es una ecuación de valores propios de la forma:

$$f(i)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (6.5)$$

donde $\psi(r_i)$ es la función espín-orbital que describe al electrón i , ε_i es la energía de dicho electrón, $f(i)$ es un Hamiltoniano efectivo para el electrón i llamado **operador de Fock**, y tiene la forma:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + v^{HF}(i) \quad (6.6)$$

donde $v^{HF}(i)$ es el *potencial promedio* experimentado por el electrón i debido a la presencia de los otros electrones. "La esencia de la aproximación de Hartree-Fock es remplazar el problema de muchos electrones por muchos problemas de un electrón, en los que la repulsión interelectrónica es tratada como un promedio." (Szabo y Ostlund, 1989)

Aplicando el método variacional se pueden obtener las funciones espín-orbital monoeléctricas ψ_i que minimicen el valor de la energía electrónica

molecular. La ecuación con la que se obtienen dichas funciones es la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock:

$$h(1)\psi_i(1) + \sum_{i \neq j} J_j(1)\psi_i(1) - \sum_{i \neq j} K_j(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i \quad (6.7)$$

donde la energía del orbital i es ε_i , $h(1)$ es el *Hamiltoniano de core* para el electrón 1,

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (6.8)$$

$J_j(1)$ es el operador de Coulomb,

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2)r_{12}^{-1}\psi_j(2) dr_2 \quad (6.9)$$

que representa el potencial local promedio en r_1 debido a un electrón en ψ_j ;

K_j es el operador de intercambio, que se define por su efecto en una función espín-orbital:

$$K_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2)r_{12}^{-1}\psi_i(2) dr_2 \right] \psi_j(1) \quad (6.10)$$

Si comparamos (6.10) con el resultado de operar $J_j(1)$ sobre la función ψ_i

$$J_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2)r_{12}^{-1}\psi_j(2) dr_2 \right] \psi_i(1) \quad (6.11)$$

observamos que el operar $K_j(1)$ sobre la función $\psi_i(1)$ implica un intercambio de los electrones 1 y 2 a la derecha de r_{12}^{-1} en (6.10) relativo a (6.11). Para un electrón en ψ_i los valores esperados son:

$$\langle \psi_i(1) | J_j(1) | \psi_i(1) \rangle = \int \psi_i^*(1)\psi_i(1)r_{12}^{-1}\psi_j^*(1)\psi_j(1) dr_2 dr_1 = (ii|jj) \quad (6.12)$$

$$\langle \psi_i(1) | K_j(1) | \psi_i(1) \rangle = \int \psi_i^*(1)\psi_j(1)r_{12}^{-1}\psi_i^*(1)\psi_j(1) dr_2 dr_1 = (ij|ji) \quad (6.13)$$

De esta forma no se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica exacta $H\Phi_0 = E_0\Phi_0$, pero se aproxima $\Psi_0 = \prod_i^n \psi_i$ (el producto de las funciones espín-orbital moleculares obtenidas) a Φ_0 (la función electrónica molecular exacta para el estado basal), esta función Ψ_0 que encontramos es propia del Hamiltoniano de Hartree-Fock:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n f(i) \quad (6.14)$$

Si una especie química tiene todos sus electrones apareados podemos asumir que dos funciones espín-orbital que tienen la misma parte espacial y solo difieran en el espín, tienen el mismo valor propio, de modo que solo necesitamos calcular la mitad de los orbitales. El operador de Fock de capa cerrada entonces toma la forma:

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (6.15)$$

lo que refleja que solo hay interacciones de intercambio entre electrones con espín igual (la mitad de los términos de intercambio desaparece debido a la ortogonalidad de las funciones de espín). La ecuación de Hartree-Fock de capa cerrada es:

$$f(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (6.16)$$

donde las funciones ψ_i son únicamente espaciales. Aplicar el método de Hartree-Fock utilizando esta simplificación para sistemas con todos sus electrones apareados se conoce como **método de Hartree-Fock restringido** (RHF por sus siglas en inglés).

Roothan propuso introducir un conjunto de funciones base espaciales conocidas, entonces la ecuación diferencial se convierte en un sistema de ecuaciones algebraicas que se resuelven por métodos matriciales. Llamamos a las K funciones de base ϕ_ν , tal que $\nu = 1, 2, \dots, K$ y expresamos los orbitales moleculares todavía desconocidos como una combinación lineal

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K c_\nu \phi_\nu \quad (6.17)$$

de esta base, $i = 1, 2, \dots, K$ (por que el número de orbitales moleculares es igual al de orbitales atómicos originarios). Si la base fuera completa ($K = \infty$) esta sería una expansión exacta (un átomo o molécula tiene una infinidad de orbitales desocupados), sin embargo en cálculos computacionales solo podemos usar bases finitas, lo que introduce un error. Al sustituir (6.17) en (6.16) se obtiene:

$$f(1) \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v(1) \quad (6.18)$$

Al multiplicar (6.18) por ϕ_μ^* a la izquierda ($\phi_\nu = \phi_\mu$ cuando $\nu = \mu$) e integrar se obtiene:

$$\sum_v c_{vi} \langle \phi_\mu | f | \phi_\nu \rangle = \varepsilon_i \sum_v c_{vi} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (6.19)$$

Se definen las siguientes matrices: la matriz de traslape \hat{S} con elementos:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (6.20)$$

y la matriz de Fock \hat{F} con elementos:

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | f | \phi_\nu \rangle \quad (6.21)$$

de este modo la ecuación (6.19) queda $\sum_v F_{\mu\nu} c_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu\nu} c_{vi}$, $i = 1, 2, \dots, K$. Estas K ecuaciones (una para cada orbital molecular) se conocen como las **ecuaciones de Roothan**, que se pueden escribir de forma compacta como:

$$\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\varepsilon} \quad (6.22)$$

donde \hat{C} es una matriz $K \times K$ con elementos c_{vi} y $\hat{\varepsilon}$ es una matriz diagonal de las mismas dimensiones cuyos elementos en la diagonal son ε_i :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

Necesitamos expresiones explícitas para los elementos de la matriz de Fock, para encontrarlas es útil el concepto de la matriz de densidad. En una molécula con capa cerrada descrita por una función de onda espacial representada por un determinante simple, con cada orbital molecular ocupado por dos electrones, la densidad de carga total es:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{n/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (6.24)$$

tal que $\rho(r)dr$ es la probabilidad de encontrar un electrón entre r y dr . La integral de esta densidad de carga es el número total de electrones:

$$\int \rho(r)dr = 2 \sum_i^{n/2} \int |\psi_i(r)|^2 dr = 2 \sum_i^{n/2} 1 = n \quad (6.25)$$

Si ahora sustituimos la expansión (6.17) en la expresión (6.24) para la densidad de carga, obtenemos:

$$\begin{aligned}\rho(r) &= 2 \sum_i^{n/2} \psi_i^* \psi_i = 2 \sum_i^{n/2} (\sum_\nu c_{\nu i}^* \phi_\nu^* \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu) = \sum_{\mu\nu} (2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^*) \\ \rho(r) &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu \phi_\nu^*\end{aligned}\quad (6.26)$$

donde se ha definido la **matriz densidad** \hat{P} mediante sus elementos:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (6.27)$$

La matriz de Fock es la representación matricial del operador de Fock (6.15) en la base ϕ_μ :

$$\begin{aligned}F_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu(1) | f(1) | \phi_\nu(1) \rangle = \langle \phi_\mu(1) | h(1) | \phi_\nu(1) \rangle + \sum_i^{n/2} \langle \phi_\mu(1) | 2J_i(1) - K_i(1) | \phi_\nu(1) \rangle \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_i^{n/2} 2(\mu\nu|ii) - (\mu i|iv)\end{aligned}\quad (6.28)$$

donde la matriz Hamiltoniana de core se define:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \phi_\mu(1) | h(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (6.29)$$

Dada una base, las integrales que necesitan ser evaluadas para formar la matriz Hamiltoniana de core solo necesitan ser evaluados una vez, puesto que pertenecen constantes todo el cálculo. Ahora se introduce la expansión de los orbitales moleculares (6.17) en los términos en (6.28) de dos electrones:

$$\begin{aligned}F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_i^{n/2} \sum_{\lambda\sigma} c_{\lambda i} c_{\sigma i}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}\end{aligned}\quad (6.30)$$

donde $G_{\mu\nu}$ es la parte de dos electrones de la matriz de Fock (μ y ν corresponden a las funciones del electrón 1, λ y σ corresponden a las funciones del electrón 2, que son las mismas porque trata de la misma base). Esta expresión contiene una parte de un electrón que es constante y otra parte de dos electrones. La gran cantidad de las integrales de dos electrones hace que su evaluación y manipulación sea la mayor dificultad en un cálculo de Hartree-Fock.

Las funciones de base que suelen usarse en cálculos moleculares no son ortogonales, aunque sí normales. Si tenemos un conjunto de funciones ϕ_μ que no son ortogonales, tal que $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = S_{\mu\nu}$, es posible encontrar una matriz de transformación \hat{X} , tal que un conjunto de funciones transformadas dadas por:

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad (6.31)$$

forman un grupo ortonormal: $\langle \phi'_\mu | \phi'_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$. Entonces:

$$\begin{aligned} \langle \phi'_\mu | \phi'_\nu \rangle &= \langle \sum_\lambda X_{\lambda\mu} \phi_\lambda | \sum_\sigma X_{\sigma\nu} \phi_\sigma \rangle = \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* \langle \phi_\lambda | \phi_\sigma \rangle X_{\sigma\nu} \\ \langle \phi'_\mu | \phi'_\nu \rangle &= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (6.32)$$

que se puede escribir de forma matricial:

$$\hat{X}^\dagger \hat{S} \hat{X} = \hat{1} \quad (6.33)$$

Puesto que \hat{S} es Hermítica puede ser diagonalizada por una matriz unitaria \hat{U} :

$$\hat{U}^\dagger \hat{S} \hat{U} = \hat{s} \quad (6.34)$$

donde \hat{s} es la matriz diagonal de los valores propios de \hat{S} .

Hay dos formas comunes de ortogonalizar la base: la ortogonalización simétrica y la canónica. La primera utiliza la matriz $S^{-1/2}$ como matriz de transformación X , para obtenerla primero se diagonaliza \hat{S} para obtener \hat{s} , entonces se toma el inverso de la raíz cuadrada de cada elemento para formar $\hat{s}^{-1/2}$ y entonces se “desdiagonaliza” la matriz con la transformación:

$$\hat{U} \hat{s}^{-1/2} \hat{U}^\dagger = \hat{S}^{-1/2} \quad (6.35)$$

Si \hat{S} es Hermítica entonces $\hat{S}^{-1/2}$ también, entonces:

$$\hat{S}^{-1/2} \hat{S} \hat{S}^{-1/2} = \hat{S}^{-1/2} \hat{S}^{1/2} = \hat{S}^0 = \hat{1} \quad (6.36)$$

La ortogonalización canónica usa como matriz de transformación:

$$\hat{X} = \hat{U} \hat{s}^{-1/2} \quad (6.37)$$

que se obtiene dividiendo las columnas de la matriz unitaria \hat{U} entre la raíz cuadrada del valor propio correspondiente: $X_{ij} = U_{ij} / s_j^{1/2}$. Sustituyendo en

(6.33) se obtiene:

$$\hat{X}^\dagger \hat{S} \hat{X} = (\hat{U} \hat{s}^{-1/2})^\dagger \hat{S} (\hat{U} \hat{s}^{-1/2}) = \hat{s}^{-1/2} \hat{U}^\dagger \hat{S} \hat{U} \hat{s}^{-1/2} = \hat{s}^{-1/2} \hat{s} \hat{s}^{-1/2} = \hat{1} \quad (6.38)$$

Al ortogonalizar la base se elimina la matriz de traslape \hat{S} de las ecuaciones de Roothan, que se pueden resolver diagonalizando la matriz de Fock. Esto significaría calcular todas las integrales con los nuevos orbitales, pero como eso lleva mucho tiempo, se define una nueva integral de coeficientes:

$$\hat{C}' = \hat{X}^{-1} \hat{C} \quad \hat{C} = \hat{X} \hat{C}' \quad (6.39)$$

Sustituyendo en (6.22) se obtiene $\hat{F} \hat{X} \hat{C}' = \hat{S} \hat{X} \hat{C}' \hat{\epsilon}$, multiplicando por \hat{X}^{-1} a la izquierda se obtiene:

$$\hat{F}' \hat{C}' = \hat{C}' \hat{\epsilon} \quad (6.40)$$

donde se define:

$$\hat{F}' = \hat{X}^\dagger \hat{F} \hat{X} \quad (6.41)$$

Estas (6.40) son las ecuaciones de Roothan transformadas, que se pueden resolver para \hat{C}' diagonalizando a \hat{F}' . Una vez resueltas se pueden utilizar (6.39), (6.40) y (6.41) para resolver las ecuaciones de Roothan $\hat{F} \hat{C} = \hat{S} \hat{C} \hat{\epsilon}$.

En resumen, el proceso de campo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothan es el siguiente:

1. Especificar una molécula (un conjunto de coordenadas nucleares, números atómicos y número de electrones) y una base.
2. Calcular todas las integrales moleculares requeridas, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$ y $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
3. Diagonalizar la matriz de traslape y obtener la matriz transformación \hat{X} .
4. Suponer la matriz densidad \hat{P} .
5. Calcular la matriz \hat{G} con la matriz densidad y $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
6. Obtener la matriz de Fock.
7. Transformar la matriz de Fock $\hat{F}' = \hat{X}^\dagger \hat{F} \hat{X}$.
8. Diagonalizar \hat{F}' para obtener \hat{C}' y $\hat{\epsilon}$.

9. Calcular $\hat{C} = \hat{X}\hat{C}'$.
10. Obtener una nueva matriz densidad \hat{P} a partir de \hat{C} .
11. Determinar si se ha llegado a la convergencia: si la matriz obtenida en el paso 10 es la que se tenía en el paso 4. Si no es así se utiliza la matriz densidad calculada como suposición en el paso 4 para repetir desde ahí el proceso.
12. Cuando se llega a la convergencia, se usa la solución resultante, representada por \hat{C} , \hat{P} , \hat{F} , etc., para calcular los valores esperados de energía y otras cantidades de interés.

1.6.3 Funciones base

Los **orbitales tipo Slater** o STOs por sus siglas en ingles (Slater type orbital) fueron introducidos hace tiempo (1930). Slater demostró que para muchos propósitos solo el término de mayor potencia de r en las funciones radiales hidrogenoides $R_{nl}(r)$ importa para cálculos prácticos; eliminando los demás términos la dependencia en l de la función radial desaparece. Zener propuso considerar la carga efectiva que sienten los electrones reemplazando el número atómico Z , por $Z-s$, donde s es una constante de apantallamiento, actualmente se determina la carga efectiva por método variacional. Los orbitales atómicos resultantes son más difusos que los orbitales hidrogenoides, a diferencia de estos no tienen nodos radiales y su amplitud en el núcleo es cero. Los STOs con mismo número cuántico l pero diferente n no son ortogonales. La expresión general del STO en su forma real es:

$$\chi_{nlm} = |nlm\rangle = R_n(r)Y_{lm}^{c,s}(\theta, \phi) \quad (6.42)$$

donde $R_n(r)$ y $Y_{lm}^{c,s}(\theta, \phi)$ son las partes radial y angular normalizadas; definiendo $c = Z/n$, tenemos:

$$R_n(r) = N_n r^{n-1} e^{-cr} \quad Y_{lm}^{c,s}(\theta, \phi) = N_\Omega P_l^{|m|}$$

donde P_l^m son los polinomios asociados de Legendre y los factores de normalización son:

$$N_n = \sqrt{\frac{(2c)^{2n+1}}{(2n)!}} \quad N_\Omega = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi(1+\delta_{0m})} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

Los **orbitales Gaussianos** (GTO) son muy usados actualmente en cálculos atómicos y moleculares, fueron introducidos originalmente por Boys en 1950. Los Gaussianos cartesianos tienen la forma:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|r_1 - r_c|^2} \quad (6.43)$$

donde (x_c, y_c, z_c) son las coordenadas cartesianas del centro de la función Gaussiana en r_c ; (x_1, y_1, z_1) son las coordenadas cartesianas de un electrón en r_1 ; i, j y k son números enteros no negativos; y α es un exponente positivo. Cuando $i = j = k = 0$, la función es un *GTO tipo s*; si $i + j + k = 1$, es un *GTO tipo p*; si $i + j + k = 2$ es un *GTO tipo d*, etc.

La ventaja central de estos orbitales es que el producto de dos GTOs con diferentes centros es una función Gaussiana con centro en medio de los centros de las funciones originales, sin embargo también tienen sus desventajas. Un orbital hidrogenoide 1s tiene un máximo agudo en el núcleo, un STO $n = 1$ también, pero un GTO no y por lo tanto se requiere usar un conjunto de funciones base mayor para obtener una precisión comparable con la de los STOs. Por esto es común agrupar varios GTOs para formar **funciones Gaussianas contraídas**. En particular, cada Gaussiana contraída χ , es una combinación lineal de **funciones Gaussianas primitivas** g , centradas en el mismo núcleo $\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i$ donde los coeficientes de contracción d_{ji} y los parámetros que caracterizan g_i son mantenidos constantes durante el cálculo. Los orbitales espaciales entonces son expandidos en términos de las Gaussianas contraídas.

En el conjunto base **3-21G** se usa una Gaussiana contraída compuesta de tres primitivas para cada orbital atómico interno y cada orbital de la capa de valencia es representado por dos funciones: una contraída de dos primitivas y una primitiva simple. Las primitivas primero se optimizan con un SCF atómico y luego se usan los conjuntos contraídos en cálculos moleculares. En la base **6-31G**, se ocupa una contraída de seis primitivas para los orbitales internos y para los de valencia ocupa una contraída de tres primitivas y una primitiva simple. El conjunto base **6-31G*** añade funciones de polarización en forma de seis funciones tipo *d* a los átomos diferentes de H en la base 6-31G. Otro asterisco: **6-31G**** indica la adición de tres funciones de polarización tipo *p*, además de las tipo *d*, a la base 6-31G para átomos diferentes de H (Atkins y Friedman, 1997). Al realizar un cálculo, para identificar de forma abreviada el método y base utilizados se escribe el acrónimo del método seguido de una diagonal y luego el acrónimo del conjunto base de funciones utilizado, por ejemplo HF/6-31G*.

1.6.4 Métodos semiempíricos y mecánica molecular

Aún con los incrementos en la velocidad de las computadoras y en la memoria, además de el desarrollo de algoritmos eficientes, los métodos *ab initio* no son aplicables a moléculas demasiado grandes. Los métodos semiempíricos, en cambio, son suficientemente rápidos para ser aplicados a grandes moléculas. Los métodos *ab initio* representan una opción teóricamente más pura y una de las limitaciones de la precisión de los métodos semiempíricos, además de las aproximaciones inherentes a estos, es la precisión de los datos experimentales usados para obtener los parámetros.

- Métodos semiempíricos: desprecio del traslape diferencial

Consideremos una molécula de capa cerrada con n_v electrones de valencia. El Hamiltoniano para los electrones de valencia es:

$$H_v = \sum_{i=1}^{n_v} h_i^v + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.44)$$

donde h_i^v es el Hamiltoniano de core para el electrón de valencia i , dado por:

$$h_i^v = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{v,eff} \quad (6.45)$$

y $V_i^{v,eff}$ es la energía potencial efectiva para el electrón de valencia i , resultado del campo potencial de los núcleos y los electrones de las capas internas. Escribimos la función de onda de los electrones de valencia en forma de un determinante de Slater: $\psi_v = (n_v!)^{-1/2} \det|\phi_a^v(1)\phi_b^v(2) \dots \phi_z^v(n_v)|$. Las funciones espín-orbital se obtienen por el método de variaciones y satisfacen la ecuación de valores propios $f_a^v \phi_a^v(1) = \varepsilon_a^v \phi_a^v(1)$, donde ε_a^v es la energía orbital del espín-orbital ϕ_a^v , y donde $f_i^v = h_i^v + \sum_u [J_u(1) - K_u(1)]$. Los operadores de Coulomb J_u e intercambio K_u son los definidos en las ecuaciones 6.9 y 6.10. Procediendo de modo similar al método de Hartree-Fock llegamos a:

$$F_{ij}^v = h_{ij}^v + \sum_{l,m} P_{lm} \left[(ij|lm) - \frac{1}{2} (im|lj) \right] \quad (6.46)$$

La aproximación más primitiva es despreciar por completo el traslape diferencial, aproximación conocida como **desprecio completo del traslape diferencial** (CNDO por sus siglas en ingles: complete neglect of differential overlap) (Levine, 2001). Escribimos:

$$(ij|lm) = \delta_{ij} \delta_{lm} (ii|ll) \quad (6.47)$$

La integral de dos electrones se considera cero aún cuando diferentes orbitales atómicos ϕ_i y ϕ_j pertenezcan al mismo átomo. Las integrales

sobrevivientes se toman como parámetros, con valores que se ajustan hasta que el resultado del cálculo CNDO se parece al de uno de HF con una base mínima.

En el nivel de aproximación de **desprecio intermedio del traslape diferencial** (INDO) se retienen las integrales de intercambio ($ij|ij$), para las que los orbitales ϕ_i y ϕ_j pertenecen al mismo átomo. Estas integrales de intercambio en un centro resultan importantes para entender el desdoblamiento entre estados electrónicos que vienen de la misma configuración electrónica, por lo que INDO da resultados bastante mejorados que CNDO cuando nos interesan los términos espectroscópicos. Como en CNDO, en INDO se escogen parámetros para dar resultados tan parecidos como sea posible a un HF con base mínima. Por esto, aunque los cálculos CNDO e INDO dan geometrías de equilibrio razonables al compararlas con las experimentales, dan resultados pobres cuando se comparan cantidades experimentales como entalpías estándares de formación.

Una aproximación mucho menos severa que INDO es el **desprecio de traslape diferencial diatómico** (NDDO por neglect of diatomic differential overlap), propuesto por Pople en los 1960s; en este método solo el traslape diferencial diatómico es despreciado, es decir $\phi_i^*(1)\phi_j(1)$ se desprecia solo cuando las funciones de base pertenecen a átomos diferentes, reteniendo todas las integrales de dos electrones en un centro que involucran traslape diferencial y no solo las integrales de intercambio en un centro; por ejemplo, se retiene ($im|li$), donde i, l y m son diferentes funciones en el mismo átomo. También se retienen, por ejemplo integrales en dos centros de la forma ($ab|cd$) donde a y b son orbitales diferentes en un átomo y c y d son orbitales diferentes en otro átomo. Dewar desarrolló el método de **desprecio modificado de traslape diferencial** (MNDO) basado en el formalismo de

NDDO, pero con una mejor parametrización. En 1985 Dewar desarrolló una versión mejorada de MNDO llamada **modelo Austin 1** (AM1, llamado así por la Universidad de Texas en Austin) que supera las mayores debilidades de MNDO sin aumentar substancialmente el tiempo de cómputo. Una tercera parametrización del método MNDO se llamó **PM3** (Stewart, 1989) y en general ha dado mejores resultados para distancias de enlace, energías de ionización y entalpías de formación que los otros dos esquemas MNDO. Aún así las mejoras no son uniformes: hay casos en los que PM3 es mucho peor que MNDO por ejemplo, y AM1 puede resultar en geometrías muy peculiares para puentes de hidrógeno (Atkins y Friedman, 1997).

- Mecánica molecular (MM)

Este método no es un método mecanocuántico, ya que no trata con Hamiltonianos, funciones de onda o densidad electrónica, sino que usa leyes de la mecánica clásica; se toma un modelo de molécula formada por átomos, considerados partículas puntuales con masa y carga, unidos por enlaces comparables con resortes. Se utilizan parámetros como constantes de fuerza de tensión y de flexión de enlace, y permite interacciones entre átomos no enlazados; el método construye una expresión de la energía potencial que depende de las posiciones atómicas. Minimizando esta expresión para varios conformeros de la molécula se predicen geometrías de equilibrio y energías relativas. Puesto que los cálculos MM son mucho más rápidos que los mecanocuánticos, se pueden tratar moléculas enormes (Levine, 2001).

En estos métodos se analizan las contribuciones a la energía potencial de las moléculas debidas a: alargamiento de enlace, deformación del ángulo de enlace, de torsión de enlace, atracciones y repulsiones de Van der Waals

entre los átomos no enlazados, interacciones electrostáticas entre los átomos y otras contribuciones. La suma de estas produce la energía potencial, V , para una conectividad y conformación molecular determinada (Cuevas y Cortés, 2003). Las expresiones explícitas para estas contribuciones constituyen los llamados “campos de fuerza” en mecánica molecular, y las derivadas de la energía potencial determinan las fuerzas que actúan en cada átomo.

1.6.5 Optimización geométrica

La geometría de equilibrio de una molécula es la disposición de los núcleos que minimiza la energía electrónica (E_e de la ecuación 6.3). La **conformación** de una molécula se especifica dando los valores de los ángulos diedros en torno a los enlaces simples. Una conformación que corresponde a un mínimo (local o global) se llama **confórmero**. Las moléculas grandes con muchos enlaces simples pueden tener una gran cantidad de mínimos locales ya que tienen muchos grados de libertad.

La función E_e da una **superficie de energía potencial** (PES) de la molécula. Debido al número de variables, E_e es una “superficie” en un espacio abstracto de $3N-5$ dimensiones. Para obtener E_e es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para varias configuraciones nucleares, lo cual es

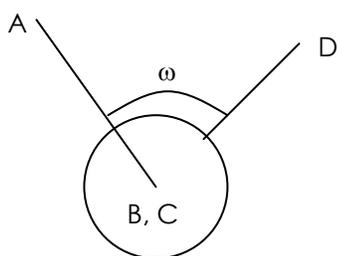


Fig. 6.3 El ángulo diedro ω entre los átomos ABCD, el átomo C está oculto detrás del átomo B al igual que el enlace.

una tarea tremenda para una molécula grande. El cálculo de E_e para un punto se denomina **cálculo de punto simple** (single point energy), ya que da un punto de la PES molecular.

Existen muchos procedimientos matemáticos sistemáticos para encontrar un mínimo en las proximidades de la geometría inicialmente supuesta en un proceso denominado **optimización** o **minimización de la geometría**. Para una molécula con varias conformaciones, se debe repetir el proceso para cada una de las conformaciones y así encontrar el mínimo global. La geometría de equilibrio del mínimo global podría corresponder a una estructura no convencional que el investigador podría no considerar.

La serie de $3N-6$ derivadas parciales de E_e con respecto a cada variable constituye un vector llamado **gradiente** de E_e . En el mínimo local el gradiente debe ser cero. Cualquier punto de la PES en el que el gradiente es cero se denomina **punto estacionario** (o crítico), y puede ser un mínimo, un máximo o un punto de silla (que es un máximo para una o más variables pero mínimo para el resto). El cálculo analítico del gradiente es la clave de la optimización eficiente de la geometría. Al tomar la expresión para la energía y sus derivadas, ya sea en el método de HF o en los semiempíricos, los términos que involucran derivadas de los coeficientes $c_{\mu i}$ se igualan a cero; así que solo quedan los términos correspondientes a la energía potencial internuclear y las derivadas de las integrales $(\mu\nu|\sigma\lambda)$. De esta forma se obtiene una expresión analítica para el gradiente. Una vez obtenida la energía electrónica y la función de onda del sistema, el tiempo de cómputo de la geometría de equilibrio es aproximadamente igual al que se requirió para obtener E_e y Ψ_0 .

Además del gradiente de energía, algunos métodos usan también las segundas derivadas de E_e , con las cuales se forma la **matriz Hessiana** o de constantes de fuerza. Una forma eficiente para encontrar el mínimo local de una función de varias variables es una modificación del método de Newton-Raphson en el que se comienza de una estimación de la matriz Hessiana y

gradualmente se mejora usando la información del gradiente calculado en cada iteración. (Levine, 2001)

Para optimizar la geometría se comienza con una geometría supuesta, después se busca el mínimo en las proximidades de la energía supuesta inicialmente. Se elige una base y un método para resolver aproximadamente la ecuación de Schrödinger electrónica, obteniendo así E_e y su gradiente para la geometría inicialmente supuesta. Entonces el programa usa estos datos y la información de la Hessiana para llegar a una nueva geometría y realiza de nuevo el cálculo de la energía y función de onda con el método y base elegidos para después calcular una nueva geometría. El proceso se repite hasta que el gradiente difiere despreciablemente de cero. Algunos métodos podrían converger en un punto de silla. Para asegurar que se ha encontrado un mínimo y no un punto de silla, es necesario comprobar la naturaleza del punto estacionario encontrado por la optimización geométrica efectuando un cálculo de frecuencias vibracionales para la geometría encontrada; para un verdadero mínimo todas las frecuencias serán reales (positivas).

Las moléculas grandes pueden tener un número desorbitado de conformeros. Usualmente se está interesado en obtener no solo la conformación de más baja energía, sino también mínimos cuyas energías son lo suficientemente bajas para que tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente. Los conformeros biológicamente activos de una biomolécula por lo general no corresponden a la conformación del mínimo global, además, debido a efectos de la entropía el mínimo global podría no ser el conformero más poblado a temperatura ambiente.

1.6.6 Vibraciones moleculares

Los núcleos de una molécula vibran con respecto a sus posiciones de equilibrio y es esencial incluir la energía vibracional molecular si se busca una estimación mecanocuántica precisa de las diferencias de energía. También, el cálculo teórico de las frecuencias vibracionales ayuda a analizar el espectro infrarrojo y permite clasificar un punto estacionario como un mínimo local o como un punto de silla de n -ésimo orden (n frecuencias negativas o imaginarias). Hay dos tipos de vibraciones moleculares: de estiramiento (stretching) y de flexión (bending). Una vibración de estiramiento es un movimiento rítmico sobre el eje del enlace, que genera el alargamiento y compresión de este. Una vibración de flexión puede consistir en el cambio en un ángulo entre enlaces con un átomo en común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin que los átomos del grupo se muevan con respecto a los demás del grupo.

La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear de una molécula es:

$$H_N \psi_N = E \psi_N \quad H_N = \sum_{\alpha} -\frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_e(q_{\alpha}) \quad (6.48)$$

Las variables de esta ecuación son las coordenadas nucleares, simbolizadas por q_{α} . La energía total E es aproximadamente la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica.

Una molécula tiene tantos grados de libertad como los grados de libertad de sus átomos individuales. Cada átomo tiene tres grados de libertad correspondientes a las tres coordenadas cartesianas necesarias para describir su posición relativa a los demás átomos en la molécula, por lo que una molécula de N átomos tiene $3N$ grados de libertad. Una molécula no lineal tiene tres grados de libertad que describen la rotación y tres que

describen la traslación; los $3N-6$ restantes son grados de libertad vibracionales o vibraciones fundamentales. En la aproximación del oscilador armónico, la energía vibracional de una molécula de N átomos es la suma de las energías vibracionales de los $3N-6$ modos normales ($3N-5$ para una molécula lineal):

$$E_{vib} \cong \sum_{k=1}^{3N-6} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h\mu_k \quad (6.49)$$

donde μ_k es la **frecuencia vibracional armónica** o de equilibrio para el k -ésimo modo normal, y cada número cuántico vibracional v_k tiene los valores posibles 0, 1, 2, ..., independientes de los valores de los otros número cuánticos vibracionales. Para el estado vibracional fundamental, cada uno de estos números cuánticos es cero, y la energía en el punto cero en la aproximación del oscilador armónico es:

$$E_{ZPE} \cong \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\mu_k \quad (6.50)$$

Las frecuencias vibracionales de una molécula se calculan con el siguiente procedimiento:

- 1) Se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para varias geometrías moleculares, a fin de obtener la geometría de equilibrio de la molécula.
- 2) Se calcula la serie de segundas derivadas $\partial^2 E_e / \partial q_\alpha \partial q_\beta$ de la energía electrónica molecular con respecto a las $3N$ coordenadas cartesianas nucleares de un sistema de coordenadas con origen en el centro de masas, donde estas derivadas (los elementos de la matriz Hessiana) se evalúan en la geometría de equilibrio.
- 3) Se forman los **elementos de matriz de constantes de fuerza ponderada en masa** (o Hessiana ponderada en masa):

$$F_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \right) \quad (6.51)$$

donde α y β van de 1 a $3N$, y m_α es la masa del átomo correspondiente a la coordenada q_α . ($F_{\alpha\beta}$ en este caso nada tiene que ver con los elementos de la matriz de Fock)

4) Se resuelve el sistema de $3N$ ecuaciones lineales en las $3N$ incógnitas:

$$\sum_{\beta=1}^{3N} (F_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \lambda_\gamma) l_{\beta\gamma} \quad (6.52)$$

donde $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker, y λ_γ y $l_{\beta\gamma}$ son parámetros desconocidos todavía. Se desarrolla el determinante de orden $3N$ $\det(F_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \lambda_\gamma) = 0$ para dar un polinomio cuya potencia más elevada en λ_γ es $3N$, de modo que la ecuación secular tendrá $3N$ raíces (alguna de las cuales puede ser degenerada) para λ_γ . Las frecuencias vibracionales armónicas moleculares se calculan como $\mu_\gamma = \sqrt{\lambda_\gamma}/2$.

Seis de los valores λ_γ obtenidos resolviendo el determinante serán cero, correspondientes a los tres grados de libertad traslacionales y los tres rotacionales de la molécula, dando origen a seis frecuencias iguales a cero. Puesto que la geometría de equilibrio no se obtiene con precisión infinita, estas seis frecuencias pueden ser cercanas a cero. Las $3N-6$ frecuencias restantes son las frecuencias vibracionales armónicas moleculares. Debido a la anarmonicidad vibracional, las frecuencias observadas son menores que las calculadas por la aproximación del oscilador armónico.

Por definición los modos vibracionales se calculan en el punto estacionario (mínimo o punto de silla) de la PES molecular, y como para el cálculo de las correcciones a la energía electrónica para obtener la entalpía y energía libre se requieren E_{ZPE} y las energías de los modos vibracionales, como se verá a continuación; el cálculo de frecuencias vibracionales y correcciones termodinámicas siempre debe realizarse con el mismo método y la misma

base que la optimización geométrica, ya que si se cambia el método o la base después de optimizar la geometría, el punto estacionario correspondería a una geometría diferente y el cálculo de vibraciones en ese punto con la nueva metodología carecería de sentido.

1.6.7 Propiedades termodinámicas

La energía de disociación D_0 de una molécula en su estado fundamental, es la energía necesaria para disociarla en átomos, cada uno en su estado fundamental. D_0 difiere de la energía de disociación de equilibrio D_e en la energía vibracional del punto cero E_{ZPE} : $D_0 = D_e - E_{ZPE}$. D_e es la diferencia entre la energía electrónica molecular para la geometría de equilibrio y la suma de las energías electrónicas de los átomos que la componen usando el mismo método y base para el cálculo. El cambio de entalpía y energía interna de atomización en fase gaseosa a 0K y 1atm se calcula:

$$\Delta U_{at,0}^o = \Delta H_{at,0}^o = N_A D_0 \quad (6.53)$$

Para realizar cálculos más precisos se requiere considerar la energía de correlación electrónica.

La mecánica estadística da la contribución traslacional a la energía interna molar de un gas ideal como $\frac{3}{2}RT$ para moléculas no lineales (Levine, 2001), la contribución rotacional como $\frac{1}{2}RT$ para moléculas lineales y $\frac{3}{2}RT$ para las no lineales, y la contribución vibracional como $R \sum_{s=1}^{3N-6} \theta_s / (e^{\theta_s/T} - 1)$, donde $\theta_s = h\mu_s/k$, μ_s es la frecuencia vibracional del modo normal s . (La contribución electrónica es despreciable a temperatura ambiente, excepto para unos pocos casos de moléculas en estados electrónicos excitados bajos) Se tiene que solamente los modos vibracionales con números de onda por debajo de 900cm^{-1} contribuyen significativamente a la energía interna

vibracional a temperatura ambiente (cuando hay frecuencias negativas, estas son ignoradas para calcular la termodinámica, por eso cuando encontramos un punto de silla en lugar de un mínimo, los valores de dichas propiedades son erróneos). Considerando estas contribuciones podemos obtener una aproximación (de gas ideal) a la entalpía de formación a una temperatura T utilizando $H = U + PV = U + nRT$.

También, la mecánica estadística da la entropía molar de un gas ideal como la suma de las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. La contribución traslacional depende solamente de la masa molar del gas. La contribución rotacional depende del número de simetría y de los momentos principales de inercia: estas cantidades se obtienen a partir de la geometría de las moléculas. La contribución vibracional depende de las frecuencias vibracionales moleculares, que usualmente pueden calcularse con más precisión con la ayuda de un factor de escala. La contribución electrónica depende de la degeneración del estado electrónico fundamental, y en pocos casos de las energías de los estados electrónicos excitados (Levine, 2001). La energía libre se obtiene simplemente a partir de $G = H - TS$.

2. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA IR

La radiación infrarroja se refiere, de un modo general a la parte del espectro electromagnético entre las regiones de la luz visible y las microondas, es decir, a la región entre 14,290 y 200 cm^{-1} , la región entre 14,290 y 4000 cm^{-1} se conoce como infrarrojo cercano y la región entre 700 y 200 cm^{-1} es el infrarrojo lejano. La mayoría de los espectrómetros IR son sensibles entre los 4000 y 400 cm^{-1} .

La radiación infrarroja es absorbida por las moléculas orgánicas y es transformada en vibración y rotación. La absorción está cuantizada, sin embargo el espectro vibracional aparece como bandas y no como líneas puesto que un cambio vibracional en la energía está acompañado por cambio en la energía rotacional. Las posiciones de las bandas se expresan comúnmente en números de onda $\hat{\nu} = \nu/c$, en unidades de cm^{-1} . La intensidad de las bandas puede ser expresada en transmitancia (T) o en absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por la muestra y la potencia radiante que incide sobre esta. La absorbancia es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia.

Únicamente las vibraciones que resultan en un cambio rítmico del momento dipolar son observadas en el IR. El campo eléctrico alternante, producido por el cambio en la distribución de carga que acompaña a la vibración, se acopla con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética. El número de modos vibracionales teórico raramente se observa debido a que los sobretonos (múltiplos de una frecuencia) y los tonos de combinación (suma de dos vibraciones) incrementan el número de bandas mientras que otros fenómenos lo reducen (Silverstein, et al., 1963), como es el caso de:

- Frecuencias fundamentales que caen fuera de la región sensible del espectrómetro. (4000-400 cm^{-1})
- Bandas fundamentales que son muy débiles para ser observadas.
- Vibraciones fundamentales que están tan cerca entre sí que no se distinguen.
- La ocurrencia de una banda degenerada de varias absorciones de la misma frecuencia en moléculas altamente simétricas.
- La falta de variación en el momento dipolar en un modo vibracional.

Cuando dos enlaces oscilantes comparten un átomo en común difícilmente se van a comportar como osciladores individuales, a menos que las oscilaciones individuales sean muy diferentes. Esto es porque hay un acoplamiento mecánico. Los requerimientos para que haya un acoplamiento efectivo son:

- Las vibraciones deben tener la misma simetría para que haya interacción.
- Un acoplamiento fuerte requiere un átomo en común entre los grupos.
- La interacción es mayor cuando los grupos acoplados absorben individualmente, cerca de la misma frecuencia.
- Puede ocurrir acoplamiento entre vibraciones de estiramiento y flexión cuando el enlace que se estira forma parte de un lado de la vibración de flexión.
- Se requiere un enlace común para que haya acoplamiento entre vibraciones flexionantes.
- El acoplamiento es despreciable cuando los grupos están separados por uno o más carbonos y las vibraciones son mutuamente perpendiculares.

El acoplamiento de dos vibraciones fundamentales produce dos nuevos modos vibracionales, con frecuencias mayor y menor que la observada

cuando la interacción está ausente. También puede ocurrir interacción entre modos fundamentales y sobretonos o tonos de combinación.

Los puentes o enlaces de hidrógeno ocurren cuando hay un grupo donador de un protón y otro grupo aceptor, que tiene pares de electrones libres. Estos puentes de hidrógeno alteran las constantes de fuerza de los dos grupos y las frecuencias de vibración de estos es alterada. La vibración de estiramiento del grupo donador baja de frecuencia usualmente acompañada de un ensanchamiento de la banda y un aumento en su intensidad. La frecuencia de estiramiento del grupo aceptor también se reduce pero en menor grado. La frecuencia de flexión del grupo donador se mueve a una frecuencia mayor, este efecto es de menor intensidad que para la frecuencia de estiramiento.

La espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT IR) ha sido ampliamente desarrollada en las últimas décadas y provee importantes ventajas. La radiación que contiene todo el rango del infrarrojo es separado en dos, uno es de longitud fija y el otro es de longitud variable (espejo móvil). Cuando la diferencia en las longitudes de onda correspondientes es un múltiplo entero del rayo invariante, hay una interferencia constructiva, cuando es un múltiplo entero no de la cuarta parte de la longitud de onda, la interferencia es destructiva. El resultado de variar la longitud de onda en todo el rango es una serie oscilatoria de combinaciones constructivas o destructivas, o interferograma. La transformada de Fourier transforma este interferograma del dominio del tiempo a un punto espectral, la forma más familiar del dominio del espectro de frecuencia.

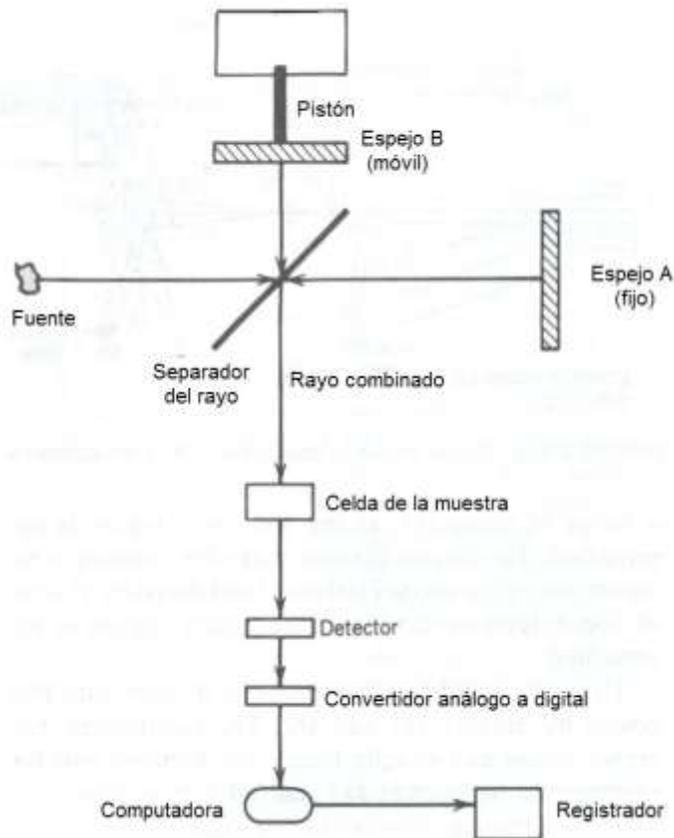


Fig. II.1 Esquema de un espectrómetro FT IR (Silverstein. et. al.. 1963).

Una variación suave y continua de la longitud del pistón ajusta la posición del espejo B y varía la longitud del rayo B; la transformación de Fourier en puntos sucesivos en esta variación lleva al espectro IR completo. Todo el rango de radiación pasa por la muestra simultáneamente y se ahorra mucho

tiempo. Puesto que los datos recopilados pasan por una conversión de análogo a digital, los resultados pueden ser fácilmente manipulados. Los resultados de varios escaneos son combinados y promediados para obtener espectros excelentes de muestras muy pequeñas.

Se pueden obtener espectros infrarrojos de gases, líquidos o sólidos. El espectro de gases o de líquidos de bajo punto de ebullición se puede obtener por expansión de la muestra en una celda evacuada. Las celdas para gases están disponibles en una gran diversidad de longitudes. Los líquidos pueden ser examinados puros o en disoluciones. Los líquidos puros son colocados entre dos placas salinas usualmente con un separador. Muestras gruesas de líquidos puros absorben demasiado para generar un espectro

satisfactorio. Los líquidos volátiles se examinan en celdas selladas con espaciadores muy delgados. Las placas de cloruro de plata pueden ser usadas para muestras que disuelvan al cloruro de sodio. Se manipulan soluciones en celdas de 0.1-1mm de grosor, se usan volúmenes de 0.1mL de soluciones de concentración 0.05-10%. Una celda de compensación, llena de disolvente puro es colocada en el rayo de referencia, el espectro se obtiene entonces en las regiones donde el disolvente no absorba demasiado. El disolvente seleccionado debe ser transparente en la región de interés y estar seco.

Los sólidos se examinan en forma de comprimidos, que son preparados al moler una muestra de 0.5-1mg de sólido en un mortero de ágata y se mezcla íntimamente con aproximadamente 100mg de KBr seco y pulverizado. La mezcla es comprimida en instrumentos especiales bajo una presión de 10000-15000 psi de presión para formar un disco transparente. La calidad del espectro depende de la intimidad de la mezcla y de la reducción de las partículas a $2\mu\text{m}$ o menos. Los micro discos, de 0.5-1.5 mm de grosor, pueden ser usados con un condensador de rayo, es común la aparición de bandas cercanas a 3448 y 1639 cm^{-1} debidas a la humedad cuando se usa esta técnica.

3. METODOLOGÍA

3.1 Modelado molecular y cálculos

Los compuestos modelados son los siguientes:

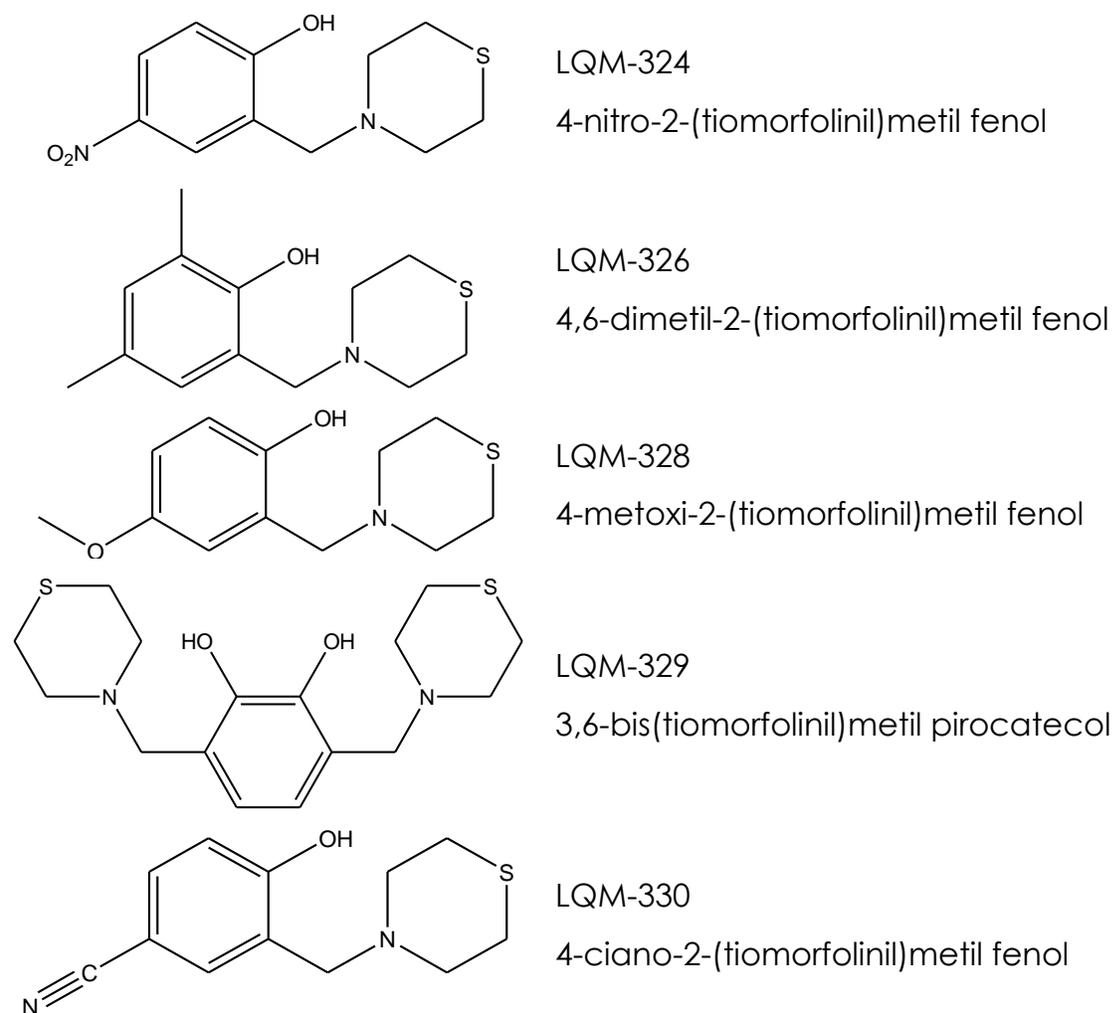


Figura III.1 Compuestos estudiados en esta tesis.

Se les realizó optimización geométrica, cálculo de modos vibracionales y propiedades termodinámicas con los métodos: PM3, HF/6-31G* y HF/6-31G**. Para tal efecto se construyen las moléculas en GaussView 3.0® para

Windows® con una geometría inicial supuesta y se guarda como archivo de entrada de Gaussian (*.gjf). El archivo generado se abre con el block de notas o algún otro editor de texto y se especifica el tipo de cálculo que se va a realizar. A continuación un ejemplo de archivo de entrada de Gaussian:

```

%chk=330hf631gdp.chk
%mem=4Gb
%nproc=4
# HF/6-31G(d,p) opt freq
LQM-330 HF/6-31G**
0 1
C -2.26146300 -0.72543900 0.48654400
C -3.44615600 -0.27651400 -0.08673800
C -3.51347500 1.01612000 -0.59627600
C -2.40846400 1.83684700 -0.54081900
C -1.22711400 1.38101100 0.03254900
C -1.14632400 0.08791900 0.56556900
H -2.21778600 -1.72381500 0.88318700
H -4.42550400 1.36935900 -1.04036100
O -0.18456600 2.21852300 0.06150200
H 0.61514200 1.71631800 0.22428300
C 0.10449700 -0.37801800 1.28465800
H 0.16329300 0.13499000 2.23915200
H 0.02027000 -1.44238300 1.50539200
C 2.50624100 -0.20342100 1.42578600
C 1.45817100 -0.88663600 -0.65673100
C 3.76813100 0.34595400 0.77259700
H 2.66757300 -1.24061800 1.72274700
H 2.31450800 0.36974900 2.32628400
C 2.59496300 -0.41139700 -1.55160600
H 1.60192200 -1.93892000 -0.40717100
H 0.53067100 -0.80465800 -1.20916100
H 4.60558900 0.24349100 1.45128200
H 3.64197700 1.39985500 0.55350000
H 2.64107300 -1.02526400 -2.44227700
H 2.42177700 0.61305800 -1.85951900
N 1.33804200 -0.08047200 0.55733300
S 4.21274300 -0.54051700 -0.74414300
H -2.43486600 2.83430600 -0.93677900
C -4.59206800 -1.14843500 -0.15087100
N -5.49441900 -1.83857400 -0.20079800

```

Diagrammatic annotations in the image:

- A bracket groups the first three lines: %chk=330hf631gdp.chk, %mem=4Gb, %nproc=4, labeled "Sección %".
- An arrow points from # HF/6-31G(d,p) opt freq to the label "Ruta".
- An arrow points from LQM-330 HF/6-31G** to the label "Título".
- An arrow points from 0 1 to the label "Carga y Multiplicidad".
- A large bracket on the right groups the 30 atom coordinates, labeled "Especificación de la molécula".

Figura III.2 Ejemplo de archivo de entrada de Gaussian 03®.

En la sección % se especifica el nombre del archivo "checkpoint" en el que se guardan algunos datos que no aparecen en el archivo de salida, como la información necesaria para obtener las superficies de HOMO, LUMO y mapas de potencial; en esta sección también se especifica la cantidad de memoria y el número de procesadores que se destinarán al cálculo. En la ruta se especifica el método y la base, además de otros comandos y parámetros que dependen del cálculo a realizar, en este caso *opt* y *freq* indican que se realice optimización geométrica y cálculo de frecuencias, al incluir *freq* automáticamente se calcula la termodinámica; si solo se especifica método y base se realiza un cálculo de punto simple. Con la carga se especifica el número de electrones y con la multiplicidad se diferencia entre el estado basal y estados excitados. Por último en la especificación de la molécula se especifican los núcleos y su posición, ya sea en coordenadas cartesianas, como en este ejemplo, o en coordenadas internas.

Una vez editado el texto, se accedió a la supercomputadora KanBalam de la UNAM, se generó el archivo de entrada en el que se copia el texto especificado antes y se envió a la cola para que ejecute el cálculo en Gaussian 03®, repitiendo para cada cálculo. Una vez finalizados los cálculos se descargan los archivos de salida, que pueden ser abiertos en GaussView o con un editor de textos.

La geometría, modos vibracionales, energía total, HOMO, LUMO y momento dipolar de las moléculas son calculados a 0°C y 1atm; la entalpía y energía libre a 25°C y 1atm. En todo momento se considera al compuesto un gas ideal.

3.2 Obtención de los espectros IR

- 1) Encender el espectrómetro (equipo marca NICOLET, modelo Magna 560 FT-IR), el láser necesita por lo menos una hora para estabilizarse y obtener buenos espectros. Encender el equipo de cómputo y abrir el programa que controla al espectrómetro.
- 2) Secar las muestras y el KBr por lo menos durante una hora en el horno a 100°C. Dejarlos enfriar a temperatura ambiente en el desecador para evitar que se humedezcan.
- 3) Pesar 0.3g de KBr y colocarlos en el mortero de ágata, previamente limpio y seco, agregar un pequeño cristal de la muestra y moler durante varios minutos para que se mezclen lo mejor posible.
- 4) Ensamblar la mini-prensa, agregar la mezcla y colocar el pistón. Atornillar y dejar la prensa presurizada por 10min.
- 5) Destornillar la prensa, retirar el comprimido con unas pinzas y colocarlo en el porta-muestras con mucho cuidado de no romper el comprimido ni tocarlo con los dedos, sobre todo cuidar las superficies circulares que son sobre las que el láser incide.
- 6) Colocar el porta-muestras en el equipo y obtener el espectro. Los espectros se obtienen a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 7) Haciendo uso del equipo de cómputo etiquetar las bandas de interés para después imprimir el espectro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Asignación de bandas de los espectros experimentales

Debido a que los cinco compuestos tienen una estructura general que se muestra en la figura IV.1, sus espectros presentan bandas en común. De

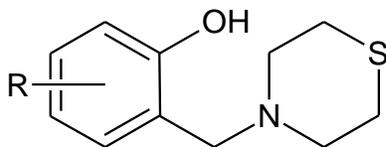
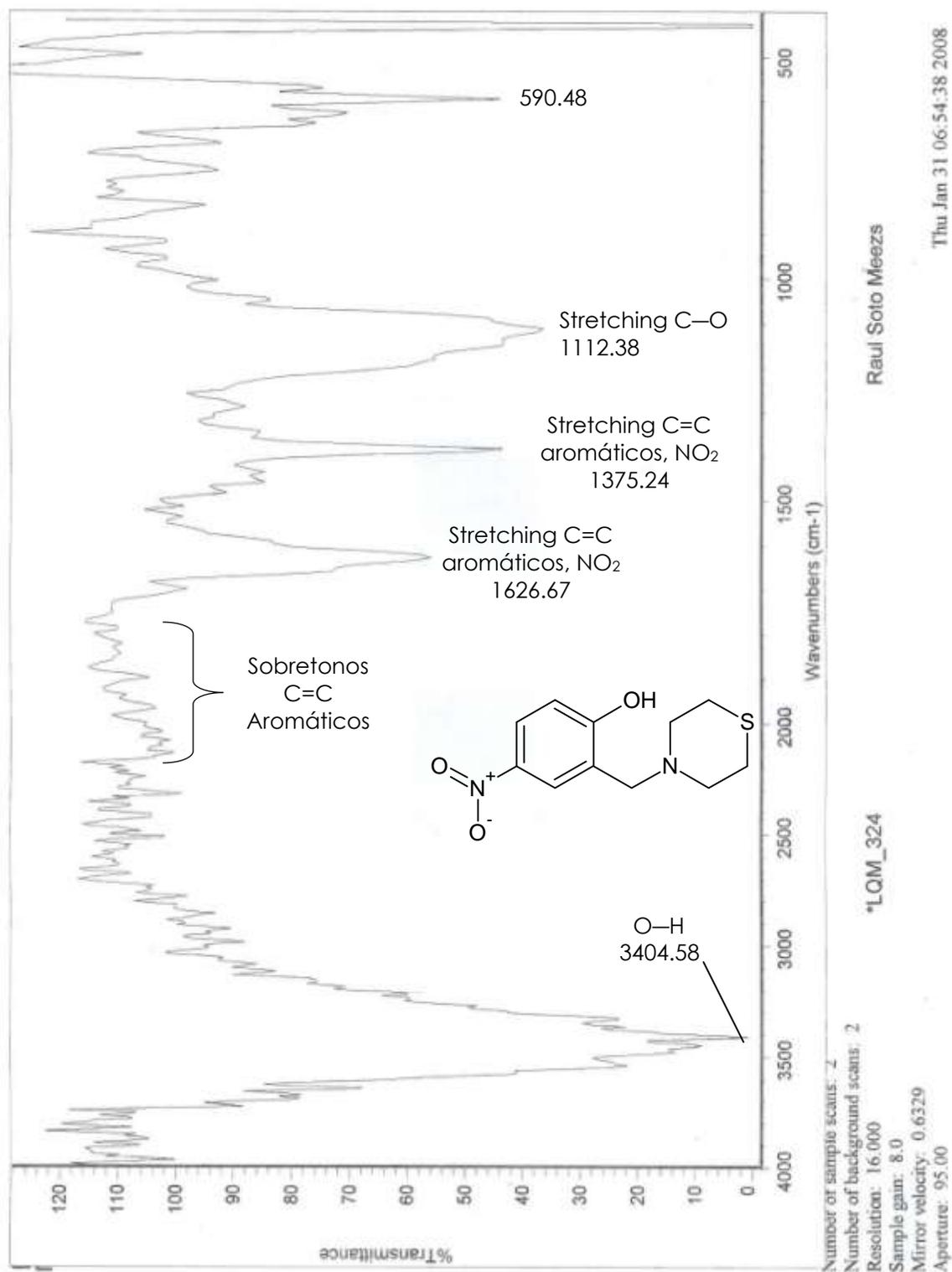


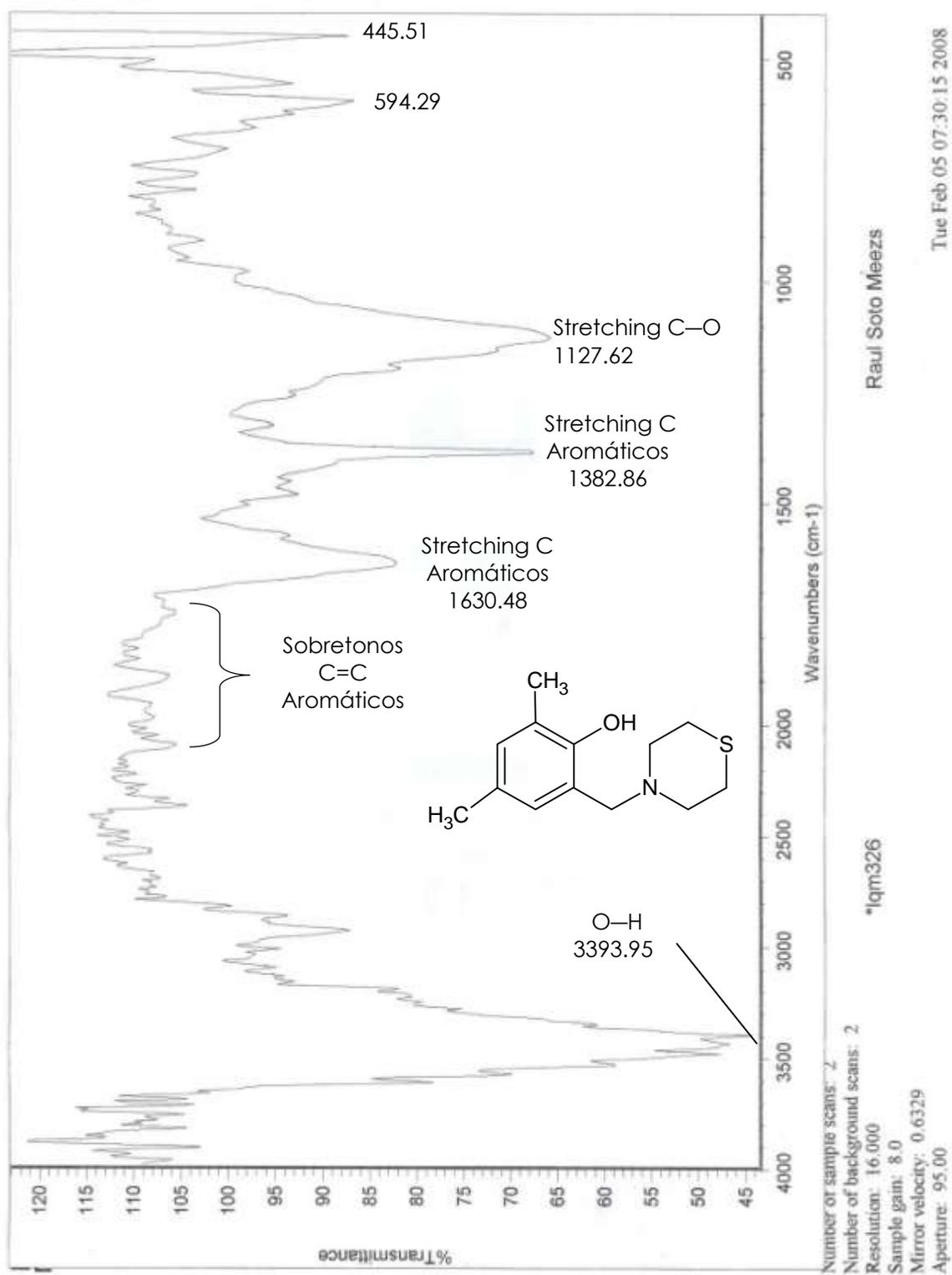
Figura IV.1 Estructura general de los compuestos estudiados. R puede ser uno, o varios sustituyentes.

acuerdo con tablas empíricas (Pretsch, et al. 2000) las bandas esperadas en común son: una ancha e intensa con mínimo en el porcentaje de transmitancia entre 3550 y 3450cm^{-1} debida al enlace O—H formando un puente de hidrógeno, de no formar dicho puente se esperaría una banda más aguda alrededor de 3620cm^{-1} . Se esperan diversas bandas alrededor de 3000cm^{-1} debidas a los enlaces C—H, sobre 3000 las de los que se encuentran en el anillo aromático $\text{C}_{\text{sp}2}\text{—H}$, y por debajo de 3000 las de los enlaces $\text{C}_{\text{sp}3}\text{—H}$; también habrá varias bandas de baja intensidad debajo de 2000cm^{-1} , sobretonos de las bandas de las vibraciones stretching en los enlaces del anillo aromático: una banda simple o un doblete entre 1725 y 1625cm^{-1} y otra banda similar entre 1525 y 1465cm^{-1} debido a vibraciones stretching en el anillo aromático; por último una intensa, tal vez doblete entre 1260 y 1180cm^{-1} por el stretching entre el oxígeno fenólico y el átomo de carbono.

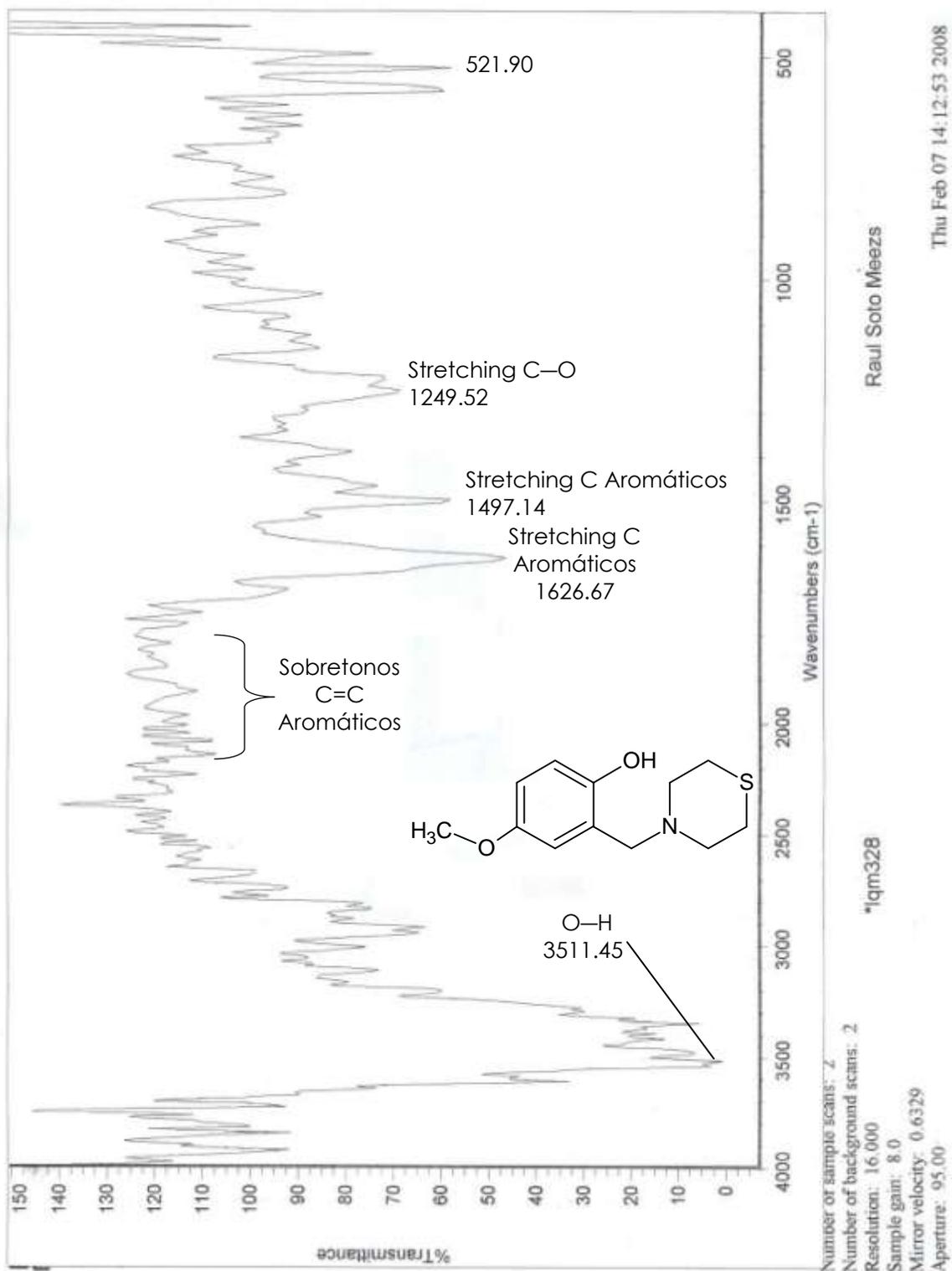
El espectro 1 es del 4-nitro-2-(tioforfolinilmetil)-fenol (LQM-324), se observa la banda debida al enlace O—H con mínimo en la transmitancia a 3404.58cm^{-1} , se observan las bandas de los sobretonos del anillo aromático, las dos bandas características del grupo nitro se esperan en la misma región que las del stretching del anillo aromático, sólo aparecen dos bandas que se encuentran a 1626.67 y 1375.24cm^{-1} . Se observa la banda correspondiente al stretching



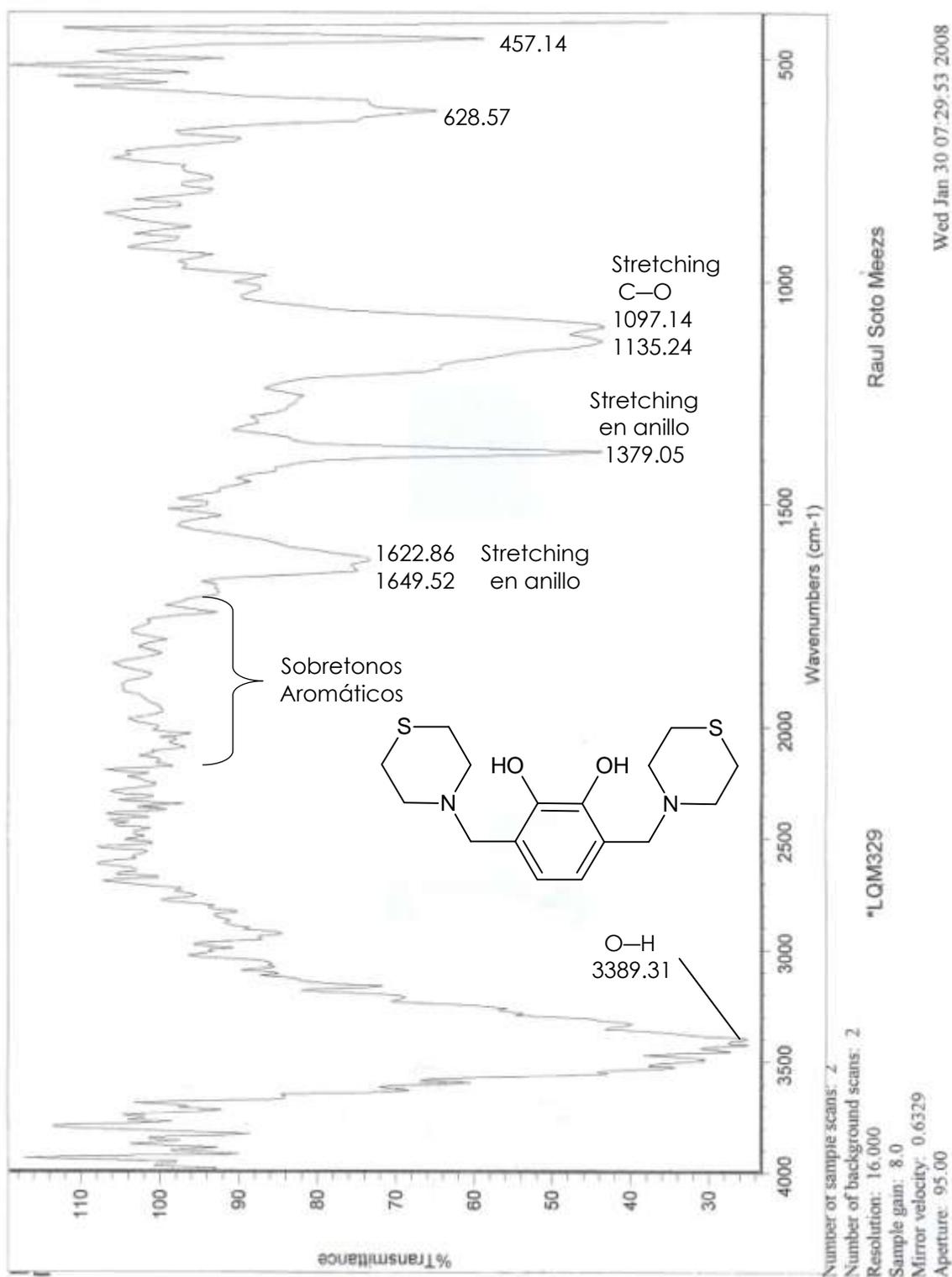
Espectro 1. 4-nitro-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol



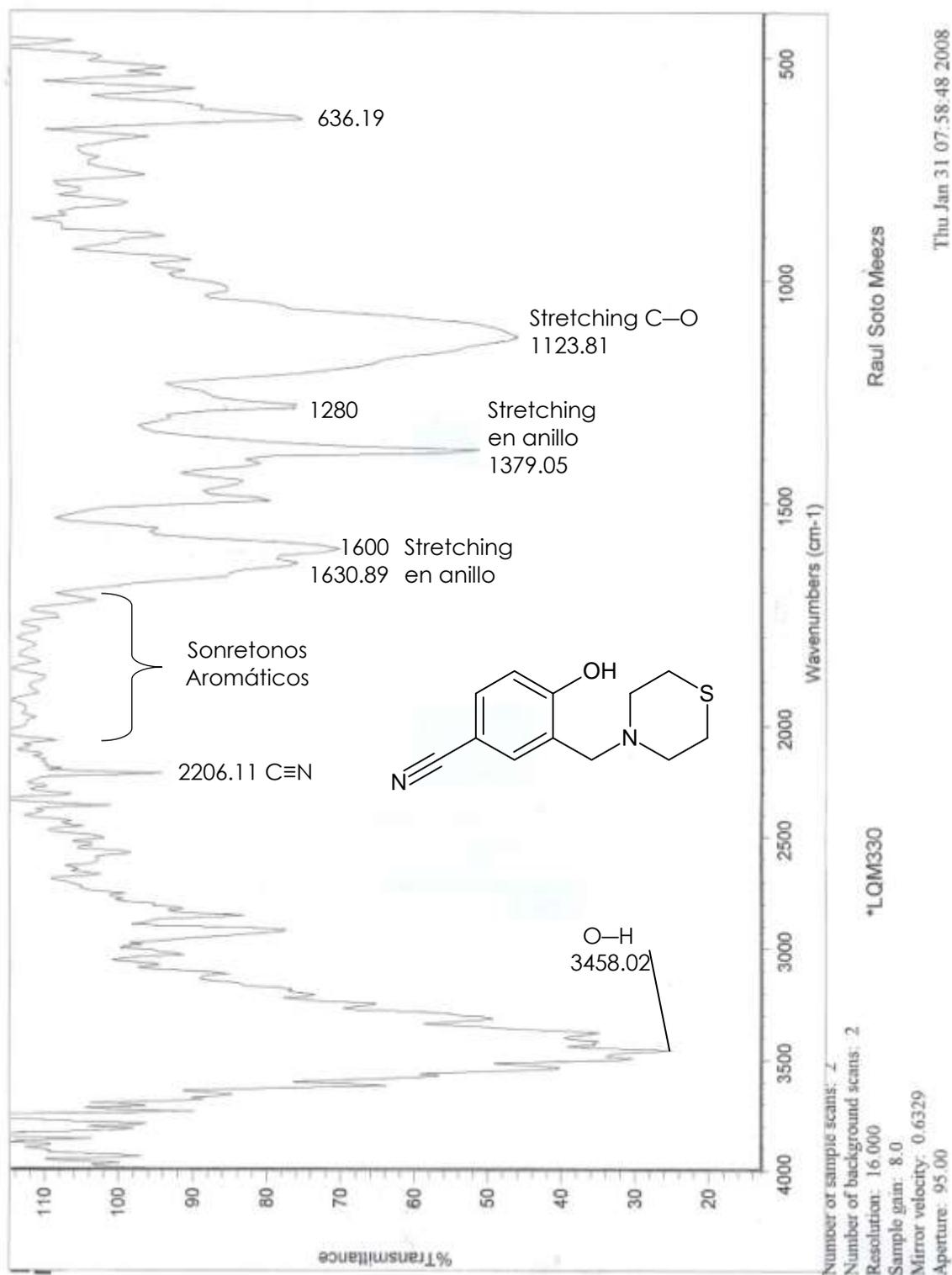
Espectro 2. 4,6-dimetil-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol



Espectro 3,4-metoxi-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol



Espectro 4. 3,6-bis(tiomorfolinilmetil)-pirocatecol



Espectro 5. 4-ciano-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol

del enlace C—O a 1112.38, un poco menor a lo que dicen las tablas pero se reconoce por la intensidad. Sobresalen en la región de las huellas digitales la banda que está a 590.48cm⁻¹ y una muy cercana a 400.

El espectro 2 es del 4,6-dimetil-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol (LQM-326). La banda del enlace O—H tiene su mínimo a 3393.95cm⁻¹, se observan las bandas debidas a los dobles enlaces aromáticos, hay una banda a 1630.48cm⁻¹ de mediana intensidad y un poco ancha, otra delgada e intensa a 1382.86cm⁻¹, esperadas para vibraciones de stretching en el anillo aromático; el stretching del enlace C—O se observa a 1127.62cm⁻¹. Las bandas que se observan al rededor de 594.29cm⁻¹ y la ubicada en 445.71cm⁻¹ son las más intensas en las huellas digitales.

El espectro 3 es del 4-metoxi-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol (LQM-328), la banda con mínimo a 3511.45cm⁻¹ es la del enlace O—H, están los sobretonos de las vibraciones C=C aromáticos. La bandas que están a 1626.67 y 1497.14cm⁻¹ debido al stretching en el anillo. La banda doble a 1249.52cm⁻¹ es la del stretching C—O. Se observan varias bandas en las huellas digitales, las más intensas son las cercanas a la ubicada en 521.90cm⁻¹.

En el espectro 4, del 3,6-bis(tiomorfolinilmetil)-pirocatecol (LQM-329), se observa el mínimo en la banda ancha e intensa del enlace O—H a 3389.31cm⁻¹, hay un doblete de mediana intensidad a 1649.52 y 1622.86cm⁻¹ del stretching en el anillo la banda intensa y muy definida a 1379.05cm⁻¹ también se asocia a vibraciones stretching en el anillo; la banda del enlace C—O se observa como un doblete a 1135.24 y 1097.14: En las huellas digitales las bandas más intensas aparecen a 628.57 y 457.14cm⁻¹.

El espectro 5 es del 4-ciano-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol (LQM-330), se observa la banda característica del enlace O—H a 3458.02cm^{-1} , se observa de baja intensidad, pero ligeramente sobresaliente la banda correspondiente al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2206.11cm^{-1} ; hay dos bandas a 1630.48 y 1600cm^{-1} del stretching en el anillo, la otra a 1379.05cm^{-1} . El stretching del enlace C—O del grupo hidroxilo se encuentra a 1123.81cm^{-1} . Hay una banda de mediana intensidad a 1280cm^{-1} , y en las huellas digitales otra a 636.19cm^{-1} .

4.2 Comparación de espectros teóricos y experimentales.

Se observa, como es de esperarse puesto que las frecuencias se calculan con la aproximación del oscilador armónico, que los números de onda calculados son mayores que los de las bandas experimentales (las tablas con los números de onda calculados para cada molécula y por cada método se encuentran en el Apéndice I). Los factores de escalamiento reportados (Scott y Radom, 1996) no son aplicables puesto que se obtuvieron de moléculas más pequeñas y sin azufre; así que se calculan factores de escalamiento para cada método comparando las bandas experimentales que se asignaron con las correspondientes calculadas. Para calcular dicho factor se utilizaron las bandas experimentales asignadas, para identificar los números de onda calculados correspondientes se verifica con GaussView el archivo de salida para ver cuáles son las bandas más intensas en IR y se observa la animación de la vibración para verificar que sea la vibración esperada.

Para PM3 se observa que en efecto hay una tendencia lineal al comparar los números de onda teóricos y experimentales, la pendiente es de 1.019 ± 0.038 , el intervalo de confianza calculado con un riesgo del 5%; al realizar una

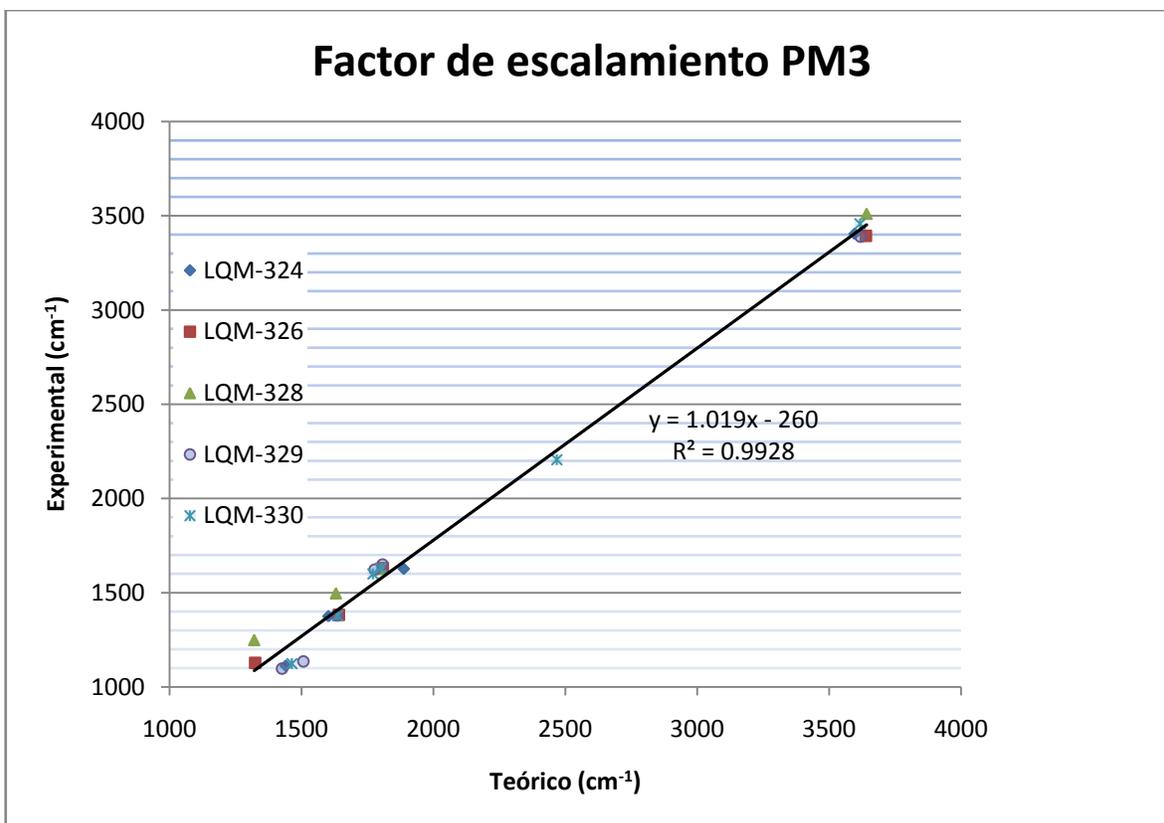


Figura IV.2 Obtención del factor de escalamiento para PM3

prueba t de Student con la hipótesis de que dicha pendiente es igual a 1 con el mismo riesgo del 5%, esta es aceptada, de modo que para PM3 no hay factor de escalamiento (este es igual a 1).

Para HF/6-31G* también se observa una tendencia lineal, la pendiente es de 0.904 ± 0.036 con un riesgo del 5%; la prueba t dice que la pendiente es menor a 1. El factor de corrección para este grupo de compuestos usando este método es 0.904. Con HF/6.31G** se observa igualmente una recta, en este caso la pendiente es 0.880 ± 0.035 con el mismo riesgo, la prueba t corrobora que la pendiente es menor a 1. El factor para HF/6.31G** es 0.880.

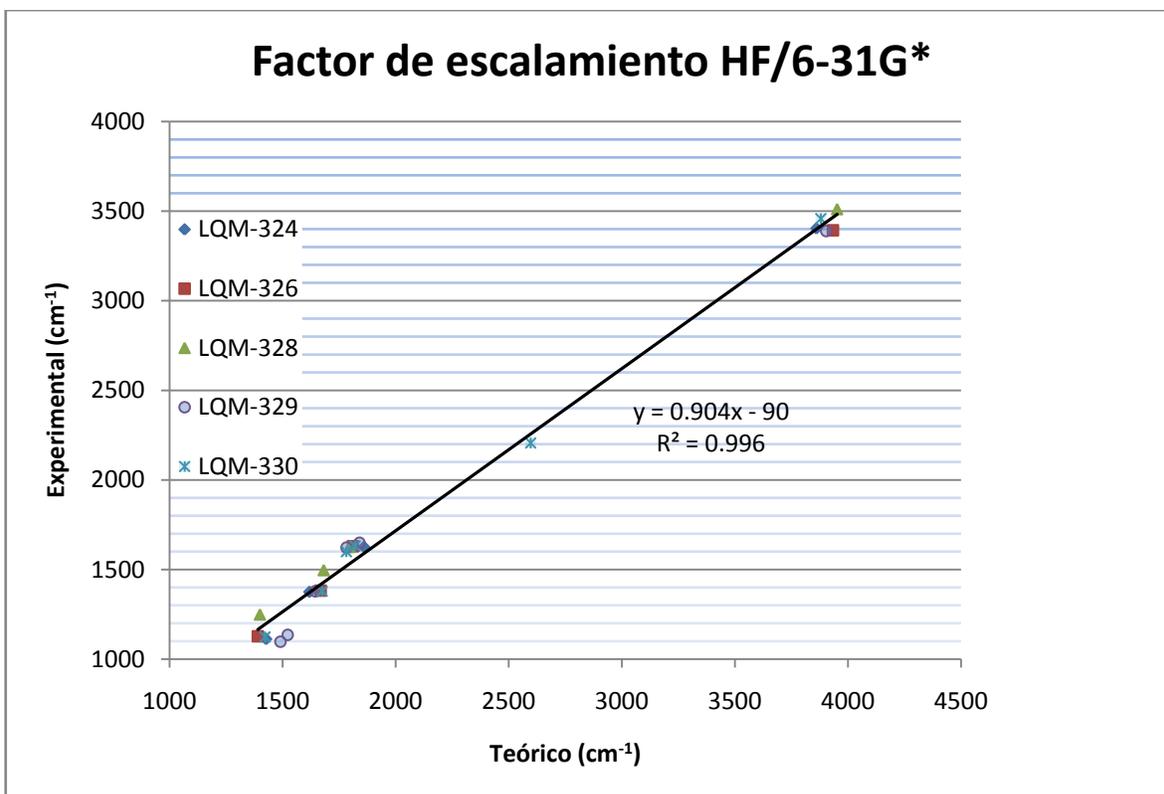


Figura IV.3 Obtención del factor de escalamiento para HF/6-31G*

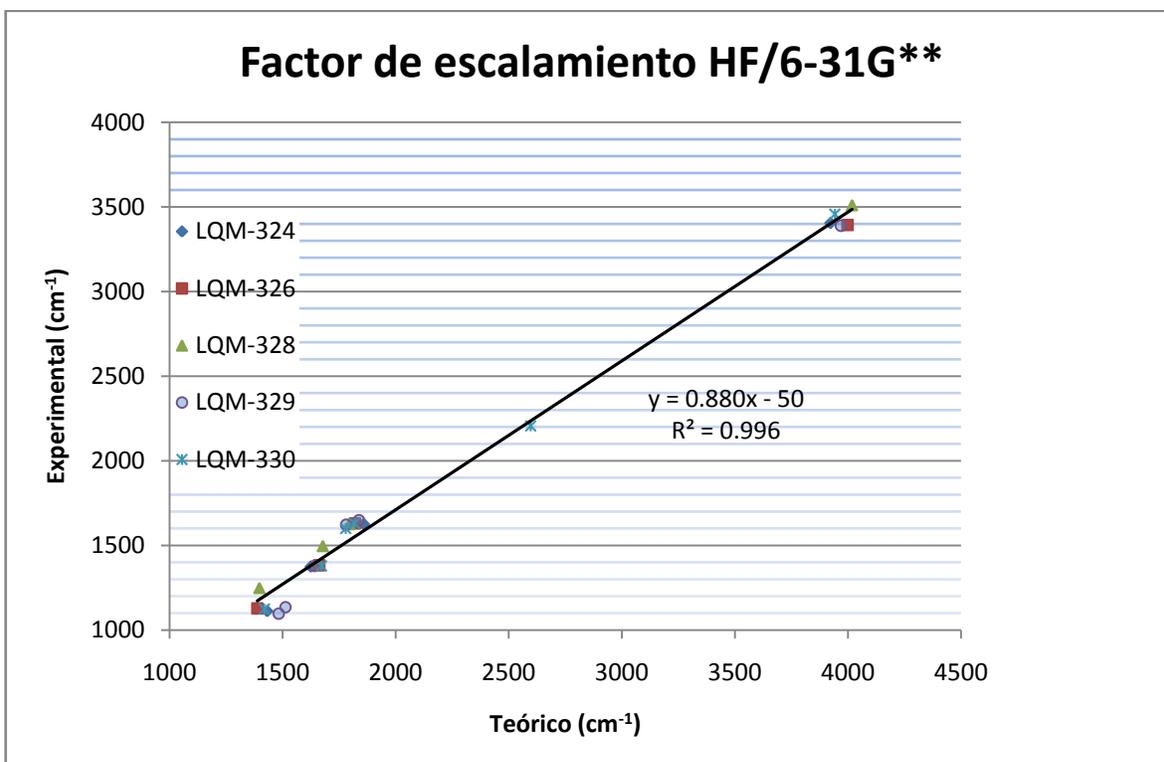


Figura IV.4 Obtención del factor de escalamiento para HF/6-31G**

Una vez corregidos los números de onda calculados con los factores de escalamiento obtenidos, a cada banda experimental se le asigna el número de onda calculado más cercano, a menos que dicho número de onda sea a su vez más cercano a otra banda experimental, en cuyo caso se le asignará el segundo valor calculado más cercano si está disponible (si dicho valor calculado no es más cercano a otra banda experimental); de modo que los casos de bandas experimentales sin un número de onda calculado asignado se deban a que los valores calculados más cercanos sean a su vez más cercanos a otra banda experimental. Los valores calculados sobrantes se descartan.

Para poder comparar estadísticamente los métodos solo se consideran las bandas experimentales que tengan un valor calculado correspondiente para cada uno de los métodos comparados. No se consideran las bandas experimentales entre 1900 y 2700 cm^{-1} , que corresponden en su mayoría a sobretonos de las vibraciones correspondientes al anillo aromático, porque ninguno de los métodos empleados calcularon bandas teóricas en esta región, mas que una para el compuesto LQM-330; en este caso sólo se considera la banda experimental más intensa, ya que los tres métodos calcularon una vibración correspondiente al triple enlace del grupo ciano en esta región.

Una vez relacionadas las bandas experimentales y los números de onda calculados, se calcula la diferencia Δ entre los valores teóricos y experimentales, se obtienen la media, la varianza y desviación estándar de dichos Δ para cada método y cada molécula. Se realizan pruebas t para verificar que la media de cada método sea cero y pruebas F de Snedecor para comparar las varianzas de métodos diferentes para la misma molécula, todas estas pruebas con un riesgo del 5%, en las pruebas F se compara una

$F_{exp} = s_1^2/s_2^2$, donde s_1 y s_2 son las varianzas de los métodos comparados; con una F que se obtiene de tablas o de Microsoft Excel® especificando el riesgo y los grados de libertad para cada muestra ($gl_i = n_i - 1$, con $i = 1, 2$ y n es el número de datos con los que se obtiene cada varianza), si $F_{exp} > F$ entonces $s_1 > s_2$; el método con la varianza menor es el que mejor reproduce el espectro infrarrojo.

| Exp. | PM3 | Δ | HF/6-31G* | Δ | HF/6-31G** | Δ |
|---------|-------------------|---------|-----------|--------|------------|--------|
| 428.99 | 421.83 | -7.16 | 423.97 | -5.02 | 429.86 | 0.87 |
| 486.62 | 500.18 | 13.56 | 459.34 | -27.28 | 511.42 | 24.80 |
| 571.43 | 566.50 | -4.93 | 567.10 | -4.33 | 551.15 | -20.28 |
| 628.57 | 625.20 | -3.37 | 628.61 | 0.04 | 611.92 | -16.65 |
| 651.43 | 647.94 | -3.49 | 648.22 | -3.21 | 643.13 | -8.30 |
| 689.52 | 693.07 | 3.55 | 699.48 | 9.96 | 696.82 | 7.30 |
| 758.10 | 772.37 | 14.27 | 765.15 | 7.05 | 758.35 | 0.25 |
| 784.06 | 785.21 | 1.15 | 788.12 | 4.06 | 786.94 | 2.88 |
| 800.00 | 809.47 | 9.47 | 812.08 | 12.08 | 812.70 | 12.70 |
| 834.29 | 844.97 | 10.68 | 835.24 | 0.95 | 836.54 | 2.25 |
| 913.04 | 914.25 | 1.21 | 926.64 | 13.60 | 913.42 | 0.38 |
| 952.17 | 962.11 | 9.94 | 958.59 | 6.42 | 961.22 | 9.05 |
| 998.10 | 997.33 | -0.77 | 1003.65 | 5.55 | 987.56 | -10.54 |
| 1043.81 | 1039.14 | -4.67 | 1054.65 | 10.84 | 1063.86 | 20.05 |
| 1112.38 | 1113.41 | 1.03 | 1116.97 | 4.59 | 1112.05 | -0.33 |
| 1150.48 | 1148.70 | -1.78 | 1146.69 | -3.79 | 1143.50 | -6.98 |
| 1180.45 | 1173.16 | -7.29 | 1181.58 | 1.13 | 1183.27 | 2.82 |
| 1287.62 | 1266.67 | -20.95 | 1289.54 | 1.92 | 1281.32 | -6.30 |
| 1344.76 | 1347.21 | 2.45 | 1356.71 | 11.95 | 1337.44 | -7.32 |
| 1375.24 | 1376.66 | 1.42 | 1370.39 | -4.85 | 1379.88 | 4.64 |
| 1432.38 | 1439.83 | 7.45 | 1426.12 | -6.26 | 1429.58 | -2.80 |
| 1531.43 | 1597.59 | 66.16 | 1514.15 | -17.28 | 1559.40 | 27.97 |
| 1626.67 | 1628.23 | 1.56 | 1634.38 | 7.71 | 1635.61 | 8.94 |
| 2854.96 | 2902.04 | 47.08 | 2861.37 | 6.41 | 2847.35 | -7.61 |
| 2984.73 | 2985.70 | 0.97 | 2980.27 | -4.46 | 2979.82 | -4.91 |
| 3083.97 | 3061.43 | -22.54 | 3075.65 | -8.32 | 3009.27 | -74.70 |
| 3404.58 | 3596.29 | 191.71 | 3489.91 | 85.33 | 3451.57 | 46.99 |
| | Media | 11 | | 4 | | 0 |
| | Varianza | 1606.17 | | 349.76 | | 427.20 |
| | Desv. Std. | 40.08 | | 18.70 | | 20.67 |

Tabla IV.1 Comparación estadística de los métodos para el compuesto LQM-324.

Para el compuesto LQM-324 los métodos HF/6-31G* y HF/6-31G** son los mejores, con desviaciones estándar de 18.70 y 20.67 cm⁻¹ respectivamente y no se puede distinguir estadísticamente entre sus varianzas, como se observa en la tabla IV.1, por lo que ambos describen igualmente bien el espectro experimental. Para esta comparación se consideraron 27 números de onda.

| Exp | PM3 | Δ | HF/6-31G* | Δ | HF/6-31G** | Δ |
|---------|-------------------|---------|-----------|---------|------------|--------|
| 445.71 | 437.87 | -7.84 | 453.65 | 7.94 | 441.68 | -4.03 |
| 499.05 | 503.32 | 4.27 | 489.08 | -9.97 | 498.41 | -0.64 |
| 552.38 | 551.18 | -1.20 | 554.44 | 2.06 | 560.32 | 7.94 |
| 594.29 | 596.82 | 2.53 | 581.00 | -13.29 | 565.09 | -29.20 |
| 624.76 | 624.21 | -0.55 | 648.77 | 24.01 | 632.70 | 7.94 |
| 659.05 | 691.78 | 32.73 | 662.97 | 3.92 | 644.42 | -14.63 |
| 704.76 | 694.84 | -9.92 | 701.06 | -3.70 | 724.12 | 19.36 |
| 758.10 | 749.88 | -8.22 | 758.44 | 0.34 | 766.92 | 8.82 |
| 792.38 | 810.74 | 18.36 | 790.09 | -2.29 | 787.79 | -4.59 |
| 881.58 | 892.48 | 10.90 | 889.10 | 7.52 | 891.26 | 9.68 |
| 910.48 | 908.78 | -1.70 | 917.89 | 7.41 | 908.70 | -1.78 |
| 944.76 | 936.63 | -8.13 | 935.59 | -9.17 | 931.28 | -13.48 |
| 975.24 | 990.70 | 15.46 | 990.40 | 15.16 | 974.37 | -0.87 |
| 1127.62 | 1126.60 | -1.02 | 1120.59 | -7.03 | 1129.51 | 1.89 |
| 1158.10 | 1166.08 | 7.98 | 1151.81 | -6.29 | 1143.22 | -14.88 |
| 1196.16 | 1199.75 | 3.59 | 1181.11 | -15.05 | 1194.52 | -1.64 |
| 1257.14 | 1236.44 | -20.70 | 1256.30 | -0.84 | 1261.64 | 4.50 |
| 1321.90 | 1323.99 | 2.09 | 1323.75 | 1.85 | 1323.59 | 1.69 |
| 1382.86 | 1381.67 | -1.19 | 1375.79 | -7.07 | 1380.89 | -1.97 |
| 1451.43 | 1421.66 | -29.77 | 1454.91 | 3.48 | 1450.79 | -0.64 |
| 1569.52 | 1552.37 | -17.15 | 1507.41 | -62.11 | 1590.05 | 20.53 |
| 1630.48 | 1641.56 | 11.08 | 1636.13 | 5.65 | 1601.08 | -29.40 |
| 2854.96 | 2902.70 | 47.74 | 2854.39 | -0.57 | 2861.08 | 6.12 |
| 2916.03 | 2914.96 | -1.07 | 2919.02 | 2.99 | 2928.20 | 12.17 |
| 3000.00 | 2986.97 | -13.03 | 2978.59 | -21.41 | 2931.01 | -68.99 |
| 3393.95 | 3639.16 | 245.21 | 3556.01 | 162.06 | 3518.53 | 124.58 |
| | Media | 11 | | 3 | | 1 |
| | Varianza | 2538.28 | | 1284.01 | | 956.47 |
| | Desv. Std. | 50.38 | | 35.83 | | 30.93 |

Tabla IV.2 comparación estadística de los métodos para el compuesto LQM-326.

Para el compuesto LQM-326, se puede distinguir entre PM3 y los *ab initio*, que resultan significativamente más precisos que el primero, pero no se puede

distinguir entre ambos HF. Los resultados se muestran en la tabla IV.2, para esta comparación se usaron 26 modos vibracionales.

| Exp | PM3 | Δ | HF/6-31G* | Δ | HF/6-31G** | Δ |
|------------|-------------------|----------|------------------|----------|-------------------|----------|
| 434.29 | 441.17 | 6.88 | 440.65 | 6.36 | 429.09 | -5.20 |
| 460.95 | 455.17 | -5.78 | 461.18 | 0.23 | 448.90 | -12.05 |
| 521.90 | 557.02 | 35.12 | 538.25 | 16.35 | 523.51 | 1.61 |
| 579.05 | 587.91 | 8.86 | 567.16 | -11.89 | 574.40 | -4.65 |
| 609.52 | 610.92 | 1.40 | 617.60 | 8.08 | 606.14 | -3.38 |
| 655.24 | 647.96 | -7.28 | 660.56 | 5.32 | 641.96 | -13.28 |
| 691.68 | 692.60 | 0.92 | 696.73 | 5.05 | 695.30 | 3.62 |
| 714.45 | 712.73 | -1.72 | 714.09 | -0.36 | 713.83 | -0.62 |
| 746.33 | 757.45 | 11.12 | 733.58 | -12.75 | 741.24 | -5.09 |
| 807.62 | 810.64 | 3.02 | 813.45 | 5.83 | 820.94 | 13.32 |
| 876.19 | 883.53 | 7.34 | 844.53 | -31.66 | 877.98 | 1.79 |
| 902.86 | 904.58 | 1.72 | 904.04 | 1.18 | 891.33 | -11.53 |
| 948.57 | 941.89 | -6.68 | 946.75 | -1.82 | 960.81 | 12.24 |
| 979.05 | 967.28 | -11.77 | 991.47 | 12.42 | 974.23 | -4.82 |
| 1001.90 | 1003.77 | 1.87 | 1004.62 | 2.72 | 1019.93 | 18.03 |
| 1032.38 | 1028.09 | -4.29 | 1014.09 | -18.29 | 1037.56 | 5.18 |
| 1081.90 | 1075.58 | -6.32 | 1068.92 | -12.98 | 1082.42 | 0.52 |
| 1102.19 | 1097.29 | -4.90 | 1107.44 | 5.25 | 1092.69 | -9.50 |
| 1127.62 | 1122.40 | -5.22 | 1124.91 | -2.71 | 1132.37 | 4.75 |
| 1154.29 | 1152.47 | -1.82 | 1147.29 | -7.00 | 1142.88 | -11.41 |
| 1226.83 | 1230.32 | 3.49 | 1231.65 | 4.82 | 1229.29 | 2.46 |
| 1295.90 | 1287.57 | -8.33 | 1289.00 | -6.90 | 1281.54 | -14.36 |
| 1326.33 | 1329.43 | 3.10 | 1324.41 | -1.92 | 1326.43 | 0.10 |
| 1340.82 | 1356.32 | 15.50 | 1355.66 | 14.84 | 1333.24 | -7.58 |
| 1390.48 | 1386.76 | -3.72 | 1398.77 | 8.29 | 1381.77 | -8.71 |
| 1462.86 | 1453.89 | -8.97 | 1462.48 | -0.38 | 1450.68 | -12.18 |
| 1535.24 | 1525.98 | -9.26 | 1520.22 | -15.02 | 1579.20 | 43.96 |
| 1695.24 | 1630.48 | -64.76 | 1664.29 | -30.95 | 1618.72 | -76.52 |
| 2908.40 | 2902.95 | -5.45 | 2894.89 | -13.51 | 2901.83 | -6.57 |
| 2938.93 | 2915.75 | -23.18 | 2941.67 | 2.74 | 2958.01 | 19.08 |
| 3000.00 | 2987.00 | -13.00 | 3003.40 | 3.40 | 2983.38 | -16.62 |
| 3511.45 | 3641.71 | 130.26 | 3572.26 | 60.81 | 3535.79 | 24.34 |
| | Media | 0 | | -1 | | -2 |
| | Varianza | 882.78 | | 285.84 | | 414.03 |
| | Desv. Std. | 29.71 | | 16.91 | | 20.35 |

Tabla IV.3 Comparación estadística de los métodos para el compuesto LQM-328.

En el caso del LQM-328 tampoco se puede distinguir entre los métodos *ab initio* utilizados pero sí entre estos y PM3, que resulta ser peor. Se utilizaron 32 modos vibracionales en esta comparación, como se observa en la tabla IV.3.

Para el LQM-329 se distingue que el método PM3 es peor que los otros dos pero no se puede decir cuál es mejor entre HF/6-31G* y HF/6-31G**. Se utilizaron 22 modos vibracionales, los resultados se encuentran en la tabla IV.4.

| Exp | PM3 | Δ | HF/6-31G* | Δ | HF/6-31G** | Δ |
|---------|-------------------|----------|-----------|----------|------------|----------|
| 457.14 | 450.80 | -6.34 | 438.31 | -18.83 | 426.17 | -30.97 |
| 502.86 | 503.40 | 0.54 | 509.05 | 6.19 | 495.76 | -7.10 |
| 529.52 | 513.55 | -15.97 | 524.12 | -5.40 | 522.78 | -6.74 |
| 552.38 | 554.95 | 2.57 | 559.32 | 6.94 | 545.11 | -7.27 |
| 628.57 | 624.67 | -3.90 | 640.89 | 12.32 | 626.79 | -1.78 |
| 681.90 | 682.67 | 0.77 | 681.19 | -0.71 | 680.14 | -1.76 |
| 765.71 | 773.58 | 7.87 | 761.84 | -3.87 | 766.04 | 0.33 |
| 796.19 | 799.03 | 2.84 | 788.96 | -7.23 | 786.34 | -9.85 |
| 830.48 | 831.22 | 0.74 | 841.18 | 10.70 | 817.86 | -12.62 |
| 902.86 | 905.74 | 2.88 | 906.24 | 3.38 | 898.82 | -4.04 |
| 937.14 | 931.95 | -5.19 | 946.40 | 9.26 | 939.62 | 2.48 |
| 990.48 | 998.80 | 8.32 | 991.70 | 1.22 | 982.55 | -7.93 |
| 1013.33 | 1015.46 | 2.13 | 1013.85 | 0.52 | 1015.25 | 1.92 |
| 1097.14 | 1085.93 | -11.21 | 1105.74 | 8.60 | 1099.02 | 1.88 |
| 1135.24 | 1126.41 | -8.83 | 1132.62 | -2.62 | 1131.51 | -3.73 |
| 1257.14 | 1270.42 | 13.28 | 1263.67 | 6.53 | 1254.16 | -2.98 |
| 1314.29 | 1315.59 | 1.30 | 1313.43 | -0.86 | 1310.80 | -3.49 |
| 1379.05 | 1381.83 | 2.78 | 1375.71 | -3.34 | 1381.04 | 1.99 |
| 1451.43 | 1426.13 | -25.30 | 1453.46 | 2.03 | 1450.79 | -0.64 |
| 1622.86 | 1635.42 | 12.56 | 1611.15 | -11.71 | 1616.41 | -6.45 |
| 2916.03 | 2916.03 | 0.00 | 2913.68 | -2.35 | 2938.78 | 22.75 |
| 3389.31 | 3618.73 | 229.42 | 3528.84 | 139.53 | 3492.32 | 103.01 |
| | Media | 10 | | 7 | | 1 |
| | Varianza | 2489.98 | | 934.62 | | 601.88 |
| | Desv. Std. | 49.90 | | 30.57 | | 24.53 |

Tabla IV.4 Comparación estadística de los métodos para el compuesto LQM-329.

En caso del LQM-330 sí se puede distinguir que HF/6-31G** es el que mejor reproduce el espectro, también se distingue estadísticamente que PM3 es el más malo. Se utilizan 24 modos vibracionales para la comparación y esta se muestra en la tabla IV.5. Este es el único caso en el que se ha podido distinguir entre HF/6-31G* y HF/6-31G**; en general no se ha observado diferencia significativa entre estas dos bases con el método de HF, en su capacidad para predecir el espectro IR de estos compuestos, aunque sí se distingue que son mejores que PM3.

| Exp | PM3 | Δ | HF/6-31G* | Δ | HF/6-31G** | Δ |
|---------|-------------------|----------|-----------|----------|------------|----------|
| 456.52 | 452.93 | -3.59 | 455.85 | -0.67 | 443.61 | -12.91 |
| 567.62 | 580.44 | 12.82 | 566.43 | -1.19 | 550.85 | -16.77 |
| 592.75 | 600.34 | 7.59 | 601.50 | 8.75 | 585.69 | -7.06 |
| 636.19 | 623.85 | -12.34 | 647.69 | 11.50 | 636.53 | 0.34 |
| 681.90 | 693.21 | 11.31 | 680.02 | -1.88 | 683.64 | 1.74 |
| 718.84 | 714.50 | -4.34 | 707.08 | -11.76 | 716.43 | -2.41 |
| 765.71 | 747.36 | -18.35 | 764.65 | -1.06 | 765.86 | 0.15 |
| 807.25 | 809.91 | 2.66 | 813.33 | 6.08 | 788.01 | -19.24 |
| 826.87 | 844.33 | 17.46 | 856.76 | 29.89 | 832.68 | 5.81 |
| 899.05 | 908.15 | 9.10 | 911.58 | 12.53 | 906.55 | 7.50 |
| 956.19 | 950.17 | -6.02 | 953.72 | -2.47 | 959.71 | 3.52 |
| 975.24 | 988.83 | 13.59 | 989.06 | 13.82 | 974.32 | -0.92 |
| 1024.76 | 1028.85 | 4.09 | 1017.03 | -7.73 | 1021.40 | -3.36 |
| 1123.81 | 1122.72 | -1.09 | 1117.68 | -6.13 | 1128.56 | 4.75 |
| 1280.00 | 1279.46 | -0.54 | 1285.52 | 5.52 | 1281.10 | 1.10 |
| 1379.05 | 1382.26 | 3.21 | 1382.28 | 3.23 | 1378.70 | -0.35 |
| 1391.30 | 1386.48 | -4.82 | 1399.33 | 8.03 | 1401.88 | 10.58 |
| 1455.24 | 1463.28 | 8.04 | 1455.01 | -0.23 | 1451.11 | -4.13 |
| 1550.72 | 1526.27 | -24.45 | 1514.25 | -36.47 | 1565.19 | 14.47 |
| 1600.00 | 1592.92 | -7.08 | 1610.69 | 10.69 | 1600.13 | 0.13 |
| 2206.11 | 2467.40 | 261.29 | 2347.36 | 141.25 | 2284.92 | 78.81 |
| 2847.33 | 2902.24 | 54.91 | 2859.49 | 12.16 | 2847.04 | -0.29 |
| 2916.03 | 2915.84 | -0.19 | 2922.41 | 6.38 | 2885.35 | -30.68 |
| 3458.02 | 3616.71 | 158.69 | 3507.28 | 49.26 | 3468.91 | 10.89 |
| | Media | 21 | | 11 | | 3 |
| | Varianza | 4208.86 | | 1094.20 | | 378.35 |
| | Desv. Std. | 64.88 | | 33.08 | | 19.45 |

Tabla IV.5 Comparación estadística de los métodos para el compuesto LQM-330.

4.3 Otros resultados teóricos.

La entalpía y energía libre calculadas son absolutas, pero debido a nuestra incapacidad de medirlas, no tienen un significado tangible, por lo que además se reportan las entalpías y energías libres de formación (ΔH_f^o y ΔG_f^o respectivamente) calculadas como la entalpía o energía libre de la molécula menos la suma de las entalpías o energías libres de los átomos que conforman la molécula, en su estado basal. Estas propiedades se encuentran en la tabla IV.6.

| | | <i>H</i> (hartrees) | <i>G</i> (hartrees) | ΔH_f^o (hartrees) | ΔG_f^o (hartrees) | ΔH_f^o (kcal/mol) | ΔG_f^o (kcal/mol) |
|---------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---|
| LQM-324 | PM3 | 0.210295 | 0.149161 | -6.218083 | -5.800728 | -3901.91 | -3640.01 |
| | HF/6-31G* | -1155.291626 | -1155.349198 | -4.327771 | -3.906840 | -2715.72 | -2451.58 |
| | HF/6-31G** | -1155.319937 | -1155.377523 | -4.356082 | -3.935165 | -2733.49 | -2469.36 |
| LQM-326 | PM3 | 0.252961 | 0.189863 | -7.037754 | -6.574539 | -4416.26 | -4125.59 |
| | HF/6-31G* | -1029.833940 | -1029.893601 | -5.166559 | -4.699888 | -3242.07 | -2949.23 |
| | HF/6-31G** | -1029.870324 | -1029.930088 | -5.202943 | -4.736375 | -3264.90 | -2972.12 |
| LQM-328 | PM3 | 0.196147 | 0.135167 | -6.614876 | -6.175646 | -4150.90 | -3875.28 |
| | HF/6-31G* | -1065.662001 | -1065.719431 | -4.789988 | -4.347191 | -3005.77 | -2727.91 |
| | HF/6-31G** | -1065.695214 | -1065.752672 | -4.823201 | -4.380432 | -3026.61 | -2748.76 |
| LQM-329 | PM3 | 0.304322 | 0.228365 | -9.019788 | -8.399195 | -5660.01 | -5270.58 |
| | HF/6-31G* | -1673.046948 | -1673.117695 | -6.506364 | -5.880537 | -4082.81 | -3690.10 |
| | HF/6-31G** | -1673.095881 | -1673.166649 | -6.555297 | -5.929491 | -4113.51 | -3720.81 |
| LQM-330 | PM3 | 0.277240 | 0.219155 | -6.362776 | -5.959610 | -3992.71 | -3739.71 |
| | HF/6-31G* | -1043.559734 | -1043.615228 | -4.573828 | -4.168057 | -2870.12 | -2615.50 |
| | HF/6-31G** | -1043.587935 | -1043.643441 | -4.602029 | -4.196270 | -2887.82 | -2633.20 |

Tabla IV.6 Propiedades termodinámicas teóricas a 25°C y 1atm.

En esta tabla se observa que hay una diferencia muy grande entre las energías absolutas de PM3 y HF debido a que el primero solo considera a los electrones de las capas de valencia y no toma en cuenta gran parte de la energía electrónica; en las energías relativas se observa una gran diferencia

entre HF y PM3 pero no entre HF/6-31G* y HF/6-31G**. No se cuenta con datos experimentales para comparar estos resultados.

Se reportan en la tabla IV.7 el momento dipolar y los valores propios del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el del desocupado de menor energía (LUMO), también conocidos como orbitales frontera. Además de darnos información sobre la reactividad de la molécula, la energía necesaria para excitar un electrón del HOMO al LUMO por lo general cae en la región del espectro visible y se expresa como el color del compuesto, así que se calcula también la longitud de onda del fotón absorbido con esta energía y el color que se espera observar; cabe mencionar que los compuestos, a temperatura ambiente y presión atmosférica, son sólidos de colores pardos claros, que absorberían a longitudes de onda mayores a las calculadas por HF y menores a las de PM3.

| | | Momento dipolar (Debye) | HOMO (kcal/mol) | LUMO (kcal/mol) | λ (nm) | color teórico |
|---------|------------|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------------|
| LQM-324 | PM3 | 1.9074 | -216.34 | -22.17 | 537.8 | Violeta azulado |
| | HF/6-31G* | 4.9297 | -212.45 | 44.81 | 405.9 | Amarillo verdoso |
| | HF/6-31G** | 4.9146 | -212.75 | 44.68 | 405.6 | Amarillo verdoso |
| LQM-326 | PM3 | 0.9444 | -200.35 | 5.95 | 506.1 | Rojo purpúreo |
| | HF/6-31G* | 1.8241 | -182.21 | 91.52 | 381.5 | Incoloro |
| | HF/6-31G** | 1.8036 | -181.85 | 91.52 | 382.0 | Incoloro |
| LQM-328 | PM3 | 0.7970 | -197.54 | 3.32 | 519.9 | Morado |
| | HF/6-31G* | 1.6411 | -178.49 | 86.99 | 393.3 | Incoloro/Amarillento |
| | HF/6-31G** | 1.6318 | -178.25 | 86.78 | 394.0 | Incoloro/Amarillento |
| LQM-329 | PM3 | 1.6083 | -201.49 | -2.89 | 525.8 | Violeta |
| | HF/6-31G* | 3.7808 | -189.13 | 85.58 | 380.1 | Incoloro |
| | HF/6-31G** | 3.7501 | -188.91 | 85.78 | 380.1 | Incoloro |
| LQM-330 | PM3 | 1.2417 | -214.05 | -10.20 | 512.2 | Púrpura |
| | HF/6-31G* | 4.5717 | -203.95 | 65.51 | 387.5 | Incoloro |
| | HF/6-31G** | 4.5928 | -203.70 | 65.64 | 387.7 | Incoloro |

Tabla IV.7 Momento dipolar, energías de los orbitales frontera y colores teóricos.

Otra interpretación que se le da a las energías HOMO y LUMO en cálculos *ab initio* es el dado por el teorema de Koopmans, que dice que la energía HOMO es aproximadamente igual a la primera energía de ionización, y la energía LUMO a la primera afinidad electrónica.

La forma de los orbitales frontera calculados por PM3 son parecidos, en algunos casos, a los obtenidos por HF, en otros son diferentes; los mapas de potencial electrostático de PM3 son muy diferentes a los de HF. Las diferencias entre las superficies obtenidas por HF/6-31G* y HF/6-31G** son mínimas, tanto para las de orbitales frontera como para los mapas de potencial. Por brevedad solo se incluyen las obtenidas con HF/6-31G*; estas superficies nos ayudan a inferir sobre la reactividad de los compuestos ya que al reaccionar dos moléculas, se traslapan el orbital HOMO de una con el LUMO de la otra (Fleming, 1976), por lo que es importante la forma de estos orbitales. En las superficies de densidad de potencial electrostático se muestran en rojo los potenciales negativos de mayor intensidad (más repulsivos para cargas negativas), y en azul los más positivos (atractivos para un grupo rico en electrones), la escala va de -6×10^{-2} a $6 \times 10^{-2} eV$; de esa forma podemos saber qué partes de la molécula son más susceptibles a ataques nucleofílicos o electrofílicos.

En la figura IV.5 se observan las superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático para el LQM-324. El potencial en el anillo es neutro (verde), lo que indica dificultad para una sustitución electrofílica aromática debida al grupo nitro desactivante, aunque dicha reacción es posible por la forma de los orbitales frontera. Se observan los potenciales mayores en las regiones donde están los oxígenos y el azufre, aunque este último no es reactivo por la forma del HOMO y el LUMO; el potencial más positivo (azul) se

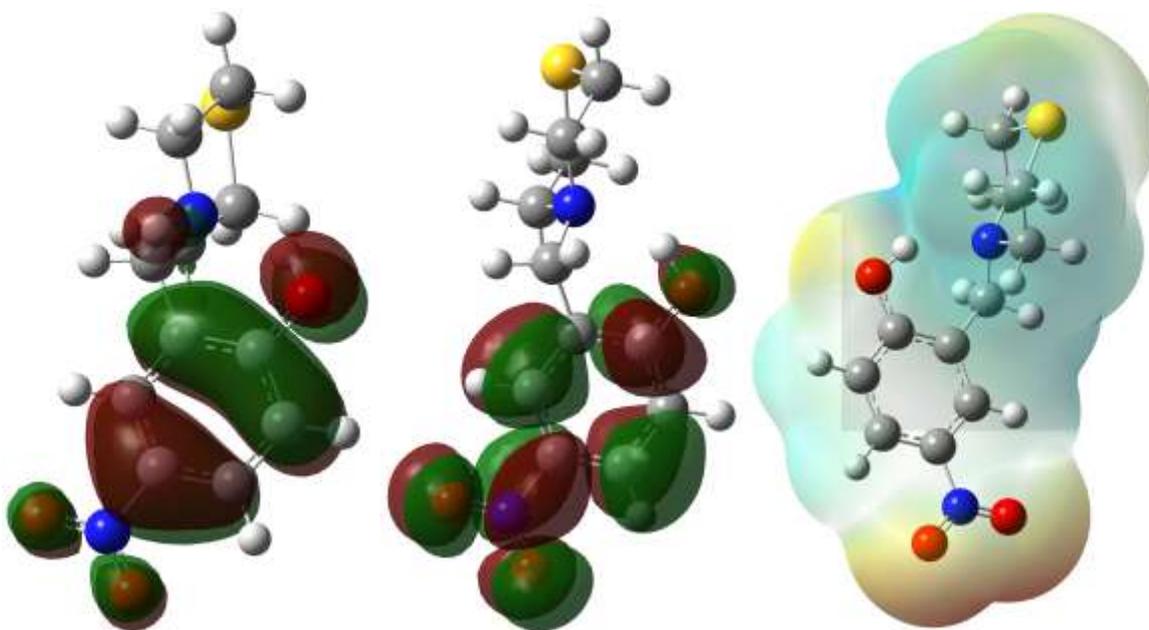


Figura IV.5 Superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático del LQM-324.

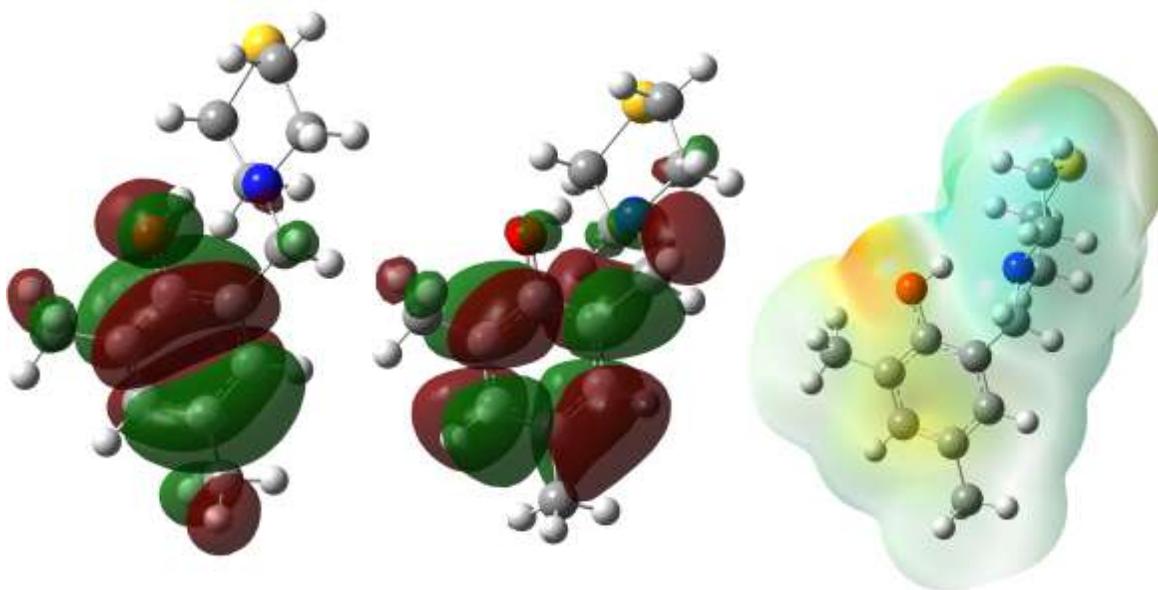


Figura IV.6 Superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático del LQM-326.

observa cerca del protón que forma el puente de hidrógeno pero el efecto estérico le dificulta reaccionar. Es posible un ataque electrofílico al oxígeno fenólico, lo cual produciría la protonación del nitrógeno del anillo

tiomorfolínico; también es posible, aunque más difícil la disociación del protón fenólico por parte de una base.

En las superficies del LQM-326, mostradas en la figura IV.6, se observa la no reactividad del azufre a pesar del potencial ligeramente positivo en sus alrededores debido a que ni el HOMO ni el LUMO ocupan esa región; el anillo aromático presenta un potencial poco positivo y la forma de los orbitales frontera hacen posible una sustitución electrofílica aromática en posición 5 del anillo aromático (la numeración de acuerdo a las reglas de la IUPAC), que es la menos impedida estéricamente. Es posible el ataque electrofílico al oxígeno fenólico; y también posible pero menos probable por impedimento estérico, el ataque nucleofílico al protón fenólico. También podría ser posible un ataque nucleofílico a un hidrógeno bencílico con la subsecuente formación del carbocatión homónimo (bencílico), estabilizado también por los electrones libres del nitrógeno; aunque si esto ocurriera se rompería el puente de hidrógeno.

Para el LQM-328, las superficies se muestran en la figura IV.7, en ellas se observa que hay posibilidad de un ataque electrofílico al oxígeno del grupo OH o más difícilmente un ataque nucleofílico al protón del mismo grupo funcional; puede haber sustitución electrofílica aromática ya que el impedimento estérico es menor y el potencial y la forma de los orbitales frontera en esa zona son adecuados. También son posibles el ataque nucleofílico a un hidrógeno bencílico y el ataque electrofílico al oxígeno en posición 4 del anillo aromático.

En las superficies del LQM-329, mostradas en la figura IV.8, ambos azufres presentan potencial negativo pero carecen de reactividad por la forma de los orbitales frontera. El nitrógeno del grupo (tiomorfolinilmetil) en posición 4

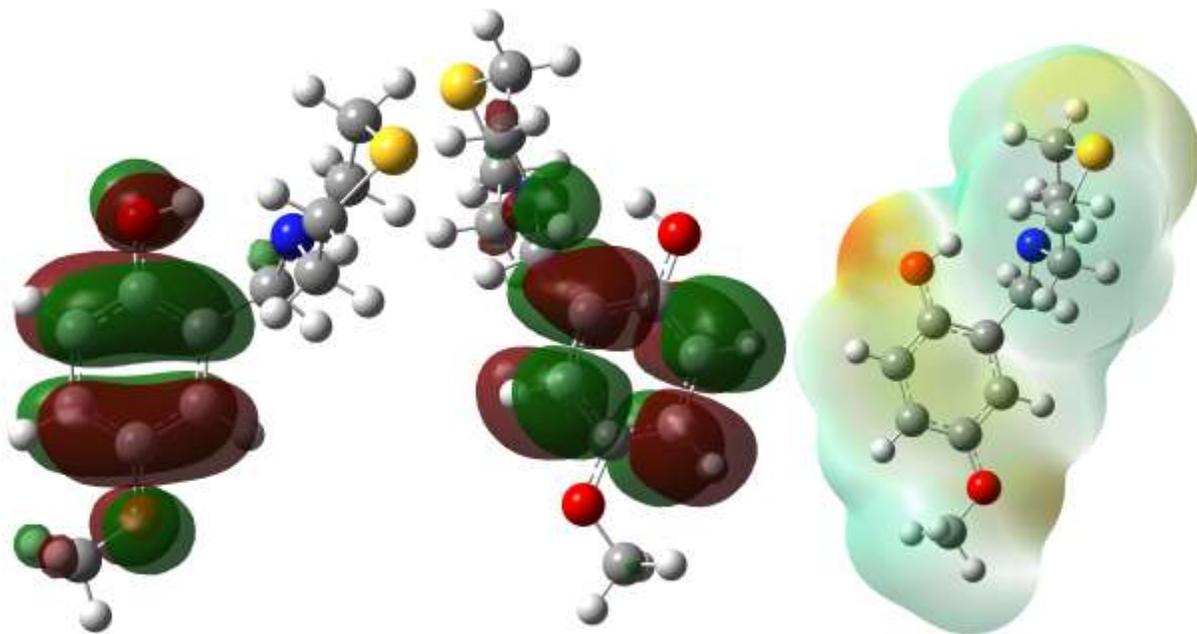


Figura IV.7 Superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático del LQM-328.

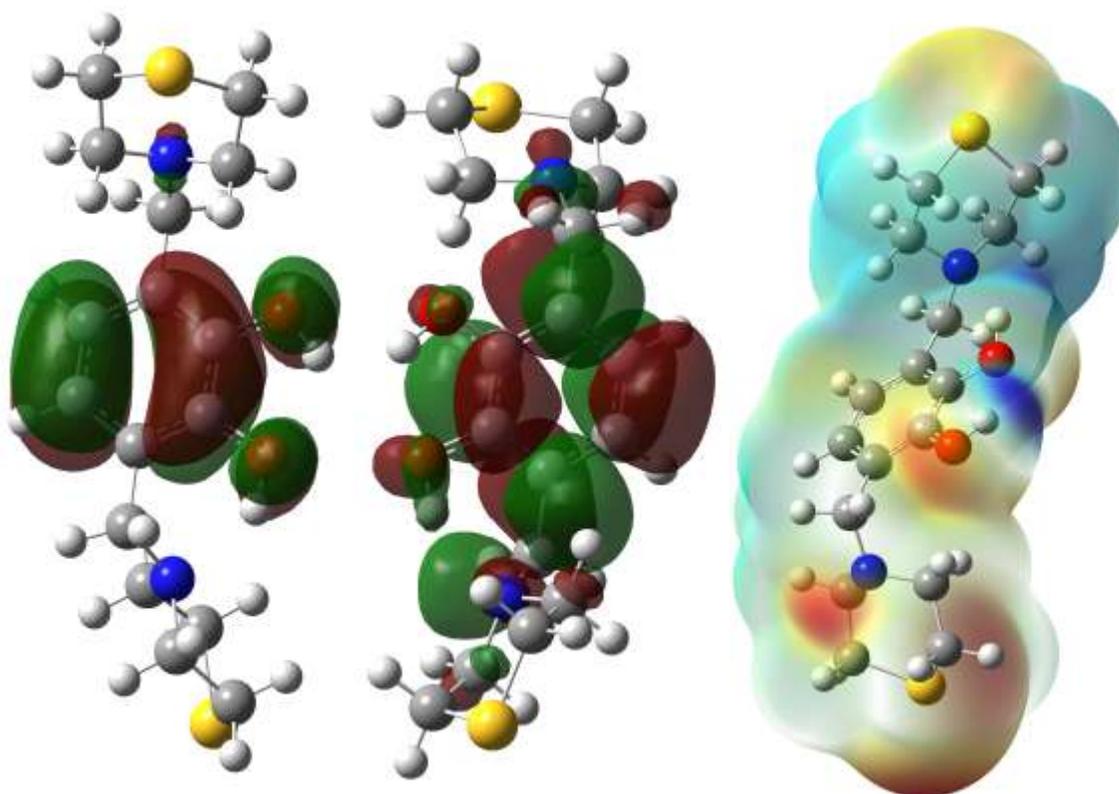


Figura IV.8 Superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático del LQM-329.

puede ser atacado electrofílicamente. Puede haber sustitución electrofílica aromática. El oxígeno en posición 1 es susceptible a un ataque electrofílico y su protón a uno nucleofílico; el grupo similar en posición 2 es susceptible a los mismos ataques pero con mayor dificultad. Es más probable la formación de un carbocatión bencílico en el sustituyente en posición 3 que en el que está en 6 por la forma del orbital LUMO, pero ambas son poco probables por la baja intensidad del potencial en esas zonas.

En las superficies del LQM-330, en la figura IV.9, el grupo ciano muestra un fuerte potencial negativo y la forma de los orbitales frontera dan la posibilidad de un ataque electrofílico en el nitrógeno de este grupo funcional. Puede haber sustitución electrofílica aromática. El oxígeno puede ser atacado electrofílicamente, el protón en ese oxígeno puede ser atacado nucleofílicamente, pero el puente de hidrógeno que forma lo dificulta. Hay poca probabilidad pero es posible la formación de un carbocatión bencílico por el ataque electrofílico a un hidrógeno en esa posición.

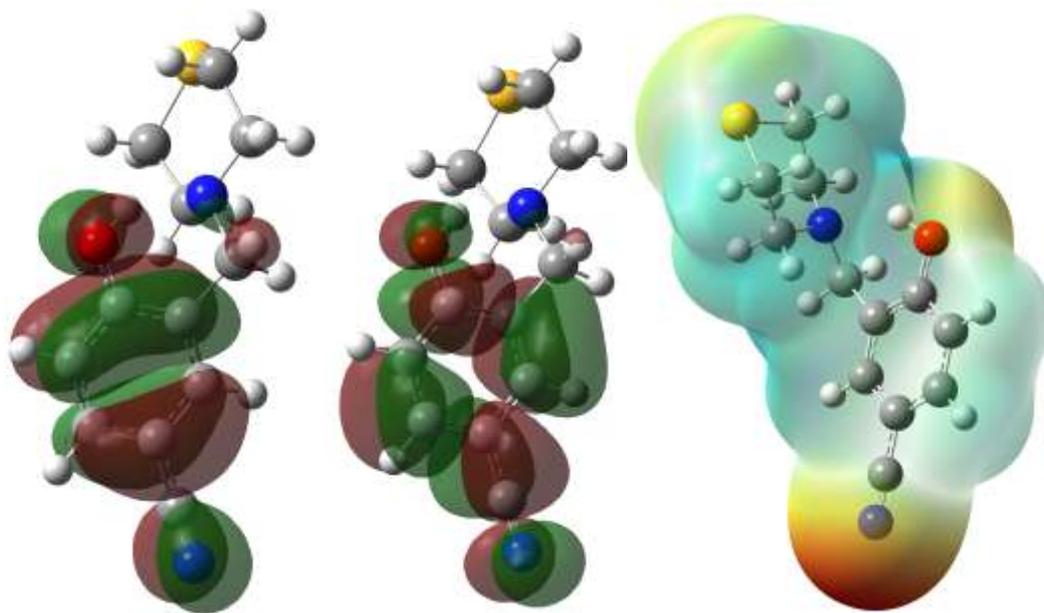


Figura IV.9 Superficies de HOMO, LUMO y mapa de potencial electrostático del LQM-330.

5. Conclusiones

Se hallaron factores de escalamiento adecuados para este conjunto de moléculas, para los métodos empleados; dichos factores se aplicaron a los modos vibracionales teóricos y de esta forma se realizó la comparación estadística. En dicha comparación, no se pudo hallar una diferencia significativa entre las precisiones de los métodos HF/6-31G* y HF/6-31G** en la descripción de los espectros IR experimentales de este grupo de compuestos; aunque HF resultó más preciso que PM3.

6. Perspectivas

Los modelos moleculares calculados son útiles para visualizar propiedades moleculares, como la forma de los orbitales frontera, y de esta forma inferir, como se hizo, en la reactividad de la molécula. También pueden ser utilizados en estudios de interacción fármaco-receptor para estudiar su actividad biológica. Las propiedades termodinámicas no han sido obtenidas experimentalmente, de modo que no sabemos la exactitud de los cálculos realizados.

Para profundizar más la investigación teórica de estos compuestos se podría:

- Calcular modos vibracionales anarmónicos usando el método de campo autoconsistente vibracional VSCF (Bowman, 1978; Camey, 1978) para intentar reproducir mejor el espectro vibracional sin la necesidad de un factor de escalamiento, y obtener propiedades termodinámicas más cercanas a las reales.

- Obtener las propiedades fisicoquímicas experimentales y comparar con las teóricas.
- Realizar extrapolaciones de la energía electrónica a base completa (CBS) (Nyden, et al. 1981; Montgomery Jr. et al. 2000) a partir de los cálculos de optimización geométrica que mejor hayan descrito la geometría experimental y comparar las propiedades termodinámicas obtenidas de esta forma con las experimentales.

Apéndice I - Tablas de vibraciones calculadas (cm⁻¹)

LQM-324: 4-nitro-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol

| # | PM3 | HF/6-31G* | HF/6-31G** | | | | |
|----|---------|-----------|------------|----|---------|---------|---------|
| 1 | 26.34 | 34.3226 | 34.2505 | 41 | 1013.71 | 1111.64 | 1108.78 |
| 2 | 28.75 | 50.7522 | 50.7390 | 42 | 1030.52 | 1126.71 | 1122.23 |
| 3 | 47.73 | 56.5878 | 57.1212 | 43 | 1039.14 | 1166.65 | 1161.00 |
| 4 | 54.67 | 72.1550 | 72.1369 | 44 | 1063.20 | 1213.03 | 1208.93 |
| 5 | 104.86 | 133.681 | 133.780 | 45 | 1075.42 | 1235.59 | 1230.75 |
| 6 | 142.58 | 151.383 | 150.783 | 46 | 1113.41 | 1248.13 | 1244.00 |
| 7 | 157.17 | 197.624 | 197.749 | 47 | 1123.54 | 1268.46 | 1263.69 |
| 8 | 171.67 | 209.806 | 209.628 | 48 | 1127.19 | 1277.86 | 1275.79 |
| 9 | 194.63 | 260.654 | 260.763 | 49 | 1148.70 | 1307.06 | 1299.43 |
| 10 | 251.97 | 293.351 | 293.095 | 50 | 1164.13 | 1328.48 | 1324.64 |
| 11 | 277.24 | 309.403 | 308.412 | 51 | 1171.78 | 1350.53 | 1344.63 |
| 12 | 302.54 | 325.985 | 325.385 | 52 | 1173.16 | 1367.71 | 1359.42 |
| 13 | 333.72 | 359.381 | 359.549 | 53 | 1227.79 | 1387.61 | 1380.05 |
| 14 | 365.10 | 392.450 | 392.643 | 54 | 1231.92 | 1426.48 | 1421.45 |
| 15 | 385.23 | 416.309 | 416.402 | 55 | 1236.50 | 1437.28 | 1431.88 |
| 16 | 421.83 | 450.505 | 449.314 | 56 | 1266.67 | 1454.22 | 1444.13 |
| 17 | 438.51 | 468.993 | 468.804 | 57 | 1309.14 | 1465.32 | 1456.04 |
| 18 | 455.45 | 488.581 | 488.478 | 58 | 1326.25 | 1500.78 | 1490.42 |
| 19 | 500.18 | 508.123 | 507.855 | 59 | 1347.21 | 1515.92 | 1506.62 |
| 20 | 509.90 | 581.559 | 581.154 | 60 | 1360.68 | 1528.44 | 1519.82 |
| 21 | 566.50 | 602.173 | 601.719 | 61 | 1364.25 | 1549.03 | 1539.68 |
| 22 | 597.37 | 627.318 | 626.303 | 62 | 1368.41 | 1577.57 | 1568.04 |
| 23 | 625.20 | 695.363 | 695.359 | 63 | 1376.66 | 1609.57 | 1593.13 |
| 24 | 641.03 | 717.056 | 716.996 | 64 | 1382.82 | 1617.90 | 1603.11 |
| 25 | 647.94 | 732.096 | 730.829 | 65 | 1386.89 | 1620.03 | 1614.99 |
| 26 | 693.07 | 773.766 | 772.444 | 66 | 1439.83 | 1627.18 | 1624.26 |
| 27 | 710.89 | 786.205 | 791.839 | 67 | 1509.06 | 1640.57 | 1624.52 |
| 28 | 713.05 | 805.147 | 807.101 | 68 | 1597.59 | 1649.56 | 1633.77 |
| 29 | 772.37 | 846.404 | 846.125 | 69 | 1601.63 | 1664.20 | 1649.51 |
| 30 | 785.21 | 862.545 | 861.756 | 70 | 1628.23 | 1674.94 | 1671.49 |
| 31 | 809.47 | 871.814 | 869.138 | 71 | 1763.16 | 1774.66 | 1772.05 |
| 32 | 844.97 | 898.323 | 894.248 | 72 | 1792.57 | 1807.94 | 1806.31 |
| 33 | 873.38 | 923.938 | 923.525 | 73 | 1887.37 | 1859.36 | 1858.65 |
| 34 | 887.68 | 952.174 | 950.615 | 74 | 2902.04 | 3165.23 | 3143.55 |
| 35 | 910.38 | 1025.04 | 1023.82 | 75 | 2916.34 | 3167.92 | 3146.87 |
| 36 | 914.25 | 1042.10 | 1037.98 | 76 | 2916.94 | 3177.93 | 3157.96 |
| 37 | 929.99 | 1060.39 | 1056.86 | 77 | 2966.97 | 3233.04 | 3213.39 |
| 38 | 962.11 | 1069.55 | 1066.91 | 78 | 2979.98 | 3239.27 | 3219.51 |
| 39 | 997.33 | 1097.29 | 1092.29 | 79 | 2982.07 | 3240.60 | 3220.55 |
| 40 | 1002.97 | 1110.23 | 1107.16 | 80 | 2985.70 | 3255.81 | 3235.63 |
| | | | | 81 | 2986.35 | 3276.42 | 3255.90 |

| | | | |
|----|---------|---------|---------|
| 82 | 3012.61 | 3294.68 | 3276.81 |
| 83 | 3026.88 | 3296.76 | 3278.88 |
| 84 | 3057.68 | 3402.27 | 3386.16 |
| 85 | 3058.21 | 3422.92 | 3405.14 |

| | | | |
|----|---------|---------|---------|
| 86 | 3061.43 | 3438.24 | 3419.62 |
| 87 | 3596.29 | 3860.52 | 3922.24 |

LQM-326: 4,6-dimetil-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol

| # | PM3 | HF/6-31G* | HF/6-31G** | | | | |
|----|--------|-----------|------------|----|---------|---------|---------|
| 1 | 26.55 | 37.76 | 35.92 | 38 | 936.63 | 1060.00 | 1056.36 |
| 2 | 33.31 | 40.81 | 39.16 | 39 | 990.70 | 1062.01 | 1058.27 |
| 3 | 44.84 | 55.11 | 55.20 | 40 | 998.57 | 1095.58 | 1090.56 |
| 4 | 47.55 | 57.72 | 58.00 | 41 | 1003.66 | 1102.75 | 1097.37 |
| 5 | 89.33 | 129.73 | 128.72 | 42 | 1008.26 | 1111.82 | 1107.24 |
| 6 | 104.20 | 141.55 | 138.58 | 43 | 1025.56 | 1120.42 | 1115.03 |
| 7 | 149.17 | 160.15 | 159.32 | 44 | 1032.93 | 1135.53 | 1130.20 |
| 8 | 165.01 | 197.07 | 197.07 | 45 | 1040.00 | 1166.94 | 1161.18 |
| 9 | 183.95 | 231.83 | 231.95 | 46 | 1061.16 | 1170.70 | 1162.69 |
| 10 | 197.73 | 248.48 | 248.39 | 47 | 1073.94 | 1173.26 | 1165.58 |
| 11 | 228.02 | 275.10 | 274.89 | 48 | 1088.38 | 1239.59 | 1236.06 |
| 12 | 245.67 | 284.08 | 284.22 | 49 | 1106.43 | 1266.22 | 1262.08 |
| 13 | 296.35 | 304.48 | 304.53 | 50 | 1114.62 | 1274.13 | 1269.79 |
| 14 | 313.84 | 323.98 | 323.67 | 51 | 1124.23 | 1288.06 | 1283.53 |
| 15 | 349.76 | 359.93 | 359.35 | 52 | 1126.60 | 1306.54 | 1299.11 |
| 16 | 368.79 | 393.54 | 394.02 | 53 | 1147.96 | 1344.41 | 1336.60 |
| 17 | 410.06 | 422.69 | 422.89 | 54 | 1166.08 | 1365.40 | 1357.41 |
| 18 | 437.87 | 451.61 | 450.62 | 55 | 1171.91 | 1376.53 | 1368.85 |
| 19 | 458.22 | 471.80 | 471.35 | 56 | 1199.75 | 1389.71 | 1387.17 |
| 20 | 476.11 | 501.82 | 501.91 | 57 | 1229.91 | 1426.66 | 1419.14 |
| 21 | 503.32 | 541.02 | 541.15 | 58 | 1236.44 | 1438.71 | 1433.68 |
| 22 | 541.85 | 566.09 | 566.38 | 59 | 1289.10 | 1452.92 | 1442.68 |
| 23 | 551.18 | 613.32 | 613.10 | 60 | 1312.44 | 1464.33 | 1455.25 |
| 24 | 571.23 | 636.65 | 636.72 | 61 | 1323.99 | 1499.48 | 1489.03 |
| 25 | 596.82 | 642.70 | 642.15 | 62 | 1334.77 | 1514.50 | 1504.08 |
| 26 | 624.21 | 717.67 | 718.98 | 63 | 1358.81 | 1521.89 | 1511.79 |
| 27 | 691.78 | 719.80 | 723.01 | 64 | 1363.76 | 1546.42 | 1536.74 |
| 28 | 694.84 | 733.38 | 732.30 | 65 | 1368.62 | 1567.75 | 1551.34 |
| 29 | 714.78 | 775.51 | 773.98 | 66 | 1370.10 | 1570.40 | 1554.61 |
| 30 | 749.88 | 822.92 | 822.86 | 67 | 1377.09 | 1578.78 | 1569.19 |
| 31 | 810.74 | 838.98 | 838.89 | 68 | 1381.67 | 1592.61 | 1583.48 |
| 32 | 843.55 | 873.99 | 871.50 | 69 | 1385.94 | 1609.41 | 1592.78 |
| 33 | 860.94 | 899.48 | 895.22 | 70 | 1392.45 | 1619.27 | 1603.00 |
| 34 | 892.48 | 983.52 | 980.81 | 71 | 1394.37 | 1626.83 | 1608.43 |
| 35 | 905.32 | 1015.37 | 1012.80 | 72 | 1398.09 | 1630.05 | 1614.29 |
| 36 | 908.78 | 1029.22 | 1027.03 | 73 | 1410.31 | 1632.15 | 1615.16 |
| 37 | 929.99 | 1034.95 | 1032.61 | 74 | 1421.66 | 1640.76 | 1624.07 |
| | | | | 75 | 1501.81 | 1649.36 | 1633.35 |

| | | | | | | | |
|----|---------|---------|---------|----|---------|---------|---------|
| 76 | 1552.37 | 1652.11 | 1638.19 | 89 | 3040.74 | 3248.31 | 3232.42 |
| 77 | 1611.06 | 1663.58 | 1648.62 | 90 | 3043.40 | 3253.32 | 3233.00 |
| 78 | 1641.56 | 1667.49 | 1661.44 | 91 | 3058.46 | 3268.11 | 3251.23 |
| 79 | 1794.64 | 1809.88 | 1806.87 | 92 | 3058.99 | 3273.42 | 3258.38 |
| 80 | 1808.13 | 1821.57 | 1819.41 | 93 | 3069.32 | 3281.57 | 3261.16 |
| 81 | 2902.70 | 3154.70 | 3133.14 | 94 | 3069.32 | 3282.01 | 3266.42 |
| 82 | 2914.96 | 3157.51 | 3136.49 | 95 | 3074.69 | 3292.81 | 3275.07 |
| 83 | 2915.52 | 3168.20 | 3148.22 | 96 | 3076.62 | 3294.90 | 3277.13 |
| 84 | 2967.76 | 3198.72 | 3178.99 | 97 | 3168.18 | 3343.28 | 3327.50 |
| 85 | 2980.09 | 3211.13 | 3190.95 | 98 | 3170.55 | 3346.09 | 3330.69 |
| 86 | 2980.92 | 3229.00 | 3210.04 | 99 | 3639.16 | 3933.64 | 3998.33 |
| 87 | 2986.68 | 3236.91 | 3216.96 | | | | |
| 88 | 2986.97 | 3240.62 | 3220.06 | | | | |

LQM-328: 4-metoksi-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol

| # | PM3 | HF/6-31G* | HF/6-31G** | | | | |
|----|--------|-----------|------------|----|---------|---------|---------|
| 1 | 25.84 | 33.91 | 33.71 | 29 | 757.45 | 811.48 | 811.17 |
| 2 | 40.43 | 55.63 | 55.78 | 30 | 810.64 | 842.53 | 842.31 |
| 3 | 46.88 | 56.63 | 56.62 | 31 | 842.27 | 873.06 | 870.58 |
| 4 | 53.77 | 73.72 | 73.87 | 32 | 849.21 | 899.84 | 895.63 |
| 5 | 114.01 | 143.64 | 143.41 | 33 | 883.53 | 934.21 | 932.88 |
| 6 | 149.11 | 165.30 | 164.87 | 34 | 904.58 | 1000.04 | 997.70 |
| 7 | 167.65 | 215.42 | 215.42 | 35 | 910.40 | 1014.53 | 1012.87 |
| 8 | 185.23 | 230.53 | 230.49 | 36 | 930.18 | 1047.29 | 1043.05 |
| 9 | 200.03 | 258.12 | 257.87 | 37 | 941.89 | 1059.24 | 1056.05 |
| 10 | 206.60 | 279.15 | 276.31 | 38 | 967.28 | 1060.58 | 1059.84 |
| 11 | 249.73 | 290.92 | 290.27 | 39 | 998.56 | 1096.76 | 1091.83 |
| 12 | 277.33 | 295.38 | 294.93 | 40 | 1003.77 | 1111.30 | 1107.08 |
| 13 | 328.96 | 324.89 | 324.40 | 41 | 1019.48 | 1121.78 | 1116.83 |
| 14 | 342.00 | 398.96 | 398.76 | 42 | 1028.09 | 1164.54 | 1159.01 |
| 15 | 376.99 | 425.94 | 425.85 | 43 | 1040.04 | 1182.43 | 1179.05 |
| 16 | 420.85 | 441.69 | 441.77 | 44 | 1061.59 | 1225.04 | 1221.28 |
| 17 | 424.44 | 449.02 | 448.15 | 45 | 1075.58 | 1233.40 | 1230.02 |
| 18 | 441.17 | 469.16 | 468.84 | 46 | 1097.29 | 1244.37 | 1241.69 |
| 19 | 455.17 | 487.45 | 487.60 | 47 | 1113.14 | 1269.13 | 1264.29 |
| 20 | 492.94 | 510.15 | 510.11 | 48 | 1122.40 | 1294.57 | 1286.78 |
| 21 | 557.02 | 595.41 | 594.89 | 49 | 1125.75 | 1295.62 | 1291.61 |
| 22 | 566.99 | 627.38 | 627.15 | 50 | 1140.46 | 1306.24 | 1298.73 |
| 23 | 587.91 | 652.98 | 652.73 | 51 | 1152.47 | 1334.34 | 1327.23 |
| 24 | 610.92 | 683.18 | 688.80 | 52 | 1171.55 | 1345.98 | 1339.39 |
| 25 | 647.96 | 715.11 | 714.81 | 53 | 1171.92 | 1362.45 | 1354.84 |
| 26 | 692.60 | 730.71 | 729.50 | 54 | 1196.75 | 1372.31 | 1364.41 |
| 27 | 704.40 | 770.72 | 769.47 | 55 | 1220.53 | 1399.45 | 1396.92 |
| 28 | 712.73 | 789.92 | 790.11 | 56 | 1230.32 | 1425.89 | 1418.28 |
| | | | | 57 | 1236.81 | 1443.47 | 1436.69 |

| | | | | | | | |
|----|---------|---------|---------|----|---------|---------|---------|
| 58 | 1287.57 | 1454.45 | 1444.67 | 77 | 2902.95 | 3155.63 | 3133.81 |
| 59 | 1310.62 | 1465.05 | 1456.29 | 78 | 2915.17 | 3159.44 | 3137.96 |
| 60 | 1320.61 | 1499.62 | 1489.26 | 79 | 2915.75 | 3171.43 | 3151.47 |
| 61 | 1329.43 | 1516.85 | 1507.31 | 80 | 2967.93 | 3202.31 | 3175.01 |
| 62 | 1356.32 | 1524.32 | 1515.05 | 81 | 2980.22 | 3232.05 | 3212.43 |
| 63 | 1356.65 | 1547.31 | 1537.73 | 82 | 2981.30 | 3238.93 | 3219.39 |
| 64 | 1363.82 | 1580.01 | 1570.19 | 83 | 2986.71 | 3240.82 | 3220.47 |
| 65 | 1366.85 | 1609.39 | 1592.77 | 84 | 2987.00 | 3254.06 | 3233.82 |
| 66 | 1368.70 | 1617.79 | 1603.02 | 85 | 3044.16 | 3261.98 | 3237.14 |
| 67 | 1371.85 | 1619.57 | 1611.59 | 86 | 3048.94 | 3280.86 | 3260.17 |
| 68 | 1381.62 | 1631.80 | 1619.41 | 87 | 3052.57 | 3292.99 | 3275.26 |
| 69 | 1385.26 | 1640.35 | 1623.79 | 88 | 3058.41 | 3295.13 | 3277.41 |
| 70 | 1386.76 | 1648.94 | 1632.08 | 89 | 3058.97 | 3322.35 | 3297.53 |
| 71 | 1453.89 | 1650.45 | 1632.87 | 90 | 3068.38 | 3376.92 | 3361.37 |
| 72 | 1525.98 | 1662.05 | 1644.91 | 91 | 3076.22 | 3384.02 | 3367.90 |
| 73 | 1598.78 | 1663.53 | 1648.50 | 92 | 3145.23 | 3405.79 | 3390.21 |
| 74 | 1630.48 | 1681.66 | 1677.31 | 93 | 3641.71 | 3951.61 | 4017.94 |
| 75 | 1784.08 | 1797.43 | 1794.55 | | | | |
| 76 | 1804.33 | 1841.03 | 1839.45 | | | | |

LQM-329: 3,6-bis (tiomorfolinilmetil)-pirocatecol

| # | PM3 | HF/6-31G* | HF/6-31G** | | | | |
|----|--------|-----------|------------|----|--------|--------|--------|
| 1 | 16.09 | 21.55 | 21.57 | 23 | 391.69 | 427.26 | 426.92 |
| 2 | 21.45 | 26.35 | 26.46 | 24 | 403.23 | 451.96 | 451.04 |
| 3 | 35.20 | 43.26 | 43.17 | 25 | 436.81 | 458.78 | 457.62 |
| 4 | 40.12 | 49.84 | 49.95 | 26 | 438.16 | 470.27 | 469.85 |
| 5 | 47.19 | 56.24 | 56.70 | 27 | 450.80 | 473.52 | 473.01 |
| 6 | 67.81 | 79.00 | 78.95 | 28 | 470.49 | 484.85 | 484.28 |
| 7 | 84.60 | 110.94 | 110.84 | 29 | 503.40 | 563.10 | 563.36 |
| 8 | 114.29 | 143.30 | 143.03 | 30 | 513.55 | 579.78 | 579.65 |
| 9 | 141.68 | 169.55 | 169.45 | 31 | 554.95 | 594.29 | 594.07 |
| 10 | 151.69 | 182.62 | 182.40 | 32 | 558.93 | 618.72 | 618.46 |
| 11 | 172.96 | 209.80 | 210.25 | 33 | 576.60 | 619.44 | 619.44 |
| 12 | 185.90 | 246.27 | 246.23 | 34 | 591.11 | 671.47 | 671.19 |
| 13 | 213.14 | 270.21 | 270.24 | 35 | 624.67 | 708.95 | 712.26 |
| 14 | 221.22 | 274.93 | 274.96 | 36 | 682.67 | 715.94 | 719.22 |
| 15 | 246.15 | 284.31 | 284.04 | 37 | 693.08 | 726.24 | 724.81 |
| 16 | 250.11 | 295.35 | 295.35 | 38 | 693.41 | 729.54 | 728.19 |
| 17 | 264.82 | 325.49 | 325.19 | 39 | 712.65 | 753.53 | 753.33 |
| 18 | 297.49 | 336.77 | 336.85 | 40 | 716.40 | 770.07 | 768.43 |
| 19 | 305.97 | 345.81 | 346.04 | 41 | 773.58 | 774.18 | 772.89 |
| 20 | 309.95 | 379.39 | 377.82 | 42 | 780.99 | 819.15 | 817.83 |
| 21 | 359.28 | 392.05 | 392.24 | 43 | 799.03 | 842.75 | 841.40 |
| 22 | 365.43 | 415.97 | 416.01 | 44 | 811.02 | 852.69 | 851.70 |
| | | | | 45 | 814.47 | 872.74 | 870.50 |

| | | | | | | | |
|----|---------|---------|---------|-----|---------|---------|---------|
| 46 | 831.22 | 895.51 | 890.77 | 90 | 1347.28 | 1521.80 | 1511.98 |
| 47 | 841.12 | 897.89 | 893.57 | 91 | 1363.83 | 1532.58 | 1522.67 |
| 48 | 857.80 | 930.50 | 929.38 | 92 | 1365.83 | 1547.85 | 1538.43 |
| 49 | 905.74 | 1002.48 | 1000.14 | 93 | 1368.29 | 1580.00 | 1569.36 |
| 50 | 910.10 | 1023.70 | 1021.39 | 94 | 1369.90 | 1582.53 | 1572.37 |
| 51 | 914.19 | 1046.90 | 1042.99 | 95 | 1372.01 | 1607.81 | 1590.74 |
| 52 | 918.84 | 1054.15 | 1050.39 | 96 | 1375.04 | 1609.50 | 1592.93 |
| 53 | 930.48 | 1061.47 | 1057.79 | 97 | 1381.83 | 1618.09 | 1601.43 |
| 54 | 931.95 | 1067.86 | 1067.75 | 98 | 1383.92 | 1619.29 | 1603.09 |
| 55 | 973.44 | 1089.36 | 1085.06 | 99 | 1386.08 | 1635.59 | 1620.40 |
| 56 | 982.10 | 1097.01 | 1092.02 | 100 | 1387.82 | 1640.04 | 1623.77 |
| 57 | 998.80 | 1099.25 | 1095.34 | 101 | 1399.26 | 1643.27 | 1627.93 |
| 58 | 1015.46 | 1110.40 | 1105.97 | 102 | 1426.13 | 1644.06 | 1632.47 |
| 59 | 1026.54 | 1113.55 | 1108.15 | 103 | 1483.85 | 1650.85 | 1640.89 |
| 60 | 1032.66 | 1121.51 | 1116.53 | 104 | 1507.22 | 1661.25 | 1646.20 |
| 61 | 1040.23 | 1141.93 | 1139.35 | 105 | 1635.42 | 1663.18 | 1648.63 |
| 62 | 1045.21 | 1159.12 | 1153.69 | 106 | 1647.30 | 1686.71 | 1681.60 |
| 63 | 1060.86 | 1166.08 | 1160.61 | 107 | 1777.60 | 1782.25 | 1780.29 |
| 64 | 1063.60 | 1223.16 | 1220.60 | 108 | 1807.18 | 1839.46 | 1836.83 |
| 65 | 1075.07 | 1233.72 | 1230.26 | 109 | 2903.75 | 3159.41 | 3137.75 |
| 66 | 1075.54 | 1252.90 | 1248.89 | 110 | 2906.02 | 3160.50 | 3138.24 |
| 67 | 1085.93 | 1266.07 | 1261.34 | 111 | 2912.70 | 3162.77 | 3141.52 |
| 68 | 1112.51 | 1273.25 | 1268.99 | 112 | 2915.53 | 3166.38 | 3144.18 |
| 69 | 1113.43 | 1291.45 | 1285.81 | 113 | 2916.03 | 3173.96 | 3154.13 |
| 70 | 1120.47 | 1304.60 | 1297.03 | 114 | 2924.44 | 3223.10 | 3203.87 |
| 71 | 1123.19 | 1309.10 | 1302.71 | 115 | 2968.52 | 3232.50 | 3212.62 |
| 72 | 1125.52 | 1339.68 | 1331.99 | 116 | 2976.74 | 3232.63 | 3213.53 |
| 73 | 1126.41 | 1347.81 | 1339.74 | 117 | 2980.00 | 3238.35 | 3217.74 |
| 74 | 1149.10 | 1354.19 | 1345.90 | 118 | 2981.40 | 3239.02 | 3218.84 |
| 75 | 1166.83 | 1365.54 | 1357.62 | 119 | 2983.00 | 3239.92 | 3220.29 |
| 76 | 1171.94 | 1365.81 | 1360.33 | 120 | 2986.19 | 3244.31 | 3223.91 |
| 77 | 1186.90 | 1380.78 | 1374.75 | 121 | 2986.32 | 3255.06 | 3234.81 |
| 78 | 1192.82 | 1397.87 | 1395.50 | 122 | 2989.97 | 3279.97 | 3259.25 |
| 79 | 1201.84 | 1433.74 | 1425.18 | 123 | 2990.82 | 3280.46 | 3260.05 |
| 80 | 1230.36 | 1449.71 | 1439.58 | 124 | 2996.42 | 3290.27 | 3272.69 |
| 81 | 1233.41 | 1451.79 | 1441.44 | 125 | 3038.60 | 3291.25 | 3273.62 |
| 82 | 1236.60 | 1452.91 | 1442.02 | 126 | 3056.92 | 3293.18 | 3275.41 |
| 83 | 1239.62 | 1464.07 | 1454.11 | 127 | 3058.11 | 3294.78 | 3276.92 |
| 84 | 1270.42 | 1481.66 | 1473.32 | 128 | 3058.61 | 3294.96 | 3277.18 |
| 85 | 1291.03 | 1489.84 | 1481.97 | 129 | 3061.07 | 3354.98 | 3339.52 |
| 86 | 1307.36 | 1496.01 | 1485.93 | 130 | 3061.44 | 3375.45 | 3360.15 |
| 87 | 1310.65 | 1499.88 | 1489.55 | 131 | 3618.73 | 3903.58 | 3968.54 |
| 88 | 1315.59 | 1510.44 | 1500.52 | 132 | 3874.00 | 4074.17 | 4150.39 |
| 89 | 1338.85 | 1521.46 | 1511.42 | | | | |

LQM-330: 4-ciano-2-(tiomorfolinilmetil)-fenol

| # | PM3 | HF/6-31G* | HF/6-31G** | | | | |
|----|---------|-----------|------------|----|---------|---------|---------|
| 1 | 28.75 | 35.56 | 35.48 | 43 | 1075.46 | 1236.37 | 1231.80 |
| 2 | 47.53 | 56.96 | 57.46 | 44 | 1113.37 | 1250.55 | 1246.40 |
| 3 | 53.99 | 64.27 | 64.28 | 45 | 1122.72 | 1268.55 | 1263.75 |
| 4 | 103.08 | 124.07 | 124.14 | 46 | 1126.46 | 1283.87 | 1282.45 |
| 5 | 132.63 | 136.80 | 136.69 | 47 | 1127.82 | 1306.81 | 1299.19 |
| 6 | 149.07 | 169.86 | 169.54 | 48 | 1148.49 | 1331.59 | 1326.29 |
| 7 | 163.54 | 198.62 | 198.41 | 49 | 1171.83 | 1352.62 | 1346.66 |
| 8 | 189.82 | 250.47 | 250.50 | 50 | 1173.03 | 1367.95 | 1359.67 |
| 9 | 253.21 | 292.01 | 292.09 | 51 | 1208.36 | 1395.67 | 1389.14 |
| 10 | 266.25 | 294.68 | 293.34 | 52 | 1230.43 | 1422.04 | 1418.75 |
| 11 | 278.20 | 323.86 | 323.58 | 53 | 1236.30 | 1437.21 | 1430.37 |
| 12 | 329.68 | 328.98 | 328.96 | 54 | 1279.46 | 1453.86 | 1443.71 |
| 13 | 385.29 | 415.16 | 415.19 | 55 | 1309.81 | 1465.07 | 1455.80 |
| 14 | 420.20 | 441.58 | 441.38 | 56 | 1319.49 | 1500.55 | 1490.19 |
| 15 | 432.89 | 452.05 | 451.35 | 57 | 1330.25 | 1516.90 | 1507.56 |
| 16 | 438.02 | 468.28 | 468.11 | 58 | 1357.86 | 1529.07 | 1520.42 |
| 17 | 447.68 | 488.18 | 487.95 | 59 | 1364.09 | 1547.93 | 1538.53 |
| 18 | 452.93 | 504.26 | 504.11 | 60 | 1368.44 | 1575.69 | 1566.70 |
| 19 | 517.58 | 542.36 | 542.60 | 61 | 1373.06 | 1607.64 | 1593.05 |
| 20 | 580.44 | 615.41 | 614.94 | 62 | 1382.26 | 1609.52 | 1601.46 |
| 21 | 600.34 | 626.58 | 625.96 | 63 | 1386.48 | 1619.32 | 1603.39 |
| 22 | 606.38 | 665.38 | 665.56 | 64 | 1463.28 | 1640.43 | 1623.96 |
| 23 | 623.85 | 716.47 | 716.51 | 65 | 1526.27 | 1649.42 | 1633.57 |
| 24 | 662.25 | 731.10 | 729.91 | 66 | 1592.92 | 1663.90 | 1648.99 |
| 25 | 693.21 | 752.23 | 754.25 | 67 | 1636.39 | 1675.06 | 1671.51 |
| 26 | 710.96 | 775.17 | 776.87 | 68 | 1770.40 | 1781.74 | 1778.63 |
| 27 | 714.50 | 782.16 | 784.74 | 69 | 1800.15 | 1820.21 | 1818.33 |
| 28 | 747.36 | 813.62 | 814.13 | 70 | 2467.40 | 2596.64 | 2596.50 |
| 29 | 809.91 | 845.86 | 845.76 | 71 | 2902.24 | 3163.15 | 3141.56 |
| 30 | 844.33 | 872.91 | 870.29 | 72 | 2915.84 | 3165.19 | 3144.32 |
| 31 | 865.69 | 899.70 | 895.47 | 73 | 2916.46 | 3174.99 | 3154.91 |
| 32 | 883.73 | 947.74 | 946.23 | 74 | 2967.26 | 3232.75 | 3213.19 |
| 33 | 908.15 | 1008.38 | 1007.16 | 75 | 2980.01 | 3239.10 | 3219.50 |
| 34 | 910.31 | 1033.17 | 1030.17 | 76 | 2981.82 | 3240.76 | 3220.50 |
| 35 | 930.00 | 1055.00 | 1051.71 | 77 | 2986.31 | 3255.45 | 3235.27 |
| 36 | 950.17 | 1060.66 | 1057.14 | 78 | 3047.08 | 3277.14 | 3256.60 |
| 37 | 988.83 | 1094.09 | 1090.58 | 79 | 3054.56 | 3294.52 | 3276.70 |
| 38 | 999.53 | 1098.31 | 1095.88 | 80 | 3054.56 | 3296.64 | 3278.81 |
| 39 | 1028.85 | 1111.51 | 1107.18 | 81 | 3057.92 | 3377.46 | 3360.74 |
| 40 | 1033.08 | 1125.03 | 1120.34 | 82 | 3058.47 | 3388.19 | 3370.87 |
| 41 | 1040.67 | 1166.33 | 1160.68 | 83 | 3069.24 | 3405.64 | 3389.25 |
| 42 | 1062.46 | 1226.63 | 1223.87 | 84 | 3616.71 | 3879.73 | 3941.94 |

Glosario

ab initio: Viene del latín y significa "desde el principio", se usa para nombrar a los métodos mecanocuánticos de cálculo que parten de constantes fundamentales, coordenadas y números atómicos de los núcleos que conforman el sistema, y la carga y multiplicidad de la molécula.

apantallamiento: efecto que tiene sobre la carga nuclear efectiva que afecta a un electrón, la presencia de electrones en orbitales de menor energía.

cuantización: partición de los valores posibles de un observable (la energía, por ejemplo) en cantidades discretas.

degenerado: estado cuántico con el mismo valor propio que otro estado.

DFT: Teoría de funcionales de la densidad, del inglés *density functional theory*.

espectro: Conjunto de valores propios de un operador.

espectro electromagnético: Rango de todas las posibles radiaciones electromagnéticas.

estado enlazado: estado cuántico en el que se encuentra un electrón unido a un átomo o molécula; dichos estados se caracterizan por valores discretos y negativos de la energía total del sistema. El que la energía sea negativa significa que el trabajo que realiza es mantener unidos al electrón y al núcleo.

Hamiltoniano: operador asociado a la energía total de un sistema mecanocuántico.

hidrogenoide: Que se parece al hidrógeno.

HF: Abreviatura para el método de Hartree-Fock.

IR: Infrarrojo.

matriz cuadrada: matriz con el mismo número de filas y de columnas.

matriz diagonal: matriz cuadrada cuyos únicos elementos diferentes a cero son los que se encuentran en la diagonal principal.

matriz unitaria: matriz diagonal cuyos elementos de la diagonal son todos iguales a 1.

mecanocuántico: Referente a la mecánica cuántica.

número de onda: propiedad de las ondas muy utilizada en espectroscopía IR, es el inverso de la longitud de onda. Se expresa por lo general en unidades de cm^{-1} , es decir, número de ondas en un centímetro.

observable: variable dinámica susceptible a ser medida.

orbital: región del espacio donde es más probable encontrar a un electrón cuando está en un estado enlazado en un átomo.

orbitales frontera: el orbital ocupado de mayor energía y el desocupado de menor energía.

PES: Superficie de energía potencial por sus siglas en inglés.

SCF: siglas en inglés de "campo autoconsistente".

variable dinámica: propiedad de interés en un sistema mecanocuántico.

Bibliografía

- Atkins, P.W. y Friedman R.S. **1997**. *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford University Press 3ª Ed. Malta. pp. 1-28, 71-80, 84-95, 164-184, 240-248, 276-291, 307-314, 488, 489.
- Bowman, J.M., *J. Chem. Phys.*, 608, 68 (**1978**)
- Camey, G.D. *Adv. Chem. Phys.*, 305, 37 (**1978**)
- Chaban, G.M., Jung, J.O. y Gerber, R.B., *J. Chem. Phys.*, 1823, 111 (**1999**)
- Cruz-Garriz, D., Chamizo J. A. y Garriz, A. **2002**. *Estructura Atómica, un Enfoque Químico*; Pearson Educación. México D. F. p.p. 1-3, 88-112, 360-668.
- Cuevas, G. y Cortés, F. **2003**. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica. México D. F. p.p. 11-29, 114-138.
- Dykstra, C.E. **1988**. *Ab initio Calculation of the Structure and Properties of Molecules*; Elsevier. Nueva York. p.p. 11-29
- Dykstra, C.E. **1991**. *Quantum Chemistry & Molecular Spectroscopy*; Prentice-Hall. Nueva Jersey. p.p. 2
- Fleming, I. **1976**. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley & Sons, Wiltshire. p.p. 5-26.
- Gasiorowicz, S. **1974**. *Quantum Physics*; John Wiley & Sons. Nueva York. p.p. 1-20, 33-40, 111-117, 127-134.
- House, J. E. **2001**. *Fundamentals of Quantum Mechanics*; Academic Press. San Diego. p.p. 57-78.
- Levine, I. N. **2001**. *Química Cuántica*; Pearson Educación, 5ª Ed. Madrid. p.p. 1-57, 93-198, 205-220, 512-533.
- Lowe, J. P. **1993**. *Quantum Chemistry*; Academic Press, 2ª Ed. Londres. pp. 86-114, 122-146.
- Magnasco, V. **2007**. *Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Elsevier. Amsterdam. pp. 57-67, 142-145, 215-232, 256-296.

Matsunaga, N., Chaban, G.M., Gerber, R.B. *J. Chem. Phys.* 10332, 105 (**2002**)

Montgomery J. A. Jr., Frisch, M.J., Ochterski, J.W. y Petersson, G.A. *J. Chem. Phys.* 6532, 112, (**2000**)

Nyden, M.R. y Petersson, G.A. *J. Chem. Phys.* 1843, 75 (**1981**)

Pilar, F. L. **1990**. *Elementary Quantum Chemistry*; Dover Publications Inc. 2ª Ed. Nueva York. pp. 1-41, 60-73, 117-138.

Pople, J. A. y Gordon, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4253 (**1967**)

Prestch, E., Bühlmann, P. Y Affolter, C. **2000**. *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data*. Springer, 3ª Ed. Berlín. p.p. 245-248, 255-257, 263-265, 269-271, 275.

Schatz, G.C. y Ratner, M.A. **1993**. *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice-Hall, Nueva Jersey. p.p. 1-18.

Scott, A.P. y Radom, L., *J. Phys. Chem.*, 100, 16502 (**1996**)

Silverstein, R. M., Bassler, G. C. y Morrill, T.C. **1963**. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons. Singapur. p.p. 91-131.

Stewart, J.J.P., *J. Comput. Chem.*, 209, 10 (**1989**)

Szabo, A. y Ostlund, N. S. **1989**. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover. Nueva York. p.p. 39-152.

Velázquez, A.M. **2007**. *Diseño Asistido por Computadora, Síntesis y Actividad Antihipertensiva de Derivados Morfolínicos del Fenol*. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, UNAM. México, D.F. p.p. 28-30, 60-63, 88.

Yagi, K., Hirao, K., Taketsugu, T., Schmidt, M.W. y Gordon, M.S. *J. Chem. Phys.*, 1383, 121 (**2004**)

Cálculos realizados en:

Gaussian 03, Revision E.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.