



00550

13

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**“ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS DE FULERENO C60 CON
MOLÉCULAS DONADORAS SIMPLES”**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

ABRAHAM EMMANUEL / REYES PALLARES



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Dr. Serguei Fomine.

AÑO: 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



OF.CPCQ.1018/02

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
P r e s e n t e

Me es grato informarle que el alumno **ABRAHAM EMMANUEL REYES PALLARES**, con número de cuenta 91303156, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "**ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS DE FULERENO C60 CON MOLÉCULAS DONADORAS SIMPLES**", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Eusebio Juaristi Cosío	CINVESTAV
Vocal	Dra. Patricia Calaminici	CINVESTAV
Secretario	Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko	Inst. en Ciencias Nucleares
Primer suplente	Dra. Ana María Martínez Vázquez	Inst. de Investigaciones en Materiales
Segundo suplente	Dra. Patricia Guadarrama Acosta	Inst. de Investigaciones en Materiales

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 18 de septiembre de 2002.


DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Presidente del SAO
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Abraham Emanuel Reyes Pallares
FECHA: 13/11/02
FIRMA: [Signature]

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

¡Gracias padre celestial Jehová, por el don de la vida!
Siempre te tengo presente.
(Eclesiastés 12:1)

A Pau y a mi abuelito Jorge (que en paz descansa...).

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor, el Dr. Serguei Fomine. Muchas gracias por su acertada guía, dedicación y amistad durante el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), lugar donde se realizó esta tesis.

A los doctores miembros del jurado, por sus observaciones y comentarios.

Al CONACyT por el apoyo económico para realizar este trabajo.

A mis compañeras del Laboratorio de Síntesis de Polímeros: Patricia García, Brenda Porta, Patricia Ponce y Verónica Salas. Por su siempre grata compañía y su amistad.

ABREVIATURAS

CP	Counterpoise correction
CT	Charge Transfer
CTC	Charge Transfer Complexes
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LMO	Localized Molecular Orbitals
LMP2	Local Møller-Plesset 2 (Second-Order)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Monte Carlo
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
MO	Molecular Orbital
MP2	Møller-Plesset 2 (Second-Order)
NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NNDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
PM3	Parametric Method Number 3
PS	Pseudospectral
QM-MM	Quantum Mechanics-Molecular Mechanics
SCF	Self-Consistent Field
STO	Slater Type Orbitals
VdW	Van der Waals
ZDO	Zero Differential Overlap

ÍNDICE

	Núm. de pág.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
MARCO TEÓRICO	3
Fulereo (C₆₀)	3
Química Computacional	5
Mecánica Molecular o Campos de Fuerza	5
Métodos de Estructura Electrónica	7
Aproximaciones (Sistemas Polielectrónicos)	8
Métodos <i>Ab Initio</i>	11
<i>Ecuaciones y Teoría de Hartree-Fock</i>	11
<i>Correlación Electrónica</i>	13
<i>Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos</i>	14
Métodos Semiempíricos	15
Funcionales de la Densidad	16
Grupos Base	18
Basis Set Superposition Error	19
ESTUDIO TEÓRICO	22
Detalles Computacionales	25
Cálculos	30
Resultados y Discusión	36
CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la superconductividad en los metales alcalinos intercalados en fulerenos llevó al estudio de los complejos de C₆₀^[1] con donadores orgánicos en la búsqueda del estado metálico, o lo que es lo mismo, de propiedades superconductoras.

Recientemente se han sintetizado muchos complejos donador-aceptor que involucran a la molécula de fulereno.^[2-12] Los espectros de absorción de algunos de estos complejos muestran bandas de transferencia de carga (CT por sus siglas en inglés, Charge Transfer), de tal manera que estos compuestos pueden considerarse como complejos de transferencia de carga (de aquí en adelante CTC, Charge Transfer Complexes).^[3-10] En la mayoría de los casos los CTC de C₆₀ son compuestos aislantes neutros, en los cuales el C₆₀ cocrystaliza con moléculas donadoras. Solamente donadores de electrones muy fuertes como el decametilniqueloceno, Fe(C₅H₅)(C₆Me₆), cobaltoceno o tetraquis(dimetilamino)etileno producen sales ion-radical con el C₆₀.^[13-15]

El C₆₀ también forma CTC con polímeros que tienen grupos donadores de electrones en su estructura como polivinilcarbazol, politiofenos y poliparafenilenvinilenos.^[16,17] Como muchos CTC poliméricos débiles, estos presentan una alta fotoconductividad debida a la transferencia electrónica fotoinducida del polímero a la molécula de C₆₀, formando aniones C₆₀ metaestables y agujeros movibles en el polímero.^[16] Actualmente, esta propiedad de los complejos de transferencia de carga de C₆₀ con polímeros es de gran interés debido a que estos materiales pueden ser utilizados en xerografía, como fototransductores de energía y switches moleculares.^[18]

A pesar del gran interés en los CTC de los fulerenos, hasta donde sabemos, existe poca información que trate el tema del modelado molecular de estos complejos. Esto no es sorprendente en forma alguna, ya que modelar interacciones de tipo Van der Waals (VdW) con una exactitud razonable, requiere el uso de al menos un nivel de teoría MP2 con una base polarizable, lo cual está más allá del alcance para moléculas tan grandes.

De hecho, una de las principales metas de la química en años recientes ha sido la investigación y el entendimiento de las interacciones débiles, las cuales juegan un papel importante en muchos sistemas químicos y biológicos. Las interacciones débiles controlan, entre otros, las interacciones base-base que llevan a la estructura helicoidal doble del ADN, la función del par especial en la reacción de centros de fotosíntesis, la forma de empacarse de los cristales aromáticos, la formación de agregados, las afinidades de enlace en la química de receptor-huésped, y las preferencias conformacionales de los macrociclos poliaromáticos.^[19]

En este trabajo presentamos los primeros resultados del modelado molecular de complejos de transferencia de carga de C₆₀ con moléculas orgánicas simples, las cuales se pueden considerar como modelos de complejos C₆₀ con polímeros como politiofeno, polipirrol, polisulfuro de etileno y polioxido de etileno.

Capítulo II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

En este trabajo tenemos dos objetivos principales. El primero es probar el método híbrido ONIOM de diferentes niveles de teoría para modelar complejos de Van der Waals de gran tamaño.

Estudiar – utilizando dicho método – los complejos de fullereno (C60) con diferentes donadores de electrones como modelos de complejos C60 con polímeros como politiofeno, polipirrol, polisulfuro de etileno y polioxido de etileno.

Capítulo III

MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

Fulereo (C_{60})

La estructura de icosaedro regular truncado que presenta la molécula de C_{60} , se conoce desde el tiempo de Leonardo da Vinci (por el año 1500).^[20] En el siglo XX un número considerable de propuestas teóricas para sintetizar moléculas icosaedrales precedieron el descubrimiento experimental de la molécula de C_{60} por varias décadas. A mediados de los años 80's Kroto, Smalley y colaboradores fueron los testigos de la presencia de una nueva forma del carbono cuando establecen la existencia de la molécula C_{60} .^[21] Predijeron su estructura como la de un balón de fútbol hueco, que consiste de 12 anillos de cinco miembros, separados por 20 anillos hexagonales tipo benceno. Debido a la similitud entre la geometría del C_{60} y la estructura de los domos geodésicos diseñados por Buckminster Fuller, el C_{60} se denominó Buckminsterfulereo o buckyball en honor a este arquitecto.^[22]

Ahora se sabe que los 60 átomos de carbono en la molécula de C_{60} se localizan en los vértices de un icosaedro truncado, en el cual todos los sitios son equivalentes. Esto es consistente con la observación de una sola línea fina en los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR).^[23,24] La distancia promedio entre átomos de carbono vecinos en C_{60} (1.44 Å) es casi idéntica a la del grafito (1.42 Å) – cada carbono en el grafito y en C_{60} está unido a otros tres átomos de carbono en forma trigonal con una configuración de enlace sp^2 derivada -. Como la mayoría de las caras en el icosaedro regular truncado son hexágonos, podemos pensar, como primera aproximación, que la molécula de C_{60} es una lámina de grafito curvada (una lámina simple de grafito cristalino).^[20]

Como todos los requerimientos de enlace de todos los electrones de valencia en C_{60} se satisfacen, se puede esperar que el C_{60} tenga niveles moleculares llenos. Debido a las propiedades de capa cerrada del C_{60} , el enlace nominal sp^2 entre átomos de carbono adyacentes ocurre en una superficie curva en contraste con el grafito donde los enlaces sp^2 trigonales son planares. Esta curvatura de los enlaces trigonales en C_{60} lleva a cierta adición de enlace sp^3 , característica del diamante de enlaces tetrahedrales, pero ausente en el grafito.^[22,25]

La inspección de la estructura molecular del C_{60} muestra que cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos. Por definición, un fulereo es una molécula en forma de caja cerrada que contiene solo caras en forma de hexágonos y pentágonos.^[22] Esto requiere que existan exactamente 12 caras pentagonales y un número arbitrario h de caras hexagonales, lo cual viene del teorema de Euler para poliedros:

$$f + v = e + 2, \quad (1)$$

donde f , v , y e son respectivamente el número de caras, vértices y bordes del poliedro.

Si consideramos poliedros formados por h caras hexagonales y p caras pentagonales, entonces:

$$\begin{aligned} f &= p + h \\ 2e &= 5p + 6h \\ 3v &= 5p + 6h \end{aligned} \quad (2)$$

Las tres relaciones en la ecuación (2) producen:

$$6(f + v - e) = p = 12, \quad (3)$$

de lo cual se concluye que todos los fulerenos con solo caras hexagonales y pentagonales deben tener 12 caras pentagonales, y el número de caras hexagonales es arbitrario. Como la adición de cada cara hexagonal aumenta dos átomos de carbono al número total de átomos de carbono n_C en un fullereno, se deduce que el número de caras hexagonales en un fullereno C_{n_C} se puede determinar rápidamente. Estos argumentos también demostraron que el fullereno más pequeño posible es C_{20} , el cual formaría un dodecaedro regular con 12 caras pentagonales y sin caras hexagonales.^[20]

Sin embargo, no es energéticamente favorable que dos pentágonos sean adyacentes uno a otro debido a que esto llevaría a una mayor curvatura local en la superficie del fullereno, y por supuesto a mayor tensión. La tendencia que resulta en que dos pentágonos no sean adyacentes se denomina 'regla de los pentágonos aislados'.^[26] El fullereno más pequeño C_{n_C} que satisface la regla de los pentágonos aislados es C_{60} con $n_C=60$; por esta razón, es menos favorable la existencia de fulerenos con mucho menos de 60 átomos de carbono. Más aun, debido a que la adición de cada hexágono añade dos átomos de carbono, todos los fulerenos deben tener un número par de átomos de carbono, como se observa en los espectros de masa para fulerenos.^[20,21]

Las primeras aproximaciones para la síntesis de fulerenos utilizaban técnicas de vaporización laser, las cuales producían solo cantidades microscópicas de fulerenos, que a su vez estaban en fase gas y eran estudiadas con equipos de espectrometría acoplados especialmente. Utilizando estas técnicas, los experimentos iniciales de Kroto, Smalley y colaboradores en 1985 indicaron una estabilidad especialmente alta para C_{60} y C_{70} y estimularon mucho el interés de la comunidad científica para encontrar formas de producir y aislar cantidades macroscópicas de fulerenos. El paso decisivo llegó en 1990 cuando Krätschmer, Huffman y colaboradores, descubrieron que las barras de carbón calentadas mediante resistencias en atmósfera de helio podían generar cantidades macroscópicas (del orden de los gramos) de fulerenos.^[27]

Química Computacional

Dentro de la química computacional existen dos grandes áreas dedicadas al estudio de la estructura de las moléculas y su reactividad:^[28] la mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica. Ambas realizan el mismo tipo de cálculos básicos:

- Calculan la energía de una estructura molecular particular (el ordenamiento espacial de los átomos o núcleos y electrones). Las propiedades relacionadas a la energía pueden ser predecidas por algunos métodos.

- Realizan optimizaciones de la geometría, las cuales localizan la estructura molecular con la menor energía en la proximidad de la estructura especificada como punto de partida.

Mecánica Molecular o Campos de Fuerza

Las simulaciones de mecánica molecular utilizan las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y las propiedades de las moléculas. Existen muchos métodos diferentes de mecánica molecular, cada uno de los cuales está caracterizado por su particular campo de fuerza. Un campo de fuerza tiene estos componentes:

- Un grupo de ecuaciones que definen la forma en que la energía potencial de una molécula varía con la ubicación de los átomos que la componen.

- Una serie de tipos de átomo, que definen las características de un elemento dentro de un contexto específico. Los tipos de átomo prescriben una serie de características y comportamiento diferentes para un elemento dependiendo del ambiente en que se encuentre. Por ejemplo, un átomo de carbono en un grupo carbonilo se trata en forma diferente que el mismo átomo, pero unido a tres hidrógenos. El tipo de átomo depende de la hibridación, la carga y los diferentes tipos de átomos a que éste se encuentra unido.

- Uno o más conjuntos de parámetros que relacionan las ecuaciones y los tipos de átomo con los datos experimentales. Los conjuntos de parámetros definen las constantes de fuerza, que son los valores utilizados en las ecuaciones para relacionar las características atómicas con los componentes de la energía y datos estructurales, tales como las longitudes y ángulos de enlace.

Los cálculos de mecánica molecular no tratan a los electrones en forma explícita en un sistema molecular; en lugar de ello, realizan cálculos computacionales basados en las interacciones entre los núcleos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente en los campos de fuerza a través de la parametrización. Esta aproximación da a los cálculos de mecánica molecular la característica de ser económicos computacionalmente, y les permite ser aplicados en el estudio de sistemas muy grandes que contienen muchos miles de átomos.^[29]

Actualmente, muchos de los campos de fuerza para modelado molecular pueden ser interpretados en términos de un marco simple de cuatro componentes de las fuerzas intra e intermoleculares en el sistema.^[30] Se asocian penalizaciones energéticas con las desviaciones de los enlaces de sus valores de las longitudes y ángulos de 'referencia' o 'equilibrio'. Existe una función que describe cómo cambia la energía cuando se rotan los enlaces, y finalmente el campo de fuerza contiene términos que describen la interacción entre partes no enlazadas del sistema. Estos componentes se pueden visualizar en la siguiente figura [figura 1]:

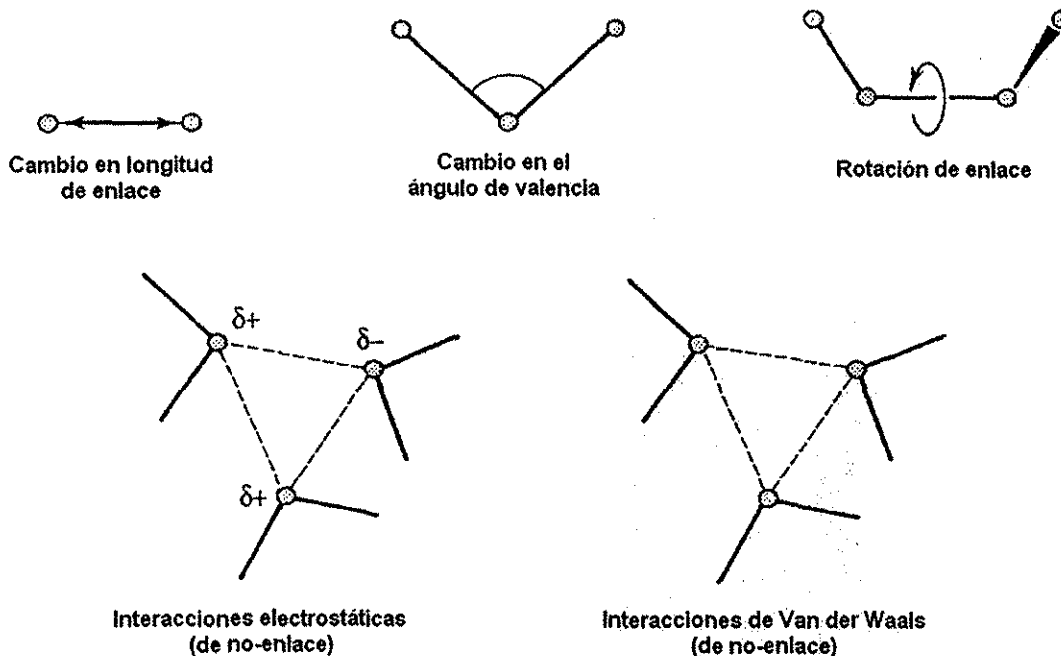


Figura 1. Representación esquemática de las cuatro contribuciones principales de un campo de fuerza.

En un campo de fuerza simple, el término de no enlace es modelado usualmente por un potencial de Coulomb para las interacciones electrostáticas y un potencial Lennard-Jones para las interacciones de VdW. Hay campos de fuerza más sofisticados que contienen términos adicionales, pero en forma invariable contienen estos cuatro componentes.

Una característica atractiva de esta representación es que los diferentes términos se pueden atribuir a cambios en coordenadas internas específicas, tales como longitudes de enlace, ángulos, la rotación de enlaces o los movimientos de los átomos relativos unos a otros. Esto facilita entender cómo los cambios en los parámetros del campo de fuerza afectan su funcionamiento, y también ayuda en el proceso de parametrización.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Una forma funcional para un campo de fuerza del tipo mencionado que puede ser utilizada para modelar moléculas simples o ensambles de átomos y/o moléculas es:^[30,31]

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(nw - \gamma)) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)
 \end{aligned} \tag{4}$$

Donde $V(\mathbf{r}^N)$ denota la energía potencial que es una función de las posiciones (\mathbf{r}) de N partículas (usualmente átomos). El primer término modela la interacción entre pares de átomos enlazados, modelada aquí por un potencial armónico que proporciona el incremento de energía cuando la longitud de enlace se desvía l_i de su valor de referencia $l_{i,0}$. El segundo término es una suma sobre todos los ángulos de valencia en la molécula, de nuevo modelado utilizando un potencial armónico (un ángulo de valencia es el ángulo formado entre tres átomos A-B-C en el cual A y C están ambos unidos a B). El tercer término es un potencial torsional que modela la forma en que la energía cambia cuando rota un enlace. El cuarto término es el de contribución de no enlace. Este se calcula entre todos los pares de átomos (i y j) que se encuentran en diferentes moléculas o que se encuentran en la misma molécula pero separados por al menos tres enlaces.

Métodos de Estructura Electrónica

Si nos interesa describir la distribución electrónica en detalle, no hay sustituto para la mecánica cuántica. La mecánica cuántica representa a los electrones explícitamente en los cálculos, por ello es posible derivar propiedades que dependen de la distribución electrónica y en particular investigar reacciones químicas en las cuales se forman y rompen enlaces. Estas cualidades son las que diferencian a la mecánica cuántica de los métodos empíricos de mecánica molecular o campo de fuerza.^[32]

La mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula pueden ser obtenidas mediante resolver la ecuación de Schrödinger:^[28,33]

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{5}$$

Los métodos de estructura electrónica quedan caracterizados por las diferentes aproximaciones matemáticas para resolver esta última ecuación, en la cual H es el operador Hamiltoniano. Resolver la ecuación (5) quiere decir: encontrar valores de E y funciones ψ (conocidas como funciones de onda) tales que la ecuación se cumpla.^[29] Existen dos clases principales de estos métodos:

- Los métodos semiempíricos que utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos. Estos métodos resuelven una forma aproximada de la ecuación de Schrödinger, que depende de que se tengan los parámetros apropiados al alcance para el tipo de sistema químico que se está investigando.

- Los métodos *ab initio*, que a diferencia de los métodos semiempíricos y de mecánica molecular, no utilizan parámetros experimentales en sus cálculos. En lugar de ello sus cálculos se basan solamente en las leyes de la mecánica cuántica (la frase *ab initio* se refiere a primeros principios) y en los valores de un pequeño número de constantes físicas, tales como la velocidad de la luz, las masas y cargas del electrón y los núcleos, y la constante de Planck. Sin embargo, el término *ab initio* no debe ser interpretado como "100% correcto".^[34] Estos métodos calculan las soluciones a la ecuación de Schrödinger utilizando un serie de aproximaciones matemáticas rigurosas.

Los métodos semiempíricos y *ab initio* difieren en su balance entre el costo computacional y la exactitud de los resultados. Los cálculos semiempíricos son relativamente baratos y proveen una descripción cualitativa razonable de los sistemas moleculares, además de predecir con bastante exactitud las energías de las estructuras de los sistemas para los cuales existe un buen conjunto de parámetros. En contraste, los cálculos *ab initio* proveen una alta calidad en sus predicciones cuantitativas para una amplia gama de sistemas.

Aproximaciones (Sistemas Polieletrónicos)

Resolver la ecuación de Schrödinger para átomos con más de un electrón es una tarea complicada por varias razones. La primera es que la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta en forma exacta, aun para el átomo de helio. El átomo de helio tiene tres partículas (dos electrones y un núcleo) y es un ejemplo de problema de tres cuerpos. No es posible encontrar soluciones exactas para sistemas que involucran tres (o más) partículas interactuando entre sí. Así pues, cualquier solución que se encuentre para átomos polieletrónicos o moléculas solo puede ser una aproximación a la solución real, verdadera, de la ecuación de Schrödinger.^[30]

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger es necesario imponer ciertos requerimientos, y dos de estos son las condiciones de normalidad y ortogonalidad. Una forma conveniente de expresar las condiciones de ortogonalidad y normalidad de las funciones de onda hace uso de la delta de Kronecker:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn} \quad (6)$$

Utilizada en este contexto, la delta de Kronecker toma el valor de uno si m y n son iguales, y será igual a cero en cualquier otro caso. Las funciones que son tanto ortogonales como normalizadas se dice que son ortonormales.

Una forma de simplificar la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares es asumir que los núcleos de los átomos no se mueven. Esta aproximación se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, y lleva a una "ecuación de Schrödinger electrónica", de la cual se obtiene la energía electrónica. La energía total es igual a la suma de la energía nuclear (la repulsión electrostática entre las partículas de los núcleos cargadas positivamente) y la energía electrónica.^[31]

$$E_{Tot} = E^{el} + E^n$$

$$E_{Tot} = E^{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Aun con la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver para sistemas de más de un electrón. Se tienen que hacer aproximaciones adicionales, y la más obvia involucra la separación de variables; esto es, reemplazar la función de onda de muchos electrones por el producto de funciones de onda de un electrón. Tales soluciones se conocen como "espín-orbitales" (χ); la parte espacial describe la distribución de la densidad electrónica en el espacio. La parte del espín define al espín del electrón y se escribe como α o β . Estas funciones tienen el valor de 0 o 1 dependiendo del número cuántico m_s del electrón. Así $\alpha(1/2)=1$, $\alpha(-1/2)=0$, $\beta(1/2)=0$ y $\beta(-1/2)=1$. Cada orbital espacial puede acomodar dos electrones, con espines apareados.

La forma más conveniente de escribir las formas funcionales permitidas para la función de onda de un sistema polielectrónico es un determinante. Esta forma respeta el principio de antisimetría, el cual requiere que los electrones sean indistinguibles y que la función cambie de signo al intercambiar dos de ellos. Esta forma de la función de onda se conoce como determinante de Slater. En general, si tenemos N electrones en los espín orbitales $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ (donde cada espín orbital es el producto de una función espacial y una función de espín), la expresión será:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_3(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_3(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

(Determinante de Slater)

El factor de normalización $1/\sqrt{N!}$ aparece por el hecho de que cada determinante tiene $N!$ términos, y el producto de dos determinantes sería $(N!)^2$, pero como los espín orbitales son un conjunto ortonormal, solo los productos de términos idénticos serán diferentes de cero al ser integrados sobre todo el espacio.

Existen tres tipos de interacciones que contribuyen a la energía electrónica total de un sistema. Primero, están las energías cinética y potencial de cada electrón moviéndose en el campo del núcleo.

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_i \chi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(1) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} \quad (9)$$

H_{ii}^{core} es una contribución favorable (negativa) para la energía electrónica. En estas ecuaciones se sigue la convención de etiquetar con '1' dondequiera que la integral involucra las coordenadas de un solo electrón, aunque el electrón del que se trate no sea realmente el electrón '1'. En forma similar, cuando es necesario considerar dos electrones, entonces se utilizan las etiquetas 1 y 2. Además existen cantidades, como la masa y la carga del electrón, que se arrastran durante todo el cálculo y por ello se introducen en lo que se conoce como unidades atómicas, en las cuales están expresadas estas ecuaciones.

La segunda contribución a la energía proviene de la repulsión electrostática entre pares de electrones. Esta interacción depende de la distancia electrón-electrón y es desfavorable (positiva). La contribución total de Coulomb a la energía electrónica del sistema se obtiene como la doble suma sobre todos los electrones, poniendo cuidado en contar cada interacción solamente una vez:

$$E_{total}^{coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_i(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_j(2) \chi_j(2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \quad (10)$$

La tercera contribución a la energía es la 'interacción' de intercambio. Esta interacción no tiene contraparte clásica. Surge del hecho de que los movimientos de electrones con espines paralelos se encuentran correlacionados: mientras que existe una probabilidad finita de encontrar dos electrones con espines opuestos en el mismo punto en el espacio, cuando el espín es el mismo, la probabilidad es cero. Esto se puede considerar una manifestación del principio de Pauli porque si dos electrones ocuparan la misma región del espacio, y tuvieran espines paralelos, entonces podría considerarse que tienen el mismo conjunto de números cuánticos. Así pues, los electrones con el mismo espín tienden a 'evitarse' mutuamente y por ello experimentan una repulsión coulombica menor, produciendo una energía menor (más favorable). La energía total de intercambio se calcula como:

$$E_{total}^{exchange} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(2) \chi_j(1) = \sum_{i=1}^N \sum_{j'=i+1}^N K_{ij} \quad (11)$$

El apóstrofe en el índice j de la suma indica que la suma se lleva a cabo solamente sobre los electrones con el mismo espín que el electrón i .

Cuando se calcula la energía total del sistema, no debe olvidarse la interacción coulombica entre los núcleos, la cual es constante mientras estamos en la aproximación de Born-Oppenheimer para un arreglo espacial dado de los núcleos. Cuando se desea cambiar las posiciones nucleares, obviamente es necesario tomar en cuenta la energía de repulsión internuclear, la cual se calcula utilizando la parte correspondiente de la ecuación (7).

$$E_{Tot} = E^n + E_{Total}^{Core} + E_{Total}^{Coulomb} + E_{Total}^{Exchange} \quad (12)$$

Métodos *Ab Initio*

Ecuaciones y Teoría de Hartree-Fock

Ya se ha mencionado que resolver la ecuación de Schrödinger implica encontrar las funciones ψ (orbitales moleculares para nuestro sistema) y valores de E . Debemos recordar que para problemas de muchos cuerpos no hay solución “correcta”; por lo tanto, requerimos algún medio que nos ayude a decidir si una función de onda es “mejor” que otra. Afortunadamente el teorema variacional nos provee un mecanismo para contestar esta pregunta.

El teorema establece que la energía calculada a partir de una aproximación de la función de onda verdadera siempre será mayor que la energía real. En consecuencia, la ‘mejor’ función de onda se obtiene cuando la energía se encuentra en un mínimo. En un mínimo, la primera derivada de la energía, δE será cero. Las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen imponiendo esta condición en la expresión para la energía, sujeta a la restricción de que los orbitales moleculares permanezcan ortonormales, utilizando la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Además, como el cambio en el espín orbital para un electrón tiene influencia sobre el electrón que se encuentra en otro espín orbital debido al acoplamiento de los movimientos electrónicos, nos concentramos en un solo electrón en el espín orbital χ_i en el campo del núcleo y los demás electrones en sus espín orbitales χ_j fijos.

Es posible manipular estas ecuaciones matemáticamente para que los multiplicadores de Lagrange sean cero, a menos que los índices j e i sean el mismo. Entonces, las ecuaciones de Hartree-Fock toman la siguiente forma estándar de eigenvalores:

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (13)$$

Donde f_i se conoce como el operador de Fock y contienen las contribuciones de la ecuación (12) para cada electrón.

Recordemos que para llegar a estas ecuaciones se asumió que cada electrón se mueve en un campo ‘fijo’ que comprende a los núcleos y los demás electrones. Esto tiene implicaciones importantes en la forma en que intentamos encontrar una solución debido a que cualquier solución que encontremos resolviendo la ecuación para un electrón, naturalmente afectará las soluciones para los demás electrones en el sistema. La estrategia general se conoce como campo autoconsistente (SCF, Self-Consistent Field). Consiste en obtener soluciones de entrada χ_i , las cuales se utilizan para calcular los operadores de intercambio y de Coulomb. Las ecuaciones Hartree-Fock se resuelven dando un segundo grupo de soluciones χ_i , que son utilizadas en la siguiente iteración. El método SCF gradualmente refina las soluciones electrónicas individuales que corresponden a energías cada vez menores hasta que se alcanza el punto en que los resultados para todos los electrones permanecen sin cambio, cuando se dice que son autoconsistentes.

En sistemas polieletrónicos, debido a que los electrones que se encuentran cerca del núcleo del átomo tienen un efecto pantalla sobre los electrones que se encuentran más alejados, las funciones conocidas para el átomo de hidrógeno (el caso más sencillo) que sirven para aproximar la función de onda, no se pueden aplicar directamente; además, hay que tomar en cuenta el hecho de que son formas funcionales bastante complicadas como para introducirlas en los cálculos. Así pues, se tienen funciones que son más sencillas y que cuentan con un exponente orbital en la parte radial que permite tomar en cuenta el efecto pantalla, estas funciones se conocen universalmente como orbitales tipo Slater (STOs).

Para moléculas, la solución directa de las ecuaciones Hartree-Fock no es una propuesta práctica, por ello es necesario adoptar una forma alterna de atacar el problema. La estrategia más popular es escribir cada espín orbital como la combinación lineal de orbitales de un solo electrón (LCAO):

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (14)$$

Los orbitales de un electrón comúnmente se denominan funciones base y a menudo corresponden a los orbitales atómicos. En este caso, hay un total de K funciones base y por ello podemos esperar que se deriven un total de K orbitales moleculares (aunque no todos ellos estuvieran ocupados por electrones). El número más pequeño de funciones base para un sistema molecular será aquel que acomode en forma justa a todos los electrones de la molécula. En el límite Hartree-Fock, la adición de funciones base no disminuirá la energía del sistema, este punto se conoce como punto de saturación de la base.

De acuerdo al teorema variacional, requerimos encontrar el grupo de coeficientes $c_{\nu i}$ que provean la menor energía y un esquema para calcularlos y derivar la función de onda. De acuerdo con esto, el mejor grupo de coeficientes es aquel para el cual la energía está en un mínimo, punto en el que se cumple:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\nu i}} = 0, \quad (15)$$

para todos los coeficientes $c_{\nu i}$. El objetivo entonces es, determinar el grupo de coeficientes que provea la menor energía para el sistema. Si tomamos las aproximaciones de Hartree-Fock y LCAO y las aplicamos a la ecuación electrónica de Schrödinger, se obtienen las ecuaciones de Roothaan-Hall, las cuales tienen forma matricial y permiten resolver el problema utilizando métodos estándar de eigenvalores para matrices.^[30-32]

Como se mencionó, el resultado de un cálculo Hartree-Fock es un grupo de K orbitales moleculares, donde K es el número de funciones base utilizadas en el cálculo. Los N electrones entonces son introducidos en estos orbitales de acuerdo con el principio de Aufbau: dos electrones por orbital, comenzando con los orbitales de menor energía; los orbitales que quedan no contienen electrones, y se conocen como orbitales virtuales. Se pueden generar configuraciones electrónicas alternas mediante excitar a los electrones para que salten de un orbital ocupado a uno virtual.

Correlación Electrónica

La inconveniencia más significativa de la teoría Hartree-Fock es que falla al no representar de forma adecuada la correlación electrónica. En el método de campo autoconsistente (SCF) se asume que los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los otros electrones, y por ello, la posición instantánea de un electrón no es influenciada por la presencia de un electrón vecino. En la realidad, los movimientos electrónicos están correlacionados y ellos tienden a 'evitarse' unos a otros más de lo que la teoría Hartree-Fock sugiere, dando ello lugar a una menor energía. La energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía exacta. Debido a que las geometrías Hartree-Fock y las energías relativas para estructuras en equilibrio a menudo están de acuerdo con los experimentos, y debido a que muchas aplicaciones de modelado molecular se centran en especies en equilibrio, podría considerarse que los efectos de correlación no son importantes. Sin embargo, el despreciar la correlación electrónica puede llevarnos a resultados claramente anormales. Cada vez hay más evidencia de que la inclusión de la correlación electrónica está justificada, especialmente cuando se requiere información cuantitativa. Más aun, la correlación electrónica es crucial en el estudio de efectos de dispersión, los cuales juegan un papel primordial en las interacciones intermoleculares.^[32]

El modelo Hartree-Fock es una clase de punto de ramificación. Se pueden llevar a cabo aproximaciones adicionales, lo cual nos lleva a los métodos semiempíricos, o se puede mejorar mediante la adición de más determinantes, lo cual genera soluciones que se pueden hacer converger hacia la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Existen diversas formas para incorporar los efectos de correlación en un cálculo *ab initio* de orbitales moleculares. Buena parte de estos métodos involucran la mezcla de la función de onda del estado basal (Hartree-Fock) con funciones de onda de estados excitados. Lo anterior implica operacionalmente el promover electrones en forma implícita o explícita de orbitales moleculares que se encuentran ocupados en la función de onda de Hartree-Fock a orbitales moleculares que no están ocupados.^[31]

Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos

Møller y Plesset propusieron una forma para atacar el problema de la correlación electrónica basada en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, en la cual, el 'verdadero' operador Hamiltoniano H es expresado como la suma de un Hamiltoniano de 'orden cero' H_0 (para el cual se puede obtener un grupo de orbitales moleculares) y una perturbación, V .^[30,32]

$$H = H_0 + V \quad (16)$$

Las funciones propias para el operador Hamiltoniano verdadero son Ψ_i con energías correspondientes E_i . Las energías del Hamiltoniano de orden cero son escritas $\Psi_i^{(0)}$ con energías $E_i^{(0)}$. Entonces la función de onda del estado basal es $\Psi_0^{(0)}$ con energía $E_0^{(0)}$. Para desarrollar un esquema mediante el cual sea posible mejorar gradualmente las eigenfunciones y eigenvalores de H_0 , podemos escribir el verdadero Hamiltoniano como sigue:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (17)$$

λ es un parámetro que puede variar entre 0 y 1; cuando λ es cero, entonces H es igual al Hamiltoniano de orden cero, pero cuando λ es igual a uno entonces H es igual a su valor verdadero. Las eigenfunciones Ψ_i y eigenvalores E_i de H pueden ser expresados en potencias de λ :

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \Psi_i^{(n)} \quad (18)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (19)$$

$E_i^{(1)}$ es la corrección de primer orden a la energía, $E_i^{(2)}$ es la corrección de segundo orden y así las siguientes. La energía de segundo orden está dada mediante:

$$E_0^{(2)} = \sum_i^{\text{ocupados}} \sum_{j>i} \sum_a^{\text{virtuales}} \sum_{b>a} \frac{\iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [(\chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2))]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (20)$$

Estas integrales no serán iguales a cero solo en el caso de excitaciones dobles; ε_a y ε_b son energías de orbitales moleculares vacíos, mientras que ε_i y ε_j son energías de orbitales moleculares llenos. Las integrales toman en cuenta todos los cambios en las interacciones electrón-electrón como resultado de la promoción.

Los cálculos de tercero y cuarto ordenes de Møller-Plesset (MP3 y MP4) también se pueden encontrar en las opciones estándar de muchas paqueterías para cálculos *ab initio*. Los cálculos para la teoría Møller-Plesset son intensivos computacionalmente hablando, y por ello su uso a menudo se restringe para cálculos ‘single-point’ de geometrías obtenidas utilizando un nivel de teoría menor. Hasta ahora, el método es la forma más popular de introducir la correlación electrónica en cálculos mecánico cuánticos moleculares, especialmente a nivel MP2. Un cálculo de este tipo se especifica escribiendo el nivel de teoría utilizado (MP2, MP3) junto con el conjunto base. Por ejemplo: MP2/6-31G* indica un cálculo de nivel de teoría Møller-Plesset de segundo orden con una base 6-31G*.

Métodos Semiempíricos

En términos de los recursos computacionales que requieren, los cálculos *ab initio* pueden ser muy costosos. Sin embargo, las mejoras en el hardware y la disponibilidad de programas fáciles de utilizar, han ayudado a hacer de los métodos *ab initio* una herramienta computacional extensamente utilizada. Por otro lado, los métodos aproximados de mecánica cuántica requieren una cantidad significativamente menor de recursos computacionales. De hecho, las primeras aproximaciones, como el método de Hückel, preceden a las computadoras por muchos años. Más aun, mediante la incorporación de parámetros derivados de datos experimentales, algunos métodos aproximados pueden calcular algunas propiedades en forma más exacta que aun los mayores niveles de métodos *ab initio*.

La idea central de los métodos semiempíricos es la aproximación de Traslapo Diferencial Nulo (ZDO, Zero Differential Overlap), la cual desprecia todos los productos de las funciones base que dependen de las coordenadas del mismo electrón, cuando se localizan en diferentes átomos.^[30,32] Denotando un orbital atómico en el centro A como μ_A (es usual denotar las funciones base con: μ , ν ; λ , y σ en la teoría semiempírica, mientras que se utiliza χ_α , χ_β , χ_γ , y χ_δ para los métodos *ab initio*), la aproximación ZDO corresponde a: $\mu_A(i)^* \nu_B(i) = 0$.

Para compensar las aproximaciones hechas, las integrales restantes se llevan a cabo mediante parámetros, cuyos valores son asignados en base a cálculos o datos experimentales. Lo que define a los diferentes métodos semiempíricos es exactamente cuántas integrales se desprecian, y cómo se lleva a cabo la parametrización.

NNDO

Neglect of Diatomic Differential Overlap (NNDO). Esta teoría desprecia el traslapo diferencial entre orbitales atómicos en diferentes átomos. Así pues, todas las integrales de dos electrones y dos centros de la forma $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, donde μ y ν se encuentran en el mismo átomo, y por su parte λ y σ también se localizan en el mismo átomo, se calculan.

MNDO

Este método Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO) está basado en NNDO. Sus ecuaciones son muy similares, excepto por la incorporación de algunas características nuevas. Una limitación seria de MNDO es su imposibilidad de modelar en forma precisa sistemas intermoleculares que involucran puentes de hidrógeno, debido a una tendencia a sobreestimar la repulsión entre átomos separados por una distancia aproximadamente igual a la suma de sus radios de VdW.

PM3

Parametric Method Number 3 (PM3) se basa en MNDO, y su nombre se deriva de que es la tercera parametrización de MNDO, considerando al modelo AM1 la segunda parametrización. Muchos de los parámetros para AM1 fueron obtenidos aplicando conocimientos de química e 'intuición'; sin embargo, para el modelo PM3 los parámetros fueron obtenidos utilizando un procedimiento automático de parametrización. Como consecuencia, algunos de los parámetros tienen valores significativamente diferentes en AM1 y PM3, aunque ambos métodos utilizan las mismas formas funcionales y ambos predicen propiedades termodinámicas y estructurales hasta aproximadamente el mismo nivel de exactitud.

Funcionales de la Densidad

Recientemente, una tercera clase de métodos de estructura electrónica ha llegado a tener bastante aplicación: los métodos de funcionales de la densidad (DFT, Density Functional Theory).^[28,30]

La base para estos métodos es el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, que demuestra la existencia de una relación uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema. El problema radica en que, aunque ya se ha probado que cada funcional diferente produce una energía de estado basal diferente, no se conoce la forma del funcional que conecta a estas dos cantidades. Así pues, la meta de los métodos DFT es diseñar funcionales que hagan la conexión entre la densidad electrónica y la energía.

Es importante aclarar que, mientras una función es una 'receta' para obtener un número a partir de un conjunto de variables (coordenadas), un funcional es una 'receta' para obtener un número a partir de una función, que a su vez depende de diversas variables. Es decir, un funcional es una función de función.

El funcional de la energía es la suma de los términos de: energía cinética, $E_{KE}(\rho)$, la atracción entre los núcleos y los electrones $E_C(\rho)$, la energía de Coulomb electrón-electrón $E_H(\rho)$, y $E_{XC}(\rho)$ que contiene las contribuciones de intercambio y correlación (la repulsión entre núcleos es constante en la aproximación Born-Oppenheimer).

Para llevar a cabo un cálculo DFT es necesario escribir los diferentes términos que dependen de la densidad y entonces optimizar la energía respecto a la densidad, sujeto a las restricciones para el sistema.

El punto de partida es una función de onda que se toma como un producto antisimétrico (i.e. un determinante de Slater) de orbitales moleculares que son tanto reales como ortonormales. La densidad de carga en un punto r puede entonces ser expresada como la suma sobre los orbitales moleculares ocupados de ψ^2 :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\psi_i(r)|^2 \quad (21)$$

Ahora bien, los diferentes componentes que contribuyen a la energía deben primero ser expresados en términos de la densidad. Para las primeras tres contribuciones se pueden utilizar expresiones estándar en la siguiente forma:

$$E(\rho) = 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\nu + \int V_{nuclear} \rho(r) d\nu + \frac{1}{2} \iint d\nu d\nu' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (22)$$

Para el término de intercambio y correlación $E_{XC}(\rho)$ se deben hacer algunas aproximaciones. La forma más común de obtener esta contribución hace uso de la llamada aproximación de densidad local, que está basada en un modelo llamado ‘gas uniforme de electrones’. En un gas uniforme de electrones la densidad electrónica es constante en todo el espacio. La energía de intercambio y correlación se puede determinar para este modelo. La aproximación de densidad local asume que la densidad de carga varía lentamente a través de una molécula de tal forma que una región localizada de la molécula se comporta como un gas uniforme de electrones. Si $\epsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por cada partícula, E_{XC} para el sistema completo se puede obtener integrando en todo el espacio:

$$E_{XC}[\rho(r)] \cong \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (23)$$

Se han propuesto diferentes representaciones analíticas para la energía de intercambio del gas uniforme de electrones, y la contribución de correlación también se puede representar por una relación de parametrización.

Como ya se mencionó, en un cálculo DFT se optimiza la energía con respecto a la densidad, de tal suerte que el detalle está en representar $\rho(r)$. Comúnmente se utiliza la implementación de Kohn y Sham, en la cual la densidad está representada como si fuera una derivada de un determinante de Slater sencillo con orbitales ortonormales. El uso de estos ‘orbitales de Kohn-Sham’ permite que la energía sea optimizada utilizando un grupo de ecuaciones de un electrón, pero que incluyen la correlación electrónica, lo cual es una de las ventajas principales de la aproximación de los funcionales de la densidad. Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(r) + \int dv' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (24)$$

El funcional de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$, es la derivada de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (25)$$

El término $V_{xc}(r)$ se puede obtener fácilmente a partir de las expresiones analíticas apropiadas para la aproximación local de la densidad.

Se han definido una variedad de funcionales de la densidad, los cuales se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación.

Los funcionales de intercambio local y correlación involucran solo los valores de las densidades de espín electrón. Slater y X α son funcionales de intercambio local bien conocidos, y el tratamiento de densidad local de espín de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) es un funcional de correlación local ampliamente utilizado.

Los funcionales de gradiente corregido involucran tanto los valores de la densidad de espín como sus gradientes. En la literatura a veces se conoce a estos funcionales como no-locales. Un funcional de gradiente corregido bastante popular es el propuesto por Becke en 1988, y un funcional con corrección por gradiente de correlación ampliamente utilizado es el funcional LYP de Lee, Yang y Parr. La combinación de los dos forman el método B-LYP.

También existen algunos funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local, y corregido por gradiente. Este funcional de intercambio se combina con un funcional de correlación local o de gradiente corregido. El más conocido de estos funcionales híbridos es la formulación de Becke de tres parámetros. Los funcionales híbridos de tipo Becke han dado prueba de ser superiores a los funcionales tradicionales.

Grupos Base

Una de las aproximaciones inherentes a esencialmente todos los métodos *ab initio* es la introducción de un conjunto de funciones base.^[29,32] Expandir una función desconocida, como un orbital molecular, en un grupo de funciones conocidas no es una aproximación, si la base está completa. De cualquier manera, una base completa significa que se debe utilizar un número infinito de funciones, lo cual es imposible en los cálculos reales. Un Orbital Molecular (MO, Molecular Orbital) desconocido se puede pensar como una función en un sistema coordinado infinito expandida por el conjunto base completo. Cuando se utiliza una base finita, solo se pueden representar los componentes del MO que se encuentran a lo largo de los ejes coordinados que corresponden a la base seleccionada.

Entre más pequeña sea la base, más pobre será la representación. El tipo de funciones base utilizado también influirá en la exactitud. Entre más capaz es de reproducir una sola función la función desconocida, se necesitarán menos funciones base para alcanzar un nivel de exactitud dado. Sabiendo que el esfuerzo computacional de los métodos *ab initio* escala formalmente como M^4 (donde M es el número de funciones base), es de importancia primaria hacer el grupo base tan pequeño como sea posible sin comprometer la exactitud.

Basis Set Superposition Error

Por mucho, el tipo más común de grupo base está centrado en el núcleo. Debido a que no se puede utilizar una base completa, en la práctica el incremento M^4 (o mayor) en el costo computacional limita el cálculo a cientos o máximo a pocos miles de funciones base. Para la mayoría de los sistemas esto significa que los errores absolutos en la energía, dados por lo incompleto del grupo base son bastante grandes, tal vez de miles de kcal/mol. Sin embargo, usualmente el interés está en energías relativas, y por ello una meta principal es mantener el error tan constante como se pueda. Esta es la importancia de por qué se debe escoger una base que esté balanceada. La primera condición, tal vez un poco obvia, es que se debe utilizar el mismo grupo de funciones base cuando se comparan energías.

Fijar la posición de las funciones base al núcleo nos permite tener un grupo base compacto, de otra manera necesitaríamos grupos base posicionados en muchos puntos del espacio geométrico. De cualquier forma, cuando se comparan las energías de diferentes geometrías el grupo base fijo centrado en el núcleo introduce error. La calidad del grupo base no es la misma en todas las geometrías debido al hecho de que la densidad electrónica alrededor de un núcleo puede ser descrita por funciones centradas en otro núcleo. Esto es especialmente problemático cuando se calculan pequeños efectos, tales como las energías de complejos de VdW, y los puentes de hidrógeno.

Como ejemplo se puede considerar el puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua. La aproximación más simple consiste en calcular la energía del dímero y restar dos veces la energía de una molécula sola (asumiendo un método ajustable al tamaño). La distribución electrónica en cada molécula en el dímero es muy parecida a la del monómero. Sin embargo, en el dímero, las funciones base de una molécula pueden ayudar a compensar la incompletes de la base de la otra molécula y viceversa. Así, el dímero entonces disminuirá su energía artificialmente y la fuerza del puente de hidrógeno será sobreestimada.

El efecto descrito se conoce como Basis Set Superposition Error (BSSE). En el límite de una base completa, el BSSE sería cero porque añadir funciones base no produciría ninguna mejora. La aproximación conceptual más sencilla para eliminar el BSSE sería añadir más y más funciones, hasta que la energía de interacción no cambie más. Desafortunadamente esto requiere grupos base muy grandes debido a que las interacciones intermoleculares son débiles y la exactitud deseada es a menudo de ~ 0.1 kcal/mol. Como es obligatorio incluir la correlación electrónica para calcular interacciones de dispersión entre moléculas, aun el cálculo del potencial del dímero de agua se vuelve un reto computacionalmente.

Una forma aproximada de evaluar el BSSE es la corrección de Counterpoise (CP). En este método, el BSSE es estimado como la diferencia entre las energías de los monómeros con la base regular y las energías calculadas con el grupo completo de funciones base para el complejo completo. Considerando dos moléculas A y B, cada una teniendo bases regulares centradas en el núcleo denotadas con los sufijos a y b, y el complejo AB teniendo el grupo base combinado ab. Las geometrías de las dos moléculas aisladas y del complejo son optimizadas o asignadas. Las geometrías de las moléculas A y B en el complejo serán usualmente un poco diferentes de las que tienen como moléculas aisladas, y la geometría del complejo se denotará como a*. La energía del dímero menos la energía de los monómeros es la energía de complejación directamente calculada:

$$\Delta E_{\text{complejación}} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (26)$$

Para estimar qué tanto de esta energía se debe al BSSE, se necesitan cuatro cálculos adicionales de la energía. Utilizando la base a para A, y la base b para B, se calculan las energías para los dos fragmentos con la geometría que tienen en el complejo. Se llevan a cabo dos cálculos más de la energía de los fragmentos en la geometría del complejo, con la base ab completa. Por ejemplo, la energía de A es calculada en presencia de las funciones base normales y con las funciones base b del fragmento B localizadas en las posiciones nucleares correspondientes pero sin el núcleo B presente. A menudo se hace referencia a las funciones base localizadas en puntos fijos en el espacio como ghost orbitals (orbitales fantasma). La energía del fragmento A disminuirá debido a las funciones fantasma, porque la base se vuelve más completa. La corrección CP se define como:

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (27)$$

La energía counterpoise de complejación corregida está dada por:

$$\Delta E_{\text{complejación}} - \Delta E_{CP} \quad (28)$$

Para grupos base regulares este típicamente se estabiliza en el valor límite del grupo base más rápido que el valor sin corrección, pero esto no es necesariamente cierto si se incluyen funciones difusas en la base.

Existen variantes a este método. Por ejemplo, se puede argüir que no debería ser utilizado el juego completo de orbitales fantasma debido a que algunas funciones en el complejo son utilizadas para describir los electrones del otro componente, y solo los orbitales virtuales se tienen a mano para la estabilización "artificial". De cualquier modo, se encuentra que el método de corrección de counterpoise completo (utilizando todas las funciones base como funciones fantasma) produce los mejores resultados. Notese que ΔE_{CP} es una corrección aproximada, nos da una estimación del efecto BSSE, pero no nos provee límites superior ni inferior.

Usualmente se observa que la corrección CP para métodos que incluyen correlación electrónica es más grande y más sensible al tamaño de la base, que en el nivel HF. Esto está de acuerdo con el hecho de que la función de onda HF converge mucho más rápido con respecto al tamaño de la base que las funciones de onda correlacionadas.

Ha habido intentos para desarrollar métodos en los cuales el BSSE se excluye explícitamente en las expresiones computacionales. Pero esos métodos no son de uso común por ahora.

El BSSE está siempre presente; también al calcular las energías de especies “normales”, por ejemplo, la estabilidad diferencial del etanol y el dimetil eter, o la diferencia conformacional entre el etano eclipsado y el escalonado. De hecho, parte de lo que se conoce como “efecto de la base” (el cambio relativo en energía cuando se agranda la base) debería ser considerado en forma más correcta como BSSE intramolecular. Para interacciones intermoleculares (de no enlace) la corrección CP está bien definida, aunque no es tan exacta como se desearía. Sin embargo, para casos intramoleculares, es difícil definir un procedimiento único para estimar el BSSE, y la mayor parte del tiempo se ignora.

Capítulo IV
ESTUDIO TEÓRICO

ESTUDIO TEÓRICO

La teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) es tal vez el método *ab initio* de correlación electrónica más extensamente utilizado; recobra una gran parte de la energía de correlación con un costo computacional relativamente bajo. El método mejora mucho el tratamiento Hartree-Fock de propiedades como las interacciones de dispersión, enlaces de hidrógeno y energías conformacionales. Sin embargo, la razón a la cual escala un algoritmo convencional MP2 es formalmente nN^4 (donde N es el número de funciones base y n el número de orbitales ocupados). En principio, es posible reducir este escalamiento cortando integrales, como en los cálculos Hartree-Fock; sin embargo, la reducción es notablemente menos efectiva en MP2, particularmente debido a las bases grandes – que deben ser consistentes con la correlación– necesarias para realizar cálculos precisos de los efectos de la correlación en cantidades observables. Por ello MP2 tradicionalmente se utiliza para moléculas pequeñas.^[35]

Por otra parte, aunque los métodos DFT – que tiene menor costo computacional – han tenido éxito en la predicción de las geometrías para algunos complejos con enlaces de hidrógeno e iónicos,^[36] no pueden reproducir interacciones de dispersión,^[37] las cuales son de capital importancia en los CTC de C60 unidos débilmente, como ya se ha mencionado.

Hace algunos años Pulay y colaboradores formularon una versión de MP2 en la cual los orbitales ocupados son primero localizados, y el espacio virtual correlacionado con tales orbitales es entonces truncado en un espacio local, construido con las funciones base atómicas en los centros atómicos locales ortogonalizados con relación al espacio ocupado. Una ventaja clave del método Local MP2 es que se puede controlar de manera muy precisa qué región de la molécula está correlacionada, reduciendo el costo computacional enormemente. El método ha demostrado una exactitud para energías relativas superior al método convencional MP2, debido a la eliminación de error de superposición de la base.^[28]

Estos métodos de correlación local han surgido recientemente como una alternativa para el estudio de las interacciones intermoleculares.^[38,39] La reducción del costo computacional relacionado con el tamaño de la molécula, así como la reducción del error de superposición de la base (BSSE), son dos ventajas importantes del método local MP2 (LMP2).^[40] En particular se ha demostrado que las geometrías de equilibrio del agua y clusters de agua calculadas con LMP2 y MP2 con corrección de Counterpoise (CP) son muy semejantes.^[38,39]

La idea física detrás del método LMP2 es que si se transforman los orbitales moleculares de tal manera que estén localizados en los enlaces o pares electrónicos, la correlación entre pares ocupados puede ser descrita por el espacio de pares orbitales locales y su respectivo espacio de pares virtuales locales, definidos a partir de los orbitales atómicos en los átomos relevantes o pares de átomos. Los orbitales localizados se pueden generar mediante cualquier transformación unitaria de los orbitales canónicos. Para LMP2, se utilizan los orbitales de Boys, para los cuales se minimiza el término $\sum_{ij} |\langle \phi_i | r | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | r | \phi_i \rangle|^2$,^[35] lo cual corresponde a determinar un grupo de orbitales atómicos localizados (LMOs) que minimizan la extensión del espacio, i.e. son tan compactos como es posible.^[32]

Sin embargo, la implementación de LMP2 en los programas convencionales de estructura electrónica no ha reducido el tiempo de cálculo sustancialmente debido a que el paso de orbitales atómicos a orbitales moleculares no es afectado por la localización de los orbitales ocupados, y los orbitales localizados tienen colas que se extienden por toda la molécula. Esto se entiende si pensamos en que los códigos de los programas convencionales de métodos *ab initio* de estructura electrónica resuelven la ecuación de Schrödinger en forma iterativa, utilizando métodos SCF para calcular la función de onda de energía más baja que se puede formar en el espacio creado por el grupo de funciones base seleccionado.

Una herramienta utilizada para reducir el costo computacional de los cálculos de diversos métodos de estructura electrónica son los métodos pseudoespectrales (PS, Pseudospectral). La meta de los métodos pseudoespectrales es reducir la dependencia formal N^4 de los operadores de Intercambio y Coulomb sobre la representación del grupo base (integrales de dos electrones) a N^3 , lo cual se puede realizar utilizando una idea fundamental: llevar a cabo el cambio entre una representación de malla en el espacio físico (el espacio tridimensional cartesiano) y la representación espectral en el espacio de funciones (grupo base).

La mayoría de las integrales fundamentales que se calculan en el método PS se llevan a cabo en el espacio físico, en una malla, y no en el espacio espectral definido por las funciones base. Este método toma la matriz de densidad de la función de onda propuesta al inicio de cada iteración SCF y los valores de las integrales sobre la red de puntos y los manipula para producir los operadores necesarios en la red, entonces ensambla la matriz de Fock mediante la transformación inversa de estos componentes hacia el espacio espectral, donde la matriz de Fock se emplea en forma usual para generar la función de onda para la siguiente iteración.

Para moléculas medianas y grandes, la cantidad adicional de datos que requiere el método para calcular la información necesaria y llevar a cabo la transformación entre los espacios físico y espectral, está bastante bien compensada con el hecho de poder evaluar las integrales en el espacio físico.

En la aproximación PS, se ensamblan integrales de dos electrones directamente sobre orbitales moleculares y por ello es posible que se beneficien de la gran reducción de tamaño del espacio virtual. Formalmente, la implementación PS de LMP2 escala como nN^3 ; sin embargo, aplicando diferentes procedimientos multiredes ésta se puede reducir a $\sim N^2$. De hecho, para cálculos que involucran la base 6-31G^{**}, se encuentra una escala $\sim N^{2.7}$ con el tamaño.^[35]

Cuando uno se enfrenta al estudio teórico de un sistema que involucra moléculas muy grandes, para las cuales el cálculo completo está fuera del alcance con métodos *ab initio* – aun con las aproximaciones mencionadas –, se puede optar por una de dos aproximaciones principales.^[32] Una de ellas es modelar la molécula como una más sencilla y llevar a cabo cálculos *ab initio* en el sistema modelo. Los casos particularmente convenientes para esta aproximación *ab initio* son aquellos en los cuales las interacciones interatómicas complejas, no necesariamente bien conocidas *a priori*, necesitan ser evaluadas, y estas interacciones complejas están concentradas en una región particular de la molécula. En otras palabras, el sistema puede ser ‘reducido’ a un tamaño que se pueda tratar por estos métodos, mediante reemplazar partes ‘no importantes’ de la moléculas por grupos modelo más pequeños, como por ejemplo la substitución de un anillo fenilo por un hidrógeno o un grupo metilo.

En otros casos no es posible hacer esto, y para ello se han desarrollado los métodos híbridos. En estos métodos se mezclan las descripciones de mecánica cuántica con mecánica molecular en diferentes partes de la misma molécula; de esta forma, las partes complicadas de la molécula (aquellas que contienen átomos no parametrizados, interacciones no comunes, o átomos que directamente participan en la transición de estado en una reacción) se pueden calcular con la extensa metodología de la mecánica cuántica, mientras que la parte sencilla de la molécula, que contiene átomos bien parametrizados e interacciones simples, se puede calcular en forma menos costosa con mecánica molecular. Estos métodos se denominan Quantum Mechanics-Molecular Mechanics (QM-MM).^[32]

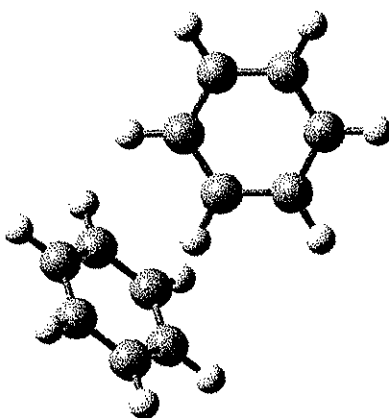
Las fuerzas calculadas para la parte central con mecánica molecular se suman a los átomos tratados con el método de estructura electrónica y viceversa. Se debe hacer hincapié en que no existe una forma única de decidir qué parte debería ser tratada con campo de fuerza y cuál con mecánica cuántica.

Este concepto ha sido generalizado en el método ONIOM desarrollado por Morokuma^[41,42] para incluir varias capas, por ejemplo, utilizando un método de nivel alto *ab initio* en la parte central, un nivel medio en una capa intermedia y un campo de fuerza para tratar la capa exterior. Suponiendo que en los CTC que consisten en moléculas grandes los átomos más cercanos contribuyen más a la energía de interacción, el método de dos capas ONIOM ha sido adoptado para la optimización de la geometría donde los átomos fueron tratados con nivel de teoría MP2/6-31G(d') y para el resto de los átomos se aplicó el modelo PM3^[44] (en la figura 3, pág. 26 se aprecia esta idea en forma esquemática). LMP2 se utilizó para evaluar la estabilidad de los complejos. El apóstrofe en la base 6-31G(d') significa que se asigna un exponente optimizado para cada elemento en las funciones d.^[28]

Detalles computacionales:

Todas las optimizaciones de energía y los cálculos DFT se llevaron a cabo en los programas contenidos en Gaussian 98.^[44] Los cálculos de 'single point' con LMP2 se hicieron con el paquete Jaguar 3.5.^[45]

Para probar la confiabilidad del modelo computacional seleccionado, se llevaron a cabo cálculos preliminares en moléculas simples. Debido a que la corrección por BSSE es de importancia para la estimación de las energías de enlace, esto implica un costo computacional significativamente mayor en el caso de complejos grandes. Para verificar si LMP2 se puede utilizar sin corrección para BSSE, se optimizó completamente el dímero de benceno con forma T en el nivel MP2/6-31G(d') [figura 2] y la energía de estabilización se estimó con diferentes niveles de teoría (Tabla 1) con y sin corrección para BSSE. Para calcular la corrección por BSSE se aplicó el método de corrección de Counterpoise.^[46]



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2. Geometría optimizada del dímero de benceno en forma T.

Tabla 1 Energías de estabilización del dímero de benceno (kcal/mol).

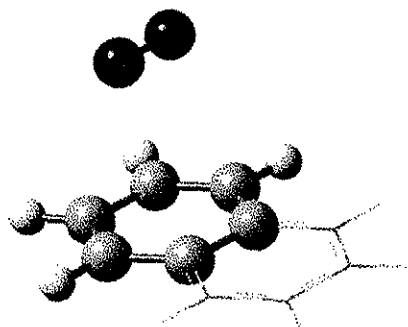
Geometría MP2/6-31G*					CCSD(T)/aug-ccPVDZ//MP2/DZ+2P ^{b)}
MP2/6-31G	MP2/6-311G**	LMP2/6-31G*	LMP2/6-311G**	LMP2/aug-ccPVTZ(-f)	
-3.42 (-1.18) ^{a)}	-4.12 (-2.11) ^{a)}	-1.56	-1.95	-2.42	(-2.34) ^{a)}

a) Energías corregidas por BSSE

b) Referencia 43

Como se aprecia en la Tabla 1, las energías de estabilización LMP2 para el dímero de benceno son muy cercanas a estas energías MP2 corregidas por BSSE, y en el caso de la base aug-ccPVTZ(-f) la energía de estabilización es casi idéntica a la obtenida con corrección por BSSE para cálculos con teoría de mayor nivel CCSD(T)/MP2.^[47]

Se llevaron a cabo otros cálculos de prueba para justificar la aplicación de dos capas MP2:PM3 del modelo ONIOM al modelado de complejos de VdW. Las energías de estabilización de complejos del N₂-naftaleno fueron calculadas utilizando los modelos LMP2/6-31G(d) y LMP2/6-311G(d,p) en geometrías MP2/6-31G(d') y ONIOM MP2/6-31G(d'):PM3, donde la molécula de nitrógeno y un anillo de benceno con cuatro hidrógenos pertenecen al nivel alto (MP2/6-31G(d')) y el resto del anillo naftaleno al nivel bajo (PM3) con la molécula de N₂ siendo paralela al plano del naftaleno [figura 3]. Se encontró que las energías de estabilización LMP2/6-31G(d) fueron -1.56 y -1.53 kcal/mol utilizando geometrías MP2/6-31G(d') y ONIOM respectivamente. Se ha demostrado recientemente que para el trímero de naftaleno aun las geometrías optimizadas en el nivel MP2/6-31G demuestran una buena relación entre exactitud y eficiencia computacional.^[48]



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3. Geometría optimizada del complejo N₂-Naftaleno (La representación con esferas y barras, y de alambres señalan respectivamente las partes tratadas a nivel MP2/6-31G(d') y a nivel PM3 del modelo ONIOM.)

Tomando en cuenta lo anterior, parece que una descripción razonablemente buena de los complejos- π de VdW se puede obtener haciendo uso del modelo de dos capas ONIOM para la optimización de la geometría, donde los átomos más cercanos que interactúan son tratados a nivel MP2/6-31G(d') mientras que el resto de ellos son descritos en términos del modelo semiempírico PM3.

Un asunto más al que es menester poner atención, es la extensión de la zona a estudiar con los diferentes niveles de teoría. Como ya se ha explicado, cuando tratamos con métodos híbridos, no existe una forma única de decidir qué parte debería ser tratada con campo de fuerza y cuál con mecánica cuántica.^[32] Es por ello que se llevó a cabo un grupo más de cálculos preliminares para decidir la extensión de la capa a tratar con el nivel de teoría MP2.

Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el modelo ONIOM MP2/3-21G:PM3 en el complejo formado por el H₂O y el C₆₀; en cada nuevo cálculo fue incrementándose el área que se trató con el nivel de teoría MP2, como se ve en la siguiente figura [figura 4]:

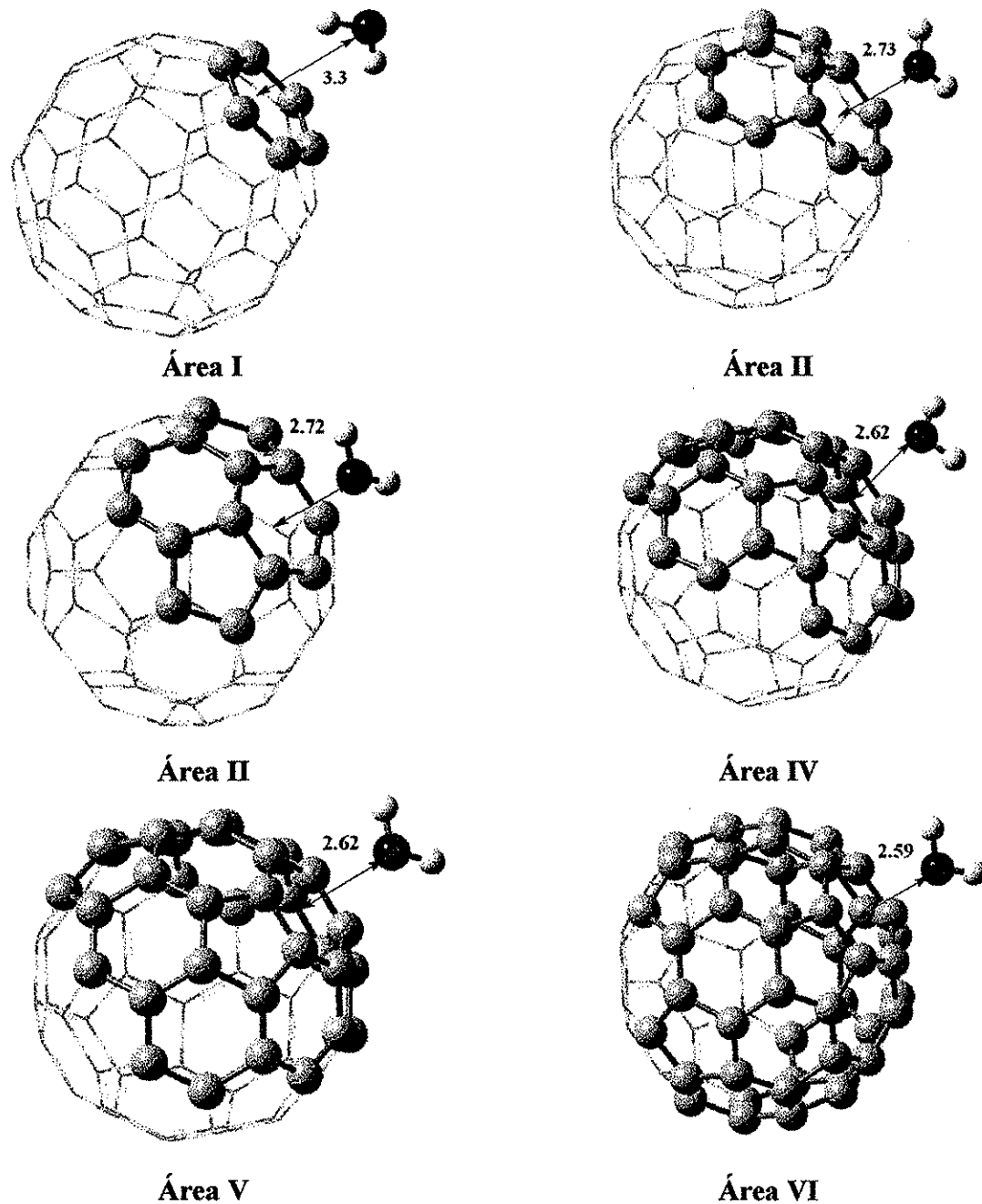


Figura 4. Geometría optimizada del complejo H₂O-C₆₀ incrementando el área a la cual se aplica el nivel alto de teoría (La representación con esferas y barras, y de alambres señalan respectivamente las partes tratadas a nivel MP2/6-31G(d') y a nivel PM3 del modelo ONIOM.)

Los valores de la distancia entre el átomo de oxígeno del H₂O y el C₆₀ que arrojan estos cálculos, así como las energías ONIOM y a nivel LMP2/cc-pdvz se encuentran en la siguiente tabla (Tabla 2):

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2 Distancias (ONIOM) y energías de interacción para complejos C60-H₂O.

# Funciones	Distancia [Å]	ONIOM ^{a)}	E _{LMP2} ^{a) b)}
Area I	3.300	-2,77	-1,4 (0.2) ^{b)}
Area II	2.730	-3,34	-1,6 (1.2) ^{b)}
Area III	2.720	-3,39	-1,4 (1.5) ^{b)}
Area IV	2.620	-4,32	-1,1 (2.0) ^{b)}
Area V	2.620	-4,34	-1,2 (1.9) ^{b)}
Area VI	2.590	-5,01	0,12 (2.27) ^{b)}

a) Energías en kcal/mol

b) Energías corregidas por BSSE

c) Base cc-pvdz

Se pueden apreciar varios detalles en la Tabla 2. El primero tiene que ver con la disminución de la distancia a medida que aumenta el tamaño de la zona (de la I a la VI) que se trata con el nivel de teoría más alto (MP2). Otro punto es que las energías de estabilización ONIOM de los complejos no cambian considerablemente, de modo que cualitativamente se reproducen los resultados. Esto también se aprecia en las energías calculadas a nivel LMP2 sobre las geometrías optimizadas con el método ONIOM; aunque cuando se corrigen por BSSE, las energías se vuelven positivas debido a que la base utilizada no es muy grande y por tanto subestima la energía de correlación, aunado al hecho de que al obtener la corrección este efecto se incrementa. Sin embargo, no es el sentido físico lo que nos interesa de estas energías, sino las diferencias relativas en energía.

Al observar la figura 4, podemos ir más allá y apreciar no solo la disminución de la distancia que se va dando a medida que aumenta el tamaño de la sección tratada a nivel MP2, sino el cambio en la geometría, en especial de la forma en que la molécula de H₂O se orienta respecto a la sección del C60.

Cuando MP2 se aplica al área I, la cual describe una sección del C60 de seis carbonos, equivalente a un anillo de benceno, la distancia es máxima y la interacción más importante es la que se da entre la nube π del C60 y el dipolo del H₂O. En otras palabras, la molécula de agua se coloca de tal forma que los hidrógenos apuntan hacia el C60, dándose un enlace π -H.^[49] A medida que aumentamos el área de nivel MP2, la distancia del H₂O al C60 disminuye y la interacción que se torna más importante es la que se da entre los orbitales de par electrónico del oxígeno del H₂O y el orbital LUMO del C60. En la figura 5 se observa cómo los hidrógenos del H₂O se orientan hacia atrás cuando esta molécula se coloca de manera que uno de los pares electrónicos del oxígeno pueda tener interacción con el C60, dando como resultado la geometría que se observa en la figura 4 a partir de que se aplica el nivel de teoría más alto por arriba de un área superior a la II.

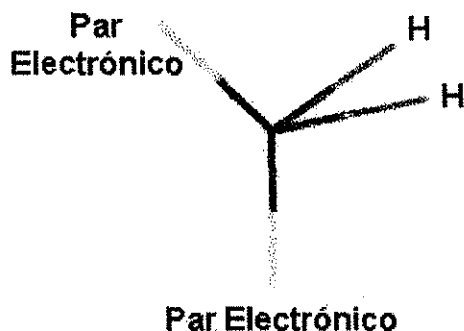


Figura 5. Geometría de la molécula de H₂O. Nótese que cuando la molécula de H₂O adopta esta posición, un par electrónico del oxígeno apunta hacia el plano del fullereno.

El hecho de que exista interacción entre el par electrónico del oxígeno y el LUMO del C₆₀ se puede apreciar también en la siguiente tabla (Tabla 3) y el gráfico que le acompaña [figura 6], donde se observa que la diferencia en energías existente entre el HOMO del H₂O (par electrónico) y el LUMO del C₆₀ disminuye con el consiguiente aumento de su interacción a medida que aumenta el área tratada con nivel MP2.

Tabla 3: Energías HOMO y LUMO de los diferentes complejos y del agua, a nivel de teoría HF/3-21G (kcal/mol).

Complejo	HOMO	LUMO	ΔE
Área I	-0.32751	0.13459	-0.4621
Área II	-0.26320	0.04934	-0.31254
Área III	-0.24143	0.00559	-0.24702
Área IV	-0.19899	-0.03284	-0.16615
Área V	-0.18226	-0.04170	-0.14056
Área VI	-0.20511	-0.06728	-0.13783
Molécula de H ₂ O	-0.47790	0.25361	-0.73151

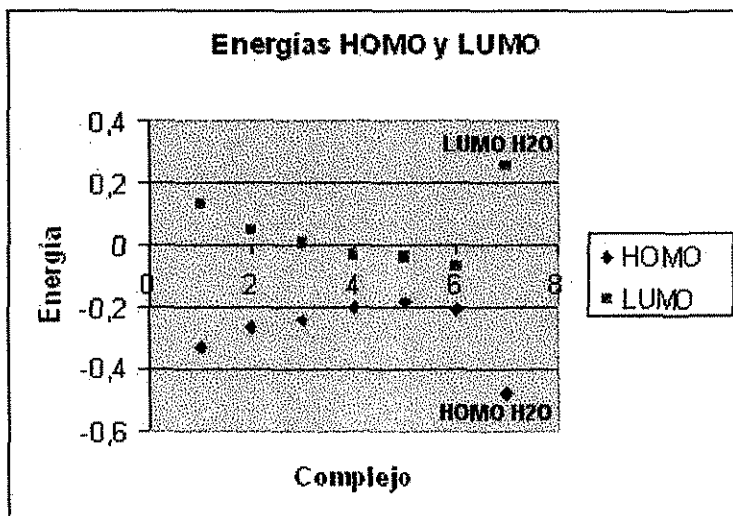


Figura 6. Energías HOMO y LUMO de los seis diferentes complejos y el agua (parte derecha).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Así pues, existe un cambio cualitativo en el complejo a medida que aumentamos el área que abarca el nivel de teoría más alto. Al principio, hay interacciones π -H donde el H₂O actúa como receptor y el C60 actúa como donador, transfiriendo densidad electrónica; pero después, a partir de un área equivalente a la II, el H₂O actúa como donador de par de electrones al LUMO del C60. La disminución de la distancia, así como el cambio en la geometría corroboran este cambio.

De los resultados se aprecia que aplicar el nivel de teoría más alto por encima del área II – valor que equivale a aplicar el nivel de teoría MP2 al fragmento ‘naftaceno’ de la molécula de C60 –, no produce un cambio considerable cualitativamente hablando, por lo que una aproximación bastante buena para el cálculo de la geometría del complejo se puede lograr aplicando el nivel de teoría más alto a esta área solamente. Tomando en cuenta que siempre hay un compromiso entre la exactitud de los datos y el costo computacional, no es conveniente incrementar la zona a la cual se aplica el nivel de teoría más alto. Aunque lo cierto es que se sigue observando un cambio en la distancia, incrementar el área solo incrementaría el costo computacional enormemente y la diferencia no es significativa.

Como se desprende del cálculo previo hecho sobre el dímero de benceno, los cálculos de Single Point Energy utilizando el modelo LMP2 producen energías de enlace con contaminación pequeña de BSSE, haciendo innecesaria la corrección.

Cálculos

Como la parte donadora en los complejos, se seleccionaron seis moléculas diferentes que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre; estas moléculas son: dimetil eter, dimetil amina, dimetil sulfuro, furano, pirrol y tiofeno. Las primeras tres moléculas representan modelos de los polímeros: polióxido de etileno, polietilenimina, y polisulfuro de etileno, mientras que el pirrol y el tiofeno son unidades repetitivas del polipirrol y el politiofeno. Todas estas moléculas son donadoras débiles con potenciales de ionización que van de los 9.98 eV para el dimetil eter, hasta los 8.2 eV para el pirrol.^[50,51] En consonancia con los resultados obtenidos a partir del estudio previo, se decidió aplicar el nivel alto ONIOM (MP2/6-31G(d')) a todos los átomos de las moléculas donadoras y al fragmento “naftaceno” de la molécula de C60. El resto de los átomos fue tratado a nivel PM3.

A pesar de que todos los carbonos son equivalentes en la molécula de C60, ésta consiste de pentágonos y hexágonos fusionados. El fragmento naftaceno incluye a ambos, al pentágono y hexágono, manteniendo su tamaño de trabajo razonablemente pequeño para permitir la optimización del complejo de VdW débilmente unido, con una superficie de potencial muy plana.

Debido a que las propiedades físicas y químicas de una molécula a menudo dependen en forma crítica de su estructura tridimensional, o las conformaciones que puede adoptar, es de gran importancia asegurarse de que las geometrías que se van a optimizar describan lo mejor posible la realidad. Las geometrías iniciales para los complejos moleculares fueron obtenidas con el método de búsqueda conformacional Monte Carlo (MC)^[32] utilizando el campo de fuerza MMF94.

Durante la búsqueda conformacional las distancias del centro heteroatómico del pentágono o del centro heteroatómico del hexágono fueron fijadas en 2.5 Å. Se seleccionaron las estructuras de menor energía y éstas se utilizaron como geometrías iniciales para las optimizaciones de geometría con ONIOM (MP2/6-31G(d'):PM3). Las figuras 7, 8 y 9 muestran las geometrías minimizadas de los complejos VdW y en la Tabla 4 se listan las energías de enlace de los complejos C60 calculados con diferentes niveles de teoría.

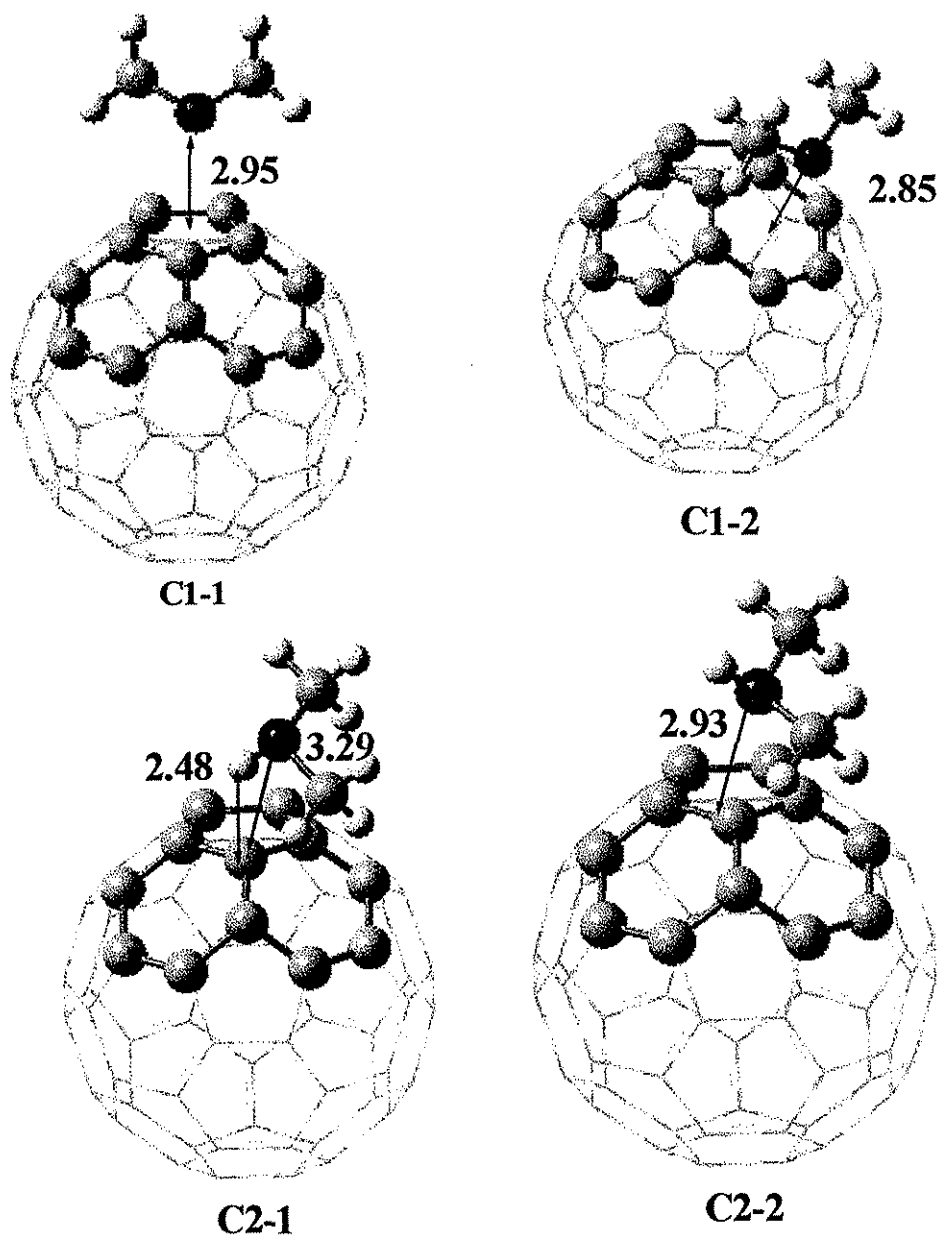


Figura 7. Geometrías optimizadas de los complejos C60-dimetil eter (C1-1; C1-2) y C60-dimetilamina (C2-1; C2-2) (Las distancias están dadas en Å, y las representaciones con esferas y barras, y de alambres señalan respectivamente las partes tratadas a nivel MP2/6-31G(d') y a nivel PM3 del modelo ONIOM.)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

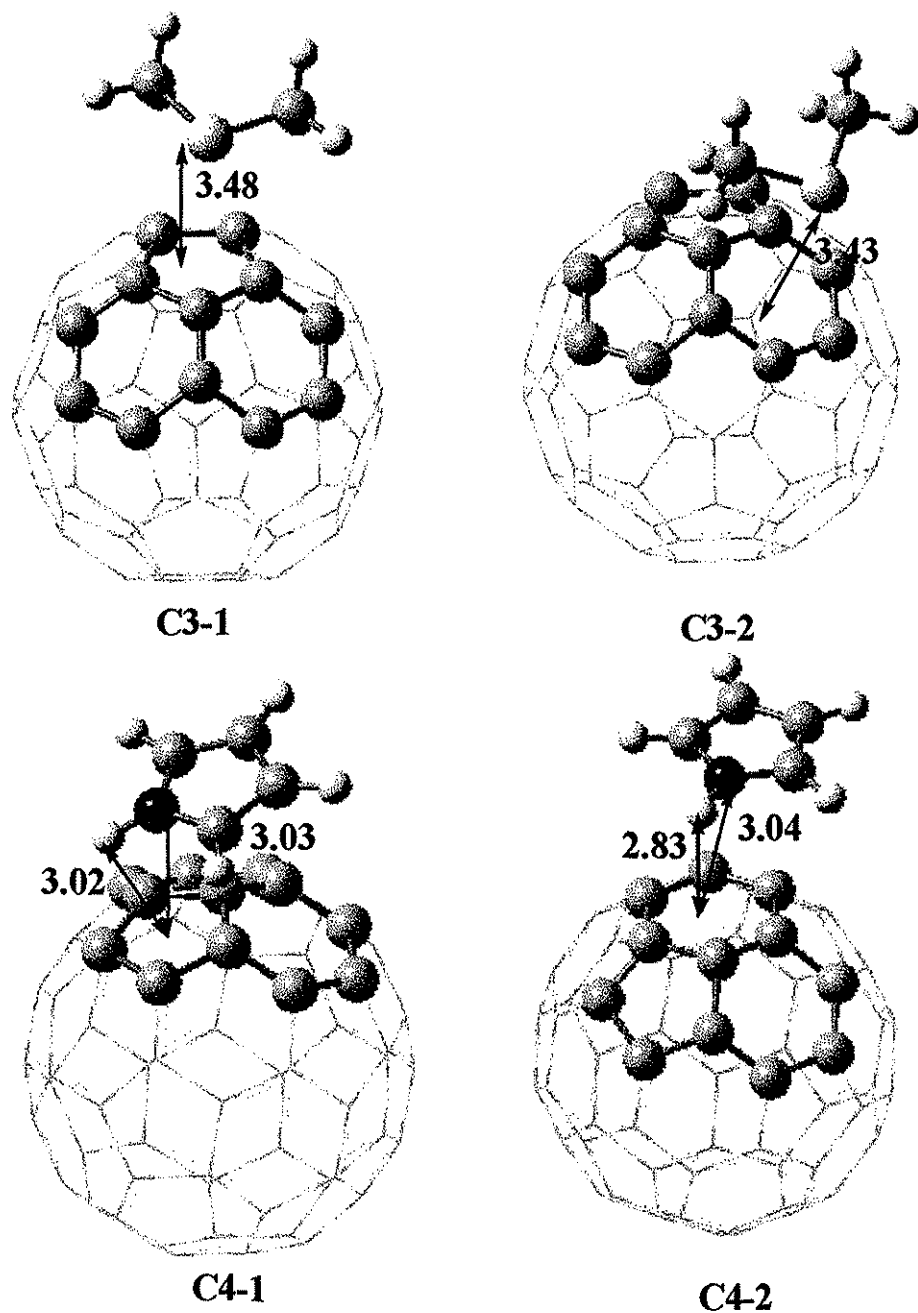


Figura 8. Geometrías optimizadas de los complejos C60-dimetil sulfuro (C3-1; C3-2) y C60-pirrol (C4-1; C4-2) (Las distancias están dadas en Å, y las representaciones con esferas y barras, y de alambres señalan respectivamente las partes tratadas a nivel MP2/6-31G(d') y a nivel PM3 del modelo ONIOM.)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

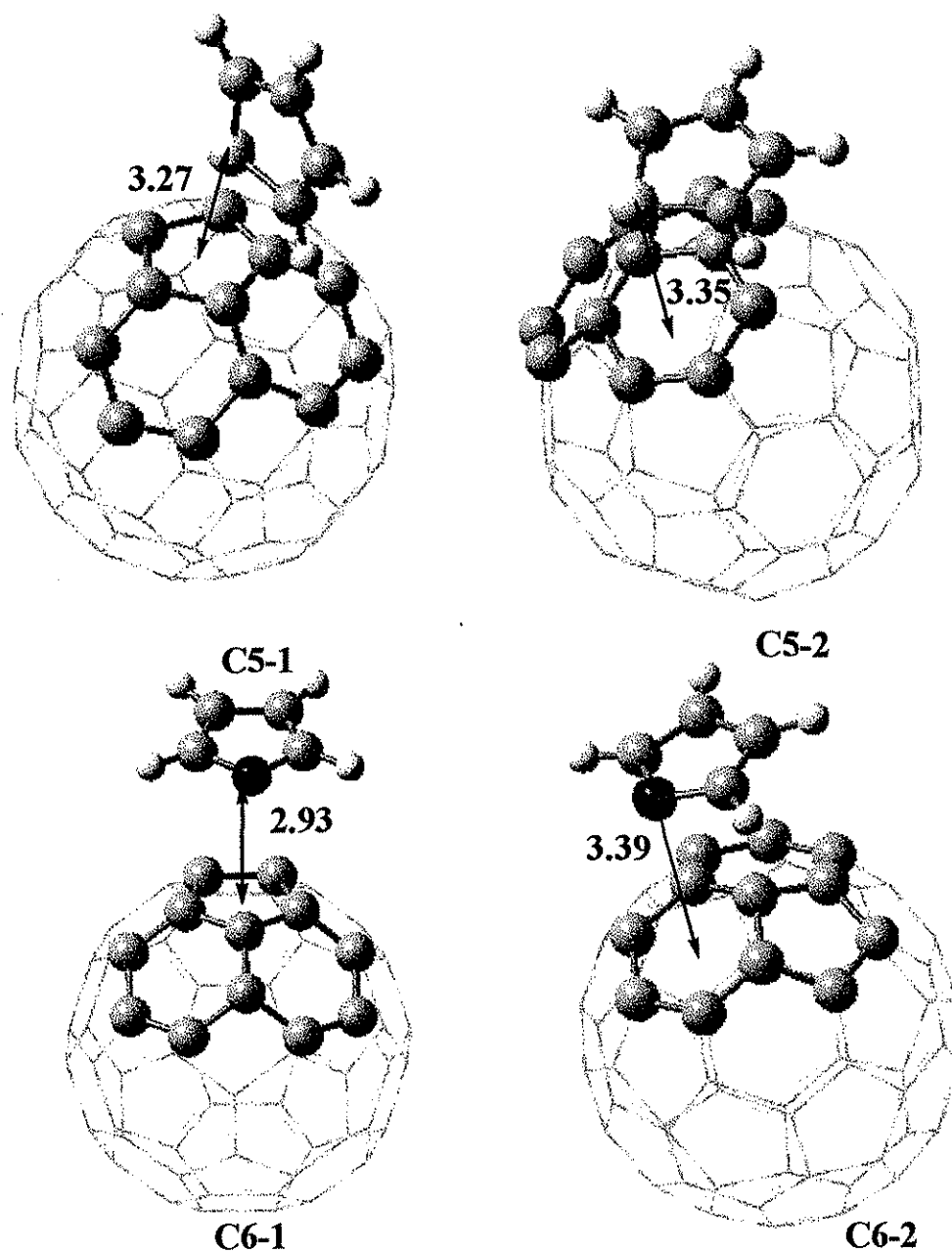


Figura 9. Geometrías optimizadas de los complejos C60-tiofeno (C5-1; C5-2) y C60-furano (C6-1; C6-2) (Las distancias están dadas en Å, y las representaciones con esferas y barras, y de alambres señalan respectivamente las partes tratadas a nivel MP2/6-31G(d') y a nivel PM3 del modelo ONIOM.)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4 Energías de interacción (kcal/mol) para complejos C60 con diferentes niveles de teoría.

Complejo ^a	SCF		LMP2			ΔE_{corr}^b		ONIOM	Carga parcial en molécula C60 ^c	
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	Mulliken		NBO	
C1-1	3.5	1.3	-1.9	-3.0	-5.4	-4.3	-5.3	-0.004	-0.012	
C1-2	3.8	2.5	-1.3	-3.9	-5.1	-6.4	-5.5	-0.002	-0.009	
C2-1	3.5	3.3	1.0	-1.8	-2.5	-5.1	-4.9	0.01	-0.011	
C2-2	3.8	2.9	0.6	-2.5	-3.2	-5.4	-5.3	-0.02	-0.034	
C3-1	3.1	2.3	0.1	-1.5	-3.0	-3.8	-4.8	0.01	-0.012	
C3-2	4.2	2.3	0.5	-2.4	-3.7	-4.4	-5.0	0.01	-0.008	
C4-1	6.8	6.0	0.1	-1.9	-6.7	-7.9	-7.7	-0.05	-0.047	
C4-2	6.5	5.2	-0.8	-3.1	-7.3	-8.3	-6.6	-0.06	-0.067	
C5-1	3.9	2.5	-0.9	-2.0	-3.0	-4.5	-5.1	0.01	-0.003	
C5-2	6.8	4.5	0.4	-3.7	-6.4	-8.0	-7.2	-0.03	-0.042	
C6-1	5.8	4.9	-0.4	-1.7	-6.2	-6.6	-6.0	-0.03	-0.032	
C6-2	6.5	5.0	-1.8	-2.7	-8.3	-7.7	-7.0	-0.05	-0.056	

^a Donadores: C1 dimetil eter, C2 dimetilamina, C3 dimetil sulfuro, C4 pirrol, C5 tiofeno, C6 furano. Los números 1 y 2 indican respectivamente el pentágono y el hexágono del fragmento naftaceno en la molécula de C60.

^b ΔE_{corr} está definida como $[E_{\text{AB}}^{(\text{SCF})} - (E_{\text{A}}^{(\text{SCF})} - E_{\text{B}}^{(\text{SCF})})] - [E_{\text{AB}}^{(\text{LMP2})} - (E_{\text{A}}^{(\text{LMP2})} - E_{\text{B}}^{(\text{LMP2})})]$ donde $E^{(\text{SCF})}$ y $E^{(\text{LMP2})}$ son los niveles de energía SCF y LMP2 de las moléculas A, B y del complejo molecular AB, respectivamente.

^c Nivel de Teoría B3PW91/6-31G(d)//ONIOM.

Resultados y Discusión

Como se puede apreciar a partir de la Tabla 4, las energías de estabilización ONIOM son mucho más negativas comparadas con las LMP2 debido al hecho de que las primeras no están corregidas por BSSE, y por ello sobreestiman la energía de enlace. En lo que respecta a las energías de estabilización, el modelo ONIOM predice complejos moleculares más estables en el caso de donadores aromáticos (pirrol, tiofeno, furano) que en el caso de los heteroátomos dimetil sustituidos. Este efecto también puede ser atribuido en parte a la ausencia de la corrección BSSE (el grupo base es más completo en el caso de las moléculas aromáticas). Por otro lado, mientras el modelo LMP2 mantiene las mismas tendencias generales que el ONIOM, disminuye la diferencia en energías de enlace entre los complejos aromáticos y alifáticos. Sorprendentemente, el complejo más estable en el nivel de teoría LMP2 es uno formado por el dimetil eter.

Tabla 5 Comparación de las polarizabilidades promedio, volúmenes molares y potenciales de ionización de las moléculas donadoras

<i>Donador</i>	α^a 10^{-24}cm^3	V^d cm^3/mol	IP^e eV
O(CH₃)₂	5.15 (5.29) ^b	48.0	9.98 ^f
HN(CH₃)₂	5.91 (6.37) ^c	51.7	9.1 ^g
S(CH₃)₂	7.52	58.0	8.68 ^g
Furano	7.42	55.6	8.89 ^g
Pirrol	8.31	56.8	8.20 ^g
Tiofeno	9.71 (9.67) ^c	65.1	8.86 ^g

^a Polarizabilidad promedio calculada a nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31G(d') utilizando método CPHF.

^b Polarizabilidad promedio experimental Ref. 59.

^c Polarizabilidad promedio experimental Ref. 60.

^d Volumen molecular calculado como el volumen dentro de un contorno de 0.001 electrons/bohr³ de densidad a nivel de teoría MP2/6-31G(d').

^e Potencial de ionización obtenido de datos de fotoionización.

^f Ref. 50.

^g Ref. 51.

Analizando los datos de las Tablas 4 y 5, uno puede ver fácilmente que no existe correlación clara entre los potenciales de ionización de las moléculas donadoras y las energías de enlace de los complejos con C60, lo cual sugiere que la transferencia de carga contribuye muy poco a su estabilización, y esto está de acuerdo con las observaciones experimentales. Se puede llegar a una conclusión similar examinando las distribuciones de carga en los complejos C60.

Aunque hasta este punto del presente trabajo – incluyendo el marco teórico –, solo hemos hablado de los métodos para obtener soluciones a la ecuación de Schrödinger, a partir de lo cual obtenemos la energía como “subproducto” natural, existen otras propiedades que pueden y de hecho deben ser derivadas. Esto es así porque la descripción que da la mecánica cuántica de las moléculas está dada en términos de núcleos positivos rodeados de una nube de electrones; sin embargo, la química sigue siendo formulada en términos de átomos que se mantienen juntos debido a los enlaces.^[32]

Así pues, la tarea es definir los átomos con sus nubes electrónicas asociadas a partir de la función de onda obtenida, así como determinar si dos átomos se encuentran unidos o no. La carga atómica es una de las propiedades que podemos derivar y que nos ayuda a realizar esa conexión entre la descripción cuántica y química. Existen diversos métodos para asignar carga a un átomo dado, pero en este trabajo empleamos el de Mulliken y el NBO.

Desafortunadamente, el código Jaguar no es capaz de llevar a cabo análisis de densidad de población utilizando LMP2, mientras que para el método convencional MP2 de Gaussian 98 las moléculas son muy grandes para obtener la matriz de densidad, aun en el nivel MP2/6-31G(d). Para solucionar este problema los resultados de análisis de población con MP2/6-31(d') (Mulliken y NBO) para complejos naftaleno-N₂ fueron comparados con estos obtenidos con una serie de funcionales de la densidad. El funcional híbrido de tres parámetros de Becke B3PW91^[52,53] reprodujo resultados muy cercanos al modelo MP2 y fue utilizado para analizar la distribución de cargas en los complejos de C60. Como puede verse en la Tabla 4, ambos análisis, Mulliken y NBO, muestran muy poca transferencia de carga en el estado basal. Sin embargo, se ve que en los complejos con pirrol, el donador con menor potencial de ionización, muestran la máxima transferencia de carga de acuerdo con ambos esquemas de partición de carga (Mulliken y NBO). De acuerdo con el análisis de población NBO la molécula de C60 posee una pequeña carga negativa en todos los complejos, mientras que el análisis de población de Mulliken predice una pequeña carga positiva en el C60 para el caso de los donadores que contienen azufre.

Se puede obtener información importante sobre la naturaleza de la interacción en los complejos C60 mediante la comparación de las energías de enlace con los niveles de teoría HF y LMP2. Como puede verse en la Tabla 4, todos los complejos moleculares son inestables en el nivel HF, mientras que la energía de enlace es negativa en la mayoría de los casos para LMP2/6-31G(d) y en todos los casos para el nivel LMP2/6-311(d,p). Por lo tanto, las fuerzas de atracción en los complejos C60 se deben enteramente a los efectos de correlación electrónica. Cuando examinamos ΔE_{corr} (Tabla 4), la cual representa la diferencia entre las energías de correlación de moléculas separadas y el complejo, uno puede ver que ΔE_{corr} es más negativo para el nivel de teoría LMP2/6-311G(d,p) comparado a LMP2/6-31G(d); esto es de esperarse si pensamos en términos de la base. Debido a que la base 6-311G(d,p) es más completa, recupera más correlación que la base 6-31G(d).

Como ha sido demostrado,^[54] a distancias en las cuales el traslapamiento de las capas de valencia se puede despreciar, la energía de correlación tiene el significado físico de energía de dispersión. Por tanto, es razonable esperar que ΔE_{corr} de los complejos C60 esté relacionado con las polarizabilidades de las moléculas donadoras. Este es el caso general como se puede apreciar a partir de la comparación de las polarizabilidades (Tabla 5) de los fragmentos donantes y ΔE_{corr} de los complejos C60 (Tabla 4). Así pues, los complejos formados por donadores aromáticos muestran ΔE_{corr} más negativo comparado con aquél de los complejos alifáticos, debido a la mayor polarizabilidad. Sin embargo, los complejos de pirrol son mejor estabilizados por interacciones de dispersión comparados con los de tiofeno a pesar de la mayor polarizabilidad del tiofeno.

Se observa una tendencia similar cuando comparamos ΔE_{corr} para los complejos de dimetil sulfuro y dimetil eter; a pesar de la mayor polarizabilidad del dimetil sulfuro comparada con aquella del dimetil eter, el último forma complejos con un ΔE_{corr} más negativo. Este fenómeno puede entenderse tomando en consideración el tamaño de la molécula donadora. Debido a que la energía de correlación tiene el significado físico de energía de dispersión, a distancias en las que el traslapamiento de las capas de valencia se puede despreciar, la contribución de la correlación en las energías de enlace de los complejos C60 se puede presentar como la suma de tres términos:

$$\Delta E_{\text{Corr}} = - \left[\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right] \quad (29)$$

Donde se toman en cuenta (ec. 29) los términos dipolo-dipolo (r^{-6}) dipolo-cuadrupolo (r^{-8}) y dipolo-octapolo más cuadrupolo-cuadrupolo (r^{-10}) y los C_n son coeficientes de dispersión. Como se puede observar de la ecuación (29) ΔE_{corr} decrece fuertemente con la distancia intermolecular. Recientemente se ha establecido que la geometría y las energías de los complejos moleculares son mayormente el resultado de los sistemas tratando de minimizar energías repulsivas que un incremento en interacciones atractivas.^[58] Cuando comparamos los volúmenes moleculares del dimetil eter con el dimetil sulfuro y el pirrol con el tiofeno, uno puede darse cuenta de que los volúmenes de los donadores que contienen azufre son significativamente más grandes. Así pues, los donadores que contienen azufre deberían formar complejos más sueltos y menos estables de acuerdo con el concepto de minimizar interacciones de repulsión. Como se aprecia de las figuras 7, 8 y 9, las diferencias en las distancias en heteroátomos-C60 en los complejos C1-1 y C1-2 son 0.55 Å más cortas que en los complejos C3-1 y C3-2. Se mantienen estas tendencias para los complejos C4-1, C4-2 y C5-1, C5-2 donde las distancias S-C60 son aproximadamente 0.3 Å más largas comparadas con las correspondientes distancias N-C60. En el caso de las moléculas de tamaño y forma similares como furano y pirrol, la correlación de estabilización de los complejos está gobernada por la polarizabilidad de los donadores.

Para moléculas de tamaño similar se observa una correlación directa entre los potenciales de ionización y la carga positiva en la molécula donadora, como se ve en las series de complejos de pirrol, furano y dimetil sulfuro.

Las geometrías iniciales de todos los complejos tenían más o menos la misma estructura tipo T, mientras que después de la optimización los donadores aromáticos tuvieron una orientación cercana a la paralela con respecto a los planos del hexágono o pentágono. En un caso particular (el complejo C5-1) el anillo de tiofeno es prácticamente perpendicular al plano del pentágono. A primera vista, la estabilidad de este complejo pudiera ser atribuida a un enlace de hidrógeno de tipo C-H... π -electrón (C2-H..... π -electrones del hexágono). Sin embargo, la comparación de las longitudes de enlace de tiofeno C2-H en C5-1 y en el tiofeno libre nos da 1.085 y 1.086 Å, respectivamente, y por tanto no provee evidencia de la existencia de tal enlace de H. Se mantiene una situación similar para el complejo C2-1 formado por dimetil amina.

Fueron localizadas dos estructuras, con la más baja energía en este método, para el complejo de C60 con dimetil amina: con enlace N-H apuntando a (C2-1) y fuera de (C2-2) la molécula de C60. Como se puede ver a partir de la Tabla 4, en cualquier nivel de teoría (LMP2/6-31G(d) o LMP2/6-311(d,p)) el complejo C2-2 es más estable (o menos inestable) comparado al C2-1. Las longitudes de enlace son idénticas en los dos complejos (1.018 Å). Estos dos ejemplos sugieren que ninguno de los enlaces de hidrógeno, ni el C-H...C60 ni el N-H...C60 existen en los complejos C60, al menos en el nivel de teoría aplicado en este estudio. Por otro lado, se ha encontrado con cálculos de nivel alto *ab initio* que existe tal enlace en complejos NH₃-benceno.^[49] En estos complejos el NH₃ se comporta como donador de protones. Debido a que el C60 tiene menor energía de ionización comparada con el benceno (7.58 vs 9.24 eV)^[55,56] es razonable esperar una interacción más fuerte π -H en el caso del C60. Sin embargo, este no es el caso para los complejos C60 con dimetil amina. La explicación viable para esta aparente contradicción podría ser el impedimento estérico causado por los grupos metilo de dimetilamina. Una vez más, la observación confirma el concepto de minimización de las interacciones de repulsión.

Finalmente, mediante el cálculo previo realizado en el dímero de benceno se llegó a la conclusión de que los cálculos de Single Point Energy utilizando el modelo LMP2 producen energías de enlace con contaminación pequeña de BSSE, lo que hace innecesaria la corrección. Por otro lado, se sabe que para bases medianas la corrección por BSSE subestima mucho las energías de estabilización por dos razones importantes: primero está el hecho de que las bases entre más pequeñas son, introducen mayor error por BSSE en el cálculo de las energías. Número dos, las bases pequeñas recuperan menor energía de correlación, la cual es la base de los complejos de VdW y esto también incrementa el error en la estimación de la energía de estabilización.

Existe literatura que muestra que para bases medianas ambos efectos se cancelan: esto es, la subestimación de la energía de correlación y la sobreestimación por BSSE de la energía de estabilización.^[57,58] Por otro lado, hay autores que se decantan por el hecho de que no tomar en cuenta el BSSE puede conducir a errores en las energías relativas. Para ver qué es lo que sucede en nuestro caso – cuando tomamos y no tomamos en cuenta el BSSE – realizamos una última serie de cálculos para llevar a cabo la estimación del error a nivel HF. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla (Tabla 6):

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 6 Corrección de BSSE con el método de CP (kcal/mol)

Complejo	6-31G(d)			6-311G(d,p)		
	E_{LMP2}	ΔE_{CP}	$\Delta E_{Compl}^{a)}$	E_{LMP2}	ΔE_{CP}	ΔE_{Compl}
C1-1	-1.9	-1.8	-0.1	-3.0	-0.6	-2.4
C1-2	-1.3	-1.9	0.6	-3.9	-0.5	-3.4
C2-1	1.0	-0.4	1.4	-1.8	0.4	-2.2
C2-2	0.6	-0.9	1.5	-2.5	-0.3	-2.2
C3-1	0.1	-0.9	1.0	-1.5	0.5	-1.0
C3-2	0.5	-1.2	1.7	-2.4	0.6	-1.8
C4-1	0.1	-0.9	1.0	-1.9	0.6	-1.3
C4-2	-0.8	-1.4	0.6	-3.1	-1.0	-2.1
C5-1	-0.9	-3.9	3.0	-2.0	-2.3	0.3
C5-2	0.4	1.9	-1.5	-3.7	2.7	-1.0
C6-1	-0.4	-1.4	1.0	-1.7	-0.3	-1.4
C6-2	-1.8	-0.2	-1.6	-2.7	0.2	-2.5

$$\Delta E_{Compl} = E_{LMP2} - \Delta E_{CP}$$

Como primer punto, en la tabla 6 se observa que el BSSE disminuye con el aumento del tamaño de la base; de allí que las energías corregidas por BSSE con la base 6-311G(d,p) sean más confiables que las respectivas energías calculadas con la base 6-31G(d). Es decir, las energías LMP2/6-311G(d,p) son más cercanas a la energía absoluta por tener menos BSSE y una mayor recuperación de energía de correlación. Sin embargo, se puede notar también que las energías LMP2/6-31G(d) sin corrección por BSSE se encuentran más cercanas a las energías LMP2/6-311G(d,p) corregidas por BSSE. Esto quiere decir que en nuestro caso, para las bases más pequeñas, el error producido por la menor recuperación de energía de correlación se cancela con el error producido por la sobreestimación de la energía de estabilización por el BSSE, de tal suerte que llevar a cabo la corrección en lugar de ayudarnos, para este caso en particular, nos aleja de la realidad.

Capítulo V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos de modelado molecular, la estabilidad de los complejos moleculares estudiados se puede atribuir totalmente a las interacciones de dispersión con una pequeña – si acaso alguna – contribución por transferencia de carga en el estado basal; lo cual está de acuerdo con las observaciones experimentales. Las energías de enlace de los complejos de fullereno dependen de dos factores: la polarizabilidad y el tamaño de la molécula donadora. Como resultado, los complejos formados por donadores pequeños a menudo son más estables, comparados a complejos más débiles formados por moléculas grandes y más polarizables. Por otro lado, para los complejos que involucran donadores de volumen similar se observa una correlación directa entre las energías de enlace y la polarizabilidad de las moléculas. En forma muy similar, para tales complejos el exceso de carga negativa en la molécula de C₆₀ aumenta con la disminución del potencial de ionización de la molécula donadora.

A diferencia de los complejos de benceno con CH₄, con NH₃, con H₂O y con HF, que forman enlaces H- π de hidrógeno; este tipo de interacción no ha sido detectada para complejos de C₆₀ y demetilamina. Los datos obtenidos están en consonancia con el concepto de la minimización de las interacciones de repulsión para los complejos de VdW.

Habiendo llevado a cabo los cálculos de BSSE se confirmó el hecho, demostrado por el cálculo previo sobre el dímero de benceno en forma T, de que el método LMP2 puede ser utilizado sin corrección por BSSE. De los resultados podemos concluir que la idea planteada por algunos autores, sobre la cancelación mutua del error de sobreestimación de la energía de estabilización debida al BSSE con el error que introducen las bases medianas al no recuperar parte de la energía de correlación, es aplicable a nuestro sistema.

De los datos obtenidos a partir del estudio previo del método ONIOM sobre el complejo C₆₀-H₂O, en donde se encontró un cambio importante en el comportamiento del complejo en función del tamaño de la zona de nivel alto, se desprende que hay una necesidad importante de llevar a cabo este tipo de cálculos para conocer el tamaño de la zona que se va a tratar con los diferentes niveles de teoría, para así evitar cometer errores y conseguir una buena aproximación con el menor costo computacional.

Capítulo VI

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature* 1991, **350**, 600.
2. P.W. Stephens, D. Cox, J.W. Lauher, L. Mihaly, J.B. Wiley, P.-M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J.D. Thompson, F. Wudl, *Nature* 1992, **355**, 331.
3. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, H. Shinohara, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992, **19**, 1472.
4. G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, M. Kusunoki, K. I. Sakaguchi, *Synth. Met.* 1994, **64**, 359.
5. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.* 1992, **6**, 1049.
6. J. Llacay, J. Tarres, J. Veciana, C. Rovira, J. Veciana, M. Mas, E. Molins, *J. Phys. Chem. Solids* 1997, **58**, 1675.
7. D.V. Konarev, Y.V. Zubavichus, Yu.L. Slovokhotov, Yu.M. Shul'ga, V.N. Semkin, N.V. Drichko, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.* 1998, **92**, 1.
8. D.V. Konarev, Yu.M. Shul'ga, O.S. Roschupkina, R.N. Lyubovskaya, *J. Phys. Chem. Solids* 1997, **58**, 1869.
9. D.V. Konarev, O.S. Roschupkina, M.G. Kaplunov, Yu.M. Shul'ga, E.I. Yudanov, R.N. Lyubovskaya, *Mol. Mater* 1996, **8**, 83.
10. D.V. Konarev, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, A. Graja, *Synth. Met.* 1997, **88**, 225.
11. D.V. Konarev, V.N. Semkin, A. Graja, R.N. Lyubovskaya, *J. Mol. Struct.* 1998, **450**, 11.
12. C.N.R. Rao, A. Govindaraj, R. Sumathy, A.K. Sood, *Mol. Phys.* 1996, **89**, 267.
13. C. Bossard, S. Rigaut, D. Astruc, M. Delville, G. Felix, A. Fevrier-Bouvier, J. Amiel, S. Flandrois, P. Delhaes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1993, **3**, 333.
14. J. Stinchcombe, A. Penicaud, P. Bhyrappa, P.D.W. Boyd, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 5212.
15. P.M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, P.M. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J.D. Thompson, *Science* 1991, **253**, 301.
16. N.S. Saricifti, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 1992, **258**, 1474.
17. Y. Wang, *Nature*, 1992, **356**, 585.
18. N. Martyn, L. Sanchez, B. Illescas, and I. Perez, *Chem Rev*, 1998, **98**, 2527.
19. S. Fomine, M. Tlenkopatchev, S. Martinez and L. Fomina., *J. Chem Phys.* 2002, **106**, 3941.
20. Fullerene C60 Hystory, Physics, Nanobiology, Nanotechnology. Djuro Koruga, Stuart Hameroff, James Withers, Raouf Loutfy, Malur Sundareshan, Elsevier Science Pub. B.V., Amsterdam, 1993.
21. H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
22. Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials. Joseph Shinar, Zeev Valy Vardeny, Zakya H. Kafafi, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
23. Advanced Series in Fullerenes Vol. 4. The Chemistry of Fullerenes. R. Taylor, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1995.

24. Fullerenes Volume 4. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. The Electrochemical Society Inc., New Jersey, 1997.
25. Advanced Series in Fullerenes Vol. 4. The Chemistry of Fullerenes. R. Taylor, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1995
26. The Fullerenes. Harold W. Kroto, John E. Fischer, David E. Cox, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1993.
27. W. Krätschger, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature* 1990, **347**, 354.
28. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second edition, J.B. Foresman, Aileen Frish, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
29. Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications. Tamás Veszprém, Miklós Fehér, Plenum Publishing, 1999.
30. Molecular Modelling Principles and Applications. Andrew R. Leach, Addison Wesley Longman Limited, Singapore, 1998.
31. Titan. Tutorial and User's Guide. Wavefunction Inc., Schrödinger, Inc., USA, 1999.
32. Introduction to Computational Chemistry. Frank Jensen, John Wiley & Sons, England, 1999.
33. Orbitals in Chemistry. A Modern Guide for Students, Victor M. S. Gil, Cambridge University Press, 2000.
34. Quantum Chemistry, Ira N. Levine (Fifth Edition), Prentice Hall, New Jersey, 2000.
35. Jaguar User's Guide Version 4.1. Julie R. Wright, Schrödinger, Inc. 2001.
36. D. K.W. Mok, N.C. Handy, R.D. Amos, *Mol. Phys.* 1997, **92**, 667.
37. E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1976, **13**, 2278.
38. S. Saebo, W. Tong, P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 2170.
39. M. Schutz, G. Rauhut, H. Werner, *J. Phys. Chem. A* 1998, **102**, 5997.
40. K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, *Chem Rev* 2000, **100**, 4145.
41. S. Humbel, S. Seiber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 1996, **105**, 1959.
42. F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 1995, **16**, 1170.
43. J.J. Stewart, *J. Comp. Chem.* 1989, **10**, 209.
44. Gaussian 98, Revision A.9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, 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, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
45. Jaguar 3.5, Schrodinger Inc., Portland, Oregon, 1998.
46. S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 1970, **19**, 553.
47. P. Hobza, H. L. Selze, E.W. Schlag, *J. Phys.Chem* 1996, **100**, 18790.
48. C. Gonzales, E.C.Lim, *J. Phys. Chem A* 1999, **103**, 1437.
49. P. Tarakeshwar, H.S. Choi, K. S. Kim, *J. Am Chem Soc.* 2001, **123**, 3323.
50. E. Gallegos, R. Kiser, *J. Phys. Chem.* 1962, **66**, 136.
51. K. Watanabe, T. Nakayama, *J. Mol. Quantum Spectrosc Radiat. Transfer* 1962, **2**, 369.
52. A.D. Becke, *J. Chem Phys.* 1992, **98**, 1372.

53. E.J. Meijber, M. Sprik, J. Chem Phys. 1996, **105**, 8684.
54. I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynsky, J. Chem Phys. 2000, **113**, 6245.
55. J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, W. Kamke, T. Drewello, Chem. Phys. Lett 1992, **188**, 159.
56. Handbook of Chemistry and Physics 79th edition, Ed-in-chief D.R.Lide CRC Press: Boca Raton, Florida, 2000.
57. G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, Chem. Rev. 2000, **100**, 4227.
58. K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, Chem. Rev. 2000, **100**, 4145.
59. A.N. Barnes, D.J. Turner, L.E- Sutton, Trans Faraday Soc 1971, **67**, 2902.
60. U.S. National Bureau of Standards Circular 537. U.S. Government Printing Office: Washington DC, 1953.