

00571



Universidad Nacional Autónoma  
de México

**Programa de Maestría y Doctorado  
en Ciencias Químicas**

Estudio Teórico de la Interacción  
de Compuestos de Guanina-Al  
con  $\text{NH}_3$

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Marco Vinicio Vázquez González



Tutor: Dra. Ana María Martínez Vázquez

Año MMIV

mqc6bim6i6



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



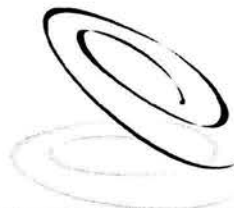
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**  
**Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado**  
**Presente**

Me es grato informarle que el alumno **MARCO VINICIO VÁZQUEZ GONZÁLEZ**, con número de cuenta 501107042, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "**Estudio Teórico de la Interacción de complejos de guanina-Al con NH<sub>3</sub>**", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Roberto Salcedo Pintos	Instituto de Inv. en Materiales
Vocal	Dr. Carlos Amador Bedolla	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Arturo Rojo Domínguez	UAM-Iztapalapa
Primer suplente	Dr. Daniel Alejandro Fernández Velasco	Facultad de Medicina, UNAM
Segundo suplente	Dr. Jesús Hernández Trujillo	Facultad de Química, UNAM

**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.

Este oficio cancela y sustituye al 883 de fecha 16 de julio de 2003.

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

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 10 de febrero de 2004.  
A t e n t a m e n t e.

**DR. MIGUEL COSTAS BASÍN**  
**Coordinador del Programa**

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Interesado  
Expediente  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química



# Agradecimientos

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Marco Vinicio

Vázquez González.

FECHA: Febrero 16, 2004.

FIRMA: \_\_\_\_\_



*Este trabajo pudo realizarse en parte gracias al patrocinio de la Dirección General de Apoyo al Personal Académico, (DGAPA) y el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), a través de la beca de proyecto no. IN124602-3, a los recursos proporcionados por el Instituto de Investigaciones en Materiales y al continuo y generoso respaldo de mi tutora, la Doctora Ana María Martínez Vázquez.*

# Dedicatoria

*A mis padres, mis hermanos y mis amigos. Andé caminos de tierra dorada y soñé la noche estelada, siempre al calor de su corazón generoso.*

# Objetivos

¿A dónde apunta este viaje que el vigía en el muelle  
envidia con tanta amargura, bajo su estrella perversa,  
mientras las montañas se van remando con parsimonia  
y las gaviotas abandonan sus promesas? ¿Acaso promete  
una vida más justa?

—W. H. AUDEN, *Un viaje (fragmento)*

Con este trabajo pretendemos responder a un conjunto de planteamientos, surgidos de varias discusiones alrededor del trabajo preliminar de Anastassia Moussatova y Ana Martínez, en colaboración con el grupo experimental de David Pedersen y Benoit Simard del *Steacie Institute for Molecular Science de Canadá*. Las perspectivas del proyecto no concluyen con la aproximación de la química teórica, antes bien, se enriquecen y retroalimentan con la experiencia multidisciplinaria.

Así, nuestros objetivos toman la forma de preguntas, admitiendo que la exploración de los problemas planteados nos lleva a distintos puntos, más o menos alejados de la tan esperada concordancia de la teoría con el experimento. En ocasiones rehaciendo y en otras enderezando nuestras hipótesis iniciales, siempre tratamos de ir con el espíritu de la búsqueda científica. Hemos convenido en cuatro puntos que atraen nuestra atención en el problema de la interacción de los compuestos de guanina-Al con el amoníaco:

1. ¿La introducción de una molécula de amoníaco es capaz de producir una estabilización adicional de uno o más de los tautómeros de guanina, previamente estabilizados con Al, obtenidos experimentalmente?
2. ¿Mediante qué mecanismo se produciría dicha estabilización?
3. ¿Cómo se explica el aumento de una de las señales en el espectro de fotoionización tras la inyección de  $\text{NH}_3$  en el experimento de Pedersen y col. (en *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6464-6469)?
4. ¿Qué otros efectos electrónicos induce la molécula de  $\text{NH}_3$  en estos compuestos?

# Índice general

Objetivos	III
<b>1. ADN y conductores moleculares</b>	<b>1</b>
1.1. Estructura molecular del ADN . . . . .	1
1.1.1. La doble hélice . . . . .	2
1.1.2. Puentes de hidrógeno . . . . .	3
1.2. Tautomería . . . . .	3
1.3. Transferencia de carga en oligómeros de ADN . . . . .	4
1.4. Estabilización de tautómeros de guanina-Al con NH <sub>3</sub> . . . . .	5
Referencias bibliográficas . . . . .	9
<b>2. Cálculos de estructura electrónica</b>	<b>10</b>
2.1. Modelos teóricos y niveles de teoría . . . . .	11
2.2. Fundamentos de los cálculos de estructura electrónica . . . . .	14
2.2.1. El problema electrónico . . . . .	14
2.2.2. El método de Hartree-Fock . . . . .	16
2.2.3. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	21
2.3. Selección de modelos . . . . .	25
2.4. Bases . . . . .	26
2.5. Optimización completa de geometría . . . . .	29
2.5.1. Criterios de convergencia . . . . .	30
2.6. Análisis de población de Mulliken . . . . .	31
2.7. Análisis Vibracional . . . . .	32
2.8. Carga y multiplicidad . . . . .	34
Referencias bibliográficas . . . . .	36

<b>3. Resultados y Discusión</b>	<b>37</b>
3.1. Diseño experimental . . . . .	38
3.2. Estabilidad de los compuestos guanina-Al-NH <sub>3</sub> . . . . .	41
3.3. Geometría optimizada de compuestos neutros . . . . .	42
3.4. Geometrías de equilibrio de cationes . . . . .	47
3.5. Disociación de compuestos de guanina-Al-NH <sub>3</sub> . . . . .	49
3.6. Energías de ionización . . . . .	50
3.6.1. Energías de ionización verticales . . . . .	50
3.6.2. Energías de ionización adiabáticas . . . . .	51
3.7. Análisis de cargas . . . . .	52
3.8. Orbitales moleculares . . . . .	54
3.8.1. Análisis de orbitales . . . . .	55
3.9. Papel del NH <sub>3</sub> en la $E_{IV}$ experimental . . . . .	58
Referencias bibliográficas . . . . .	61
<b>4. Conclusiones</b>	<b>62</b>
4.1. Estabilidad energética: ¿qué tautómeros son los más favorecidos? . . . . .	62
4.2. Papel del NH <sub>3</sub> en la estabilización de tautómeros de guanina-Al . . . . .	63
4.3. Energías de ionización: teoría <i>vs.</i> experimento . . . . .	64
4.4. Por hacer . . . . .	65
Referencias bibliográficas . . . . .	65
<b>A. Ilustraciones: Estructuras y Orbitales Moleculares</b>	<b>66</b>
<b>B. Constantes y Conversiones</b>	<b>73</b>
<b>C. Programas de utilidad</b>	<b>74</b>

# Capítulo 1

## ADN y conductores moleculares

El genoma humano consta de 23 pares de cromosomas que sólo se hacen visibles en forma de masas compactas de alrededor de  $3 \times 10^{-6}m$ , al comienzo de la división celular. Para unos, la clave última de todo lo que nos define como individuos; para otros, tan sólo una “lista de partes” cuya reunión apenas nos dice algo de los elementos estructurales del cuerpo humano. La forma en que se orquesta la unión de éstos elementos para formar los siguientes niveles de complejidad, permanece sin explicación (v. fig. 1-1).

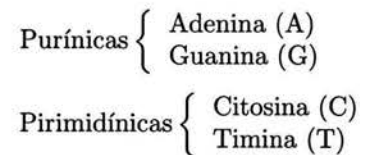
Lo cierto es que la arquitectura vital del cuerpo humano está íntimamente ligada al alfabeto químico del ácido desoxirribonucleico (ADN) (v. fig. 1-2); los rasgos que nos distinguen como individuos, y aquellas características—más sutiles—que nos agrupan como especie entre el imponente concierto vital están determinados por esta molécula. El ADN encierra los secretos de la química de la vida y con ellos el conocimiento de nuestras debilidades y fortalezas. La respuesta del sistema inmunológico a los ataques de agentes patógenos, el diseño de medicamentos más selectivos y de pruebas más confiables para la detección temprana de enfermedades, y el discernimiento de los mecanismos de acción de drogas y venenos, son algunos de los terrenos activos de la investigación médica en este tema. Sin embargo, otras áreas de la ciencia indirectamente relacionadas con la medicina —como la ciencia de los materiales— también encuentran interesantes las propiedades de esta maravillosa biomolécula.

### 1.1. Estructura molecular del ADN

En forma aislada y purificada, el ADN se presenta como una hebra de un material viscoso y blancuzco que desenrollada completamente puede alcanzar 2 m de longitud, con un diámetro de 20 Å aproximadamente.<sup>[1]</sup>



**Fig. 1-1: Niveles de organización** observados en organismos multicelulares superiores.



**Fig. 1-2: Bases en el ADN.** El ADN posee dos cadenas de desoxirribonucleótidos (también llamados bases) complementarias entre sí. Esto es que un nucleótido de adenina en la hebra primaria, se une con un nucleótido de timina en la misma posición de la cadena secundaria, y viceversa. Mientras que a un nucleótido de guanina le corresponde otro de citosina.

Las unidades estructurales del ADN (denominadas *nucleótidos*) son moléculas de 305 a 345 unidades de masa atómica, construidas a partir de una molécula de azúcar de 5 carbonos (2'-desoxi-D-ribosa para el ADN, D-ribosa para el ácido ribonucleico, ARN) esterificada con un grupo fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) y unida covalentemente en el carbono 1' del azúcar a una base nitrogenada (v. fig. 1-3, y 1-4).

Las bases nitrogenadas son de dos tipos, a saber, *purínicas* y *pirimidínicas* (v. fig. 1-2). Característicamente, la proporción de bases en el ADN es idéntica para los pares complementarios G-C y A-T, sin importar la especie de que se trate. Sin embargo, la composición relativa de bases purínicas y pirimidínicas varía ligeramente según la especie<sup>[2]</sup>.

### 1.1.1. La doble hélice

El esqueleto covalente del ADN está formado principalmente por los anillos de ribosa unidos covalentemente del carbono 5' de un azúcar al carbono 3' de la siguiente, mediante enlaces fosfodiéster, alternando un azúcar y un fosfato. De esta forma, cada hebra tiene un extremo 5' inicial y uno 3' terminal, mientras que las bases se proyectan como grupos laterales.

Entre cada base nitrogenada de 3.3 Å de altura se ha medido una distancia uniforme de 2.7 Å, y 6 Å de separación entre cada anillo de azúcar (v. fig. 1-5). Al formar la doble hélice característica, las hebras primaria y secundaria corren en sentido *antiparalelo*, de modo tal que mientras una de ellas conserva el sentido habitual de 5' a 3', la hebra complementaria corre en el sentido de 3' a 5'.

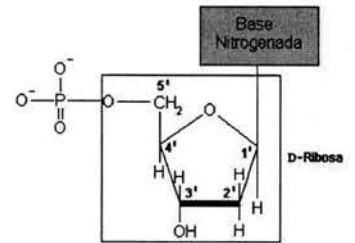


Fig. 1-3: Estructura general de un desoxirribonucleótido (monofosfatado).

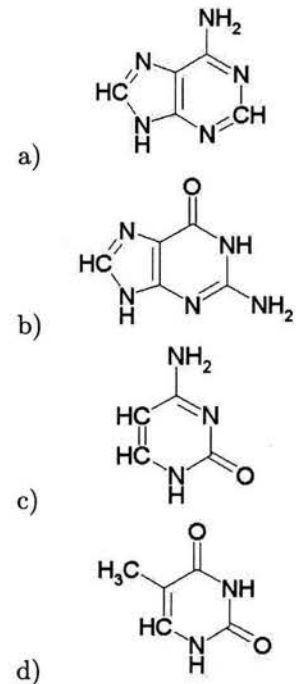


Fig. 1-4: Bases nitrogenadas que forman la parte estructural de los nucleótidos que forman la doble hélice del ADN: a) adenina, b) guanina, c) citosina y d) timina.

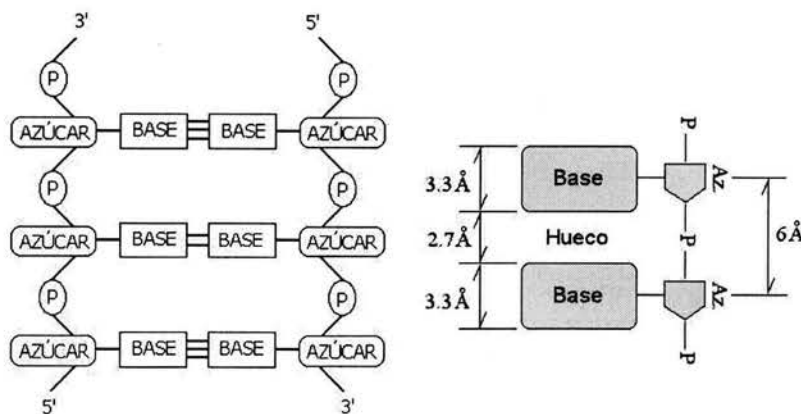


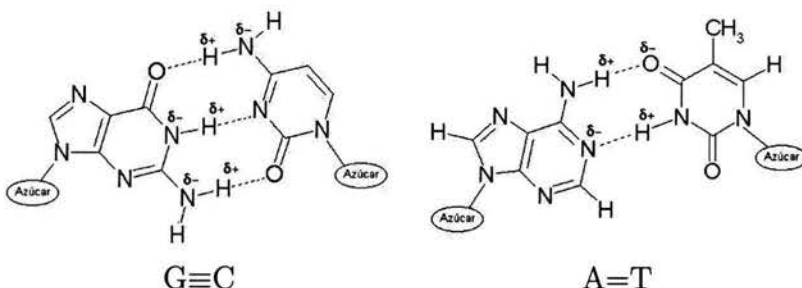
Fig. 1-5: Apareamiento de bases y dimensiones características en la estructura primaria del ADN<sup>[1]</sup>.

La configuración de doble hélice adoptada por esta escalera (v. fig. 1-5) se estabiliza por la interacción con el medio acuoso, pues la exposición del esqueleto hidrófilo azúcar-fosfato y el ocultamiento al interior de la

hélice de los anillos hidrofóbicos de las bases nitrogenadas, resulta óptima en las condiciones normales al interior de las células. Aunque podría establecerse algún equilibrio ácido-base entre las formas ionizadas y no ionizadas de las bases nitrogenadas en el medio acuoso, este fenómeno no participa en la estabilización de la doble hélice, pues alrededor del pH fisiológico (más bien neutro) no hay ionización apreciable de las bases nitrogenadas.<sup>[3]</sup>

### 1.1.2. Puentes de hidrógeno

Adicionalmente, la diferencia de electronegatividades entre los átomos de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno favorecen una ligera asimetría en la distribución de la carga alrededor de estos átomos en las uniones  $O - H$  y  $N - H$ , resultando en una fracción de carga positiva ( $\delta+$ ) sobre el hidrógeno, manteniendo una fracción de carga negativa ( $\delta-$ ) sobre el átomo de nitrógeno u oxígeno, más electronegativos. Luego, la doble hélice favorece la cercanía entre los grupos apropiados, para dar origen a un tipo de unión débil, muy importante en las biomoléculas: el *punte de hidrógeno*. La guanina y la citosina pueden formar hasta tres puentes de hidrógeno por cada par G-C (v. fig. 1-6) La adenina y la timina forman dos puentes de hidrógeno por cada par A-T.<sup>[4]</sup>



**Fig.1-6: Puentes de hidrógeno entre pares de Watson-Crick.** Los puentes de hidrógeno formados entre las bases complementarias estabilizan la estructura de doble hélice.

## 1.2. Tautomería

La estructura de doble hélice de la molécula de ADN exige que los puentes de hidrógeno se localicen en puntos específicos de la molécula. Las bases nitrogenadas, no obstante, sufren un tipo de isomería conocido como *tautomería*.

Se llama **tautómero** a los isómeros estructurales que existen en equilibrio y rápidamente se convierten de un isómero al otro,<sup>[5]</sup> aún cuando difieran sensiblemente en la disposición de sus átomos. Las estructuras



que se distinguen en el punto de unión de un hidrógeno, exhiben el tipo más corriente de *tautomería*.

Un ejemplo bien conocido en la química orgánica es la tautomería *ceto-enólica*. En la hidratación de un alquino en medio ácido, el producto esperado es una forma enólica (donde un grupo  $-OH$  está unido a un doble enlace). Sin embargo, el producto obtenido es una forma cetónica (por la presencia del grupo  $-C=O$ ). Entre la forma enólica (formada primero) y la cetónica se establece un equilibrio rápido.

Los tautómeros de las bases nitrogenadas, compatibles con la estructura de doble hélice de Watson-Crick<sup>[4]</sup> del ADN, forman un grupo conocido como *pares de Watson-Crick*<sup>[2, 4]</sup> (v. fig. 1-6).

La molécula de guanina es la más susceptible a la tautomerización.<sup>[6]</sup> Bajo circunstancias específicas, distintos tautómeros de las bases de Watson-Crick podrían ser estabilizados<sup>[6, 7, 8]</sup> e impedir con ello la formación de la doble hélice de ADN, trayendo consecuencias para los procesos celulares (como la síntesis de elementos estructurales y/o funcionales, la reproducción, etcétera) que sostienen la vida. El fenómeno de la tautomerización de las bases nitrogenadas inducida, por ejemplo, por radiaciones, sustancias químicas u otros procesos de interés, podría participar de manera importante en los mecanismos que producen las mutaciones del material genético.

El modelo de Watson-Crick, estabilizado por puentes de hidrógeno entre los pares A-T y G-C, no elimina la posibilidad de formar nuevos puentes de hidrógeno, en tanto permanezcan libres grupos de átomos apropiados para este tipo de unión. Se sugiere en la literatura,<sup>[3, 9]</sup> por ejemplo, que es precisamente en los sitios libres donde los grupos formadores de puentes de hidrógeno pueden ligarse a una variedad de moléculas convirtiéndose en sitios de reconocimiento molecular, poniendo al alcance de los investigadores la posibilidad de diseñar nuevos tipos de antibióticos y drogas anticancerígenas.

### 1.3. Transferencia de carga en oligómeros de ADN

Una cadena corta de nucleótidos (un *oligómero*) exhibe cierta capacidad para la transferencia de carga (TC) eléctrica. Los anillos planos de los pares de bases nitrogenadas —con electrones  $\pi$  deslocalizados— se apilan uno sobre otro al interior de la estructura de doble hélice. Ésta condición puede ser suficiente para que el traslape de orbitales moleculares promueva cierta conductividad a lo largo del eje principal de la molécula de ADN,<sup>[10]</sup> lo cual justifica la posibilidad de utilizar oligómeros de ADN como *conductores* (alambres) moleculares.<sup>[11]</sup> Las biomoléculas poseen características que pueden resultar ventajosas en

los nuevos dispositivos electrónicos: tamaño reducido, en la escala de 1 a 100 nm; posibilidad de cambiar entre dos o más isómeros geométricos con propiedades ópticas y electrónicas distintas, mediante mecanismos específicos, autorregulados, de construcción y reparación.<sup>[12]</sup>

Aunque cierta evidencia experimental sugiere la naturaleza electrónica de este fenómeno,<sup>[10, 13]</sup> el mecanismo subyacente no ha sido completamente esclarecido.<sup>[12]</sup> Para distancias muy cortas (a través de unos pocos pares de bases), se dice que puede ocurrir el transporte mediante *tunelaje coherente*, mientras que el mecanismo de transporte sobre distancias mayores a siete pares de bases, involucra una serie de *saltos* entre bases de guanina adyacentes, intercaladas entre fragmentos de adenina o timina, debido a su alta energía de ionización relativa a la guanina, ésta no puede oxidar a ninguna de las otras bases (A,T,C) pero sí puede oxidar a otra guanina.<sup>[11, 12, 13]</sup>

La tasa de TC puede verse afectada por múltiples factores, que pasan por la composición y longitud del oligómero,<sup>[13]</sup> y van hasta la preparación de la muestra y otras complejidades surgidas en la práctica.<sup>[12]</sup> Algunos trabajos consideran el fenómeno de TC al intercalar en la estructura de doble hélice diversos tipos de ligantes,<sup>[14, 15]</sup> hallando que es un proceso rápido<sup>[16]</sup> ( $\sim 10^{-10}$ s), de larga distancia<sup>[14]</sup> ( $> 40\text{Å}$ ), que muestra cierta dependencia relativa a la secuencia de pares de base en el oligómero, así como la naturaleza de los ligantes.<sup>[17]</sup> Un problema a resolver, sin embargo, es el daño oxidativo que sufre el alambre molecular con la TC.<sup>[18]</sup>

La molécula de guanina parece desempeñar un papel en los fenómenos de transferencia de carga en el ADN, particularmente en la transferencia electrónica en segmentos de doble hélice con pares de bases mixtas.<sup>[3, 11, 13]</sup>

## 1.4. Estabilización de tautómeros de guanina-Al con $\text{NH}_3$

La molécula de  $\text{NH}_3$  que posee un momento dipolar y un par electrónico libre que la hacen semejante a la molécula agua, se utiliza como sustituto del  $\text{H}_2\text{O}$  en el estudio de la microsolvatación de los compuestos de guanina-Al en medios polares, debido a la tendencia del aluminio a sufrir oxidación en medio acuoso.

La estabilización por metales de tautómeros poco usuales de las bases nitrogenadas, ha sido contemplada en la formación de pares de bases anómalos,<sup>[19, 20]</sup> al modificar la capacidad de las bases para protonarse o desprotonarse.<sup>[20]</sup> La formación de éstos pares de bases, podría inducir mutaciones puntuales del ADN, y se sugiere<sup>[20]</sup> que podría explicar el mecanismo de acción detrás de la toxicidad de los metales pesados.

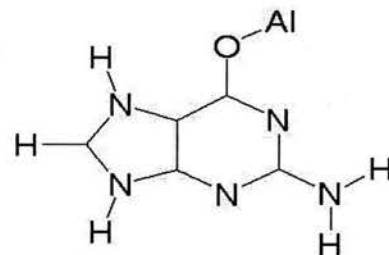
Los cálculos con la teoría de funcionales de la densidad (TFD) realizados por Moussatova (2003)<sup>[19]</sup> muestran en detalle que un átomo de aluminio se enlaza a la guanina y estabiliza de manera importante un número de tautómeros de guanina.

Pedersen y colaboradores (2003)<sup>[19]</sup> utilizando la técnica de *ablación láser* con pastillas de guanina-Al en presencia de He pulsado, introdujeron moléculas de guanina<sub>m</sub>-Al ( $0 \leq m \leq 10$ ) en la fase gas. Posteriormente, realizaron determinaciones de espectros de masas y de fotoionización, mostrando que la formación de compuestos de la forma guanina<sub>m</sub>-Al era el proceso dominante. Así mismo, en conjunto con cálculos teóricos<sup>[19]</sup> identificaron isómeros de guanina-Al, uno de los cuales (el más estable) no se había observado previamente. Este último isómero es un tautómero de guanina enlazado al aluminio por el átomo de oxígeno, con tres hidrógenos unidos al anillo de cinco miembros de la guanina (v. fig. 1-7).

En el experimento de Pedersen y col. se observa que en presencia de NH<sub>3</sub>, la energía de ionización ( $E_I$ ) disminuye. Por otra parte, en otro experimento, en ausencia de amoníaco se observan dos picos en el espectro de fotoionización que se asocian con dos valores distintos de  $E_I$  (4.64 eV y 5.6 eV). Al agregar amoníaco, una de las señales (la que se encuentra en 4.64 eV) se incrementa. Esto refleja la existencia de por lo menos dos isómeros distintos. La evidencia experimental sugiere, entonces, que el amoníaco se enlazaría al compuesto guanina-Al estabilizando así un número de tautómeros de guanina-Al-NH<sub>3</sub>, cuyas energías de ionización sean aproximadamente iguales a 4.64 eV.

## Organización de la obra

En este trabajo se utilizará la aproximación de la química teórica a través de la teoría de los funcionales de la densidad para investigar la naturaleza de la interacción entre el amoníaco y los compuestos de guanina-Al. Para ello se utilizarán herramientas auxiliares de software especializado como la suite de programas *Gaussian98*<sup>[21, 22]</sup> (cálculos de estructura electrónica), *Cerius2*<sup>[23]</sup> y *MOLEKEL*<sup>[24, 25]</sup> (visualización y análisis de la salida de *Gaussian98*). Se efectuarán optimizaciones de geometría completas sobre diversas estructuras iniciales, que se obtendrán enlazando una molécula de NH<sub>3</sub> en diferentes posiciones (v. fig. 1-2, pág. 40) en cada uno de los tautómeros más estables de guanina-Al de Moussatova (2003)<sup>[19]</sup> (v. fig. 1-12, pág. 58). Se calcularán las energías de ionización verticales y adiabáticas para cada especie, para así compararlas con el espectro de fotoionización experimental,<sup>[19]</sup> en busca de concordancia.



**Fig. 1-7: Tautómero de guanina-Al** identificado experimentalmente por Pedersen y col. (2003),<sup>[19]</sup> con el apoyo de cálculos con TFD de Moussatova (2003)<sup>[19]</sup>.

## CAPÍTULO 1. ADN Y CONDUCTORES MOLECULARES

El capítulo 2 trata de los fundamentos de los cálculos de estructura electrónica que se emplearán para predecir las geometrías de equilibrio, espectros IR, energías totales y de ionización, que serán analizadas en el capítulo 3.

Finalmente, las conclusiones —dispersas a lo largo de la discusión de resultados— se exponen por separado, en forma sintética, en el capítulo 4, donde también se discuten —sucintamente— las líneas de trabajo que se desprenden del presente esfuerzo.

Al final del presente documento se incluye una copia del trabajo publicado en el *Journal of Physical Chemistry A*<sup>[26]</sup>

## Bibliografía

- [1] Calladine, C. R.; Drew, H. R. *Understanding DNA: the molecule and how it works*; Academic Press: San Diego, California, 2nd ed.; 1997.
- [2] Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, *171*, 964-967.
- [3] Colominas, C.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Chem. Am. Soc.* **1996**, *118*, 6811-6821.
- [4] Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [5] Morrison, R. T.; Nielson Boyd, R. *Química orgánica*; Addison Wesley Longman Ltd.: México, 5a. ed.; 1998.
- [6] Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Chem. Am. Soc.* **2000**, *122*, 12304-12309.
- [7] Barsky, D.; Colvin, M. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8570-8576.
- [8] Šponer, J.; Burda, V.; Sabat, M.; Leszczynski, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5951-5957.
- [9] Desfrancois, C.; Carles, S.; Schermann, J. P. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 3943-3962.
- [10] Eley, D. D.; Spivey, D. I. *Farad. Soc. Trans.* **1962**, *58*, 411-415.
- [11] Berlin, Y. A.; Burin, A. L.; Ratner, M. A. *Superlattices and Microstructures* **2000**, *28*, 241-252.
- [12] Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Physics Today* **2003**, 43-49.
- [13] Giese, B.; Wessely, S.; Sporman, M.; Lindemann, U.; Meggers, E.; Michel-Beyerle, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 996-998.
- [14] Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Jenkins, Y.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S. H.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Science* **1993**, *262*, 1025-1029.
- [15] Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Jenkins, Y.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S. H.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1994**, *91*, 5315-5319.
- [16] Arkin, M. R.; Stemp, E. D. A.; Holmlin, R. E.; Barton, J. K.; Hörmann, A.; Olson, E. J. C.; Barbara, P. F. *Science* **1996**, *273*, 475-480.

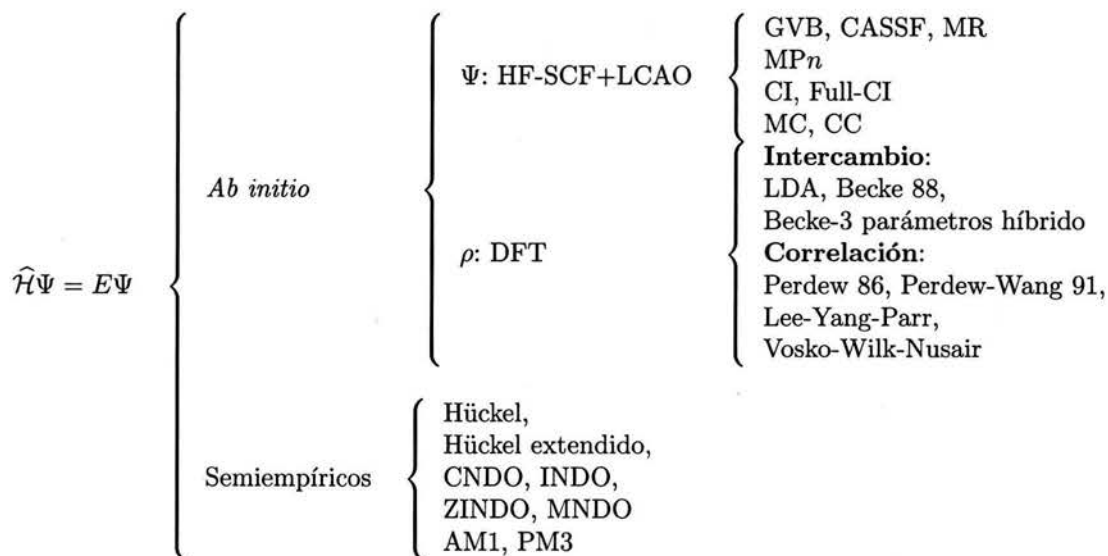
- [17] Stemp, E. D. A.; Holmlin, R. E.; Barton, J. K. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *297*, 88–97.
- [18] Hall, D. B.; Holmlin, R. E.; j. K. Barton, *Nature* **1996**, *382*, 731–735.
- [19] (a) Moussatova, A. “Estudio teórico del sistema Al-guanina”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México DF, 2003 (b) Pedersen, D. B.; Simard, B.; Martinez, A.; Moussatova, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6464–6469.
- [20] Šponer, J.; Šponer, J. E.; Gorb, L.; Leszczynski, J.; Lippert, B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11406–11413.
- [21] Foresman, J. B.; Frisch, Æ. *Exploring chemistry with electronic structure methods*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2nd ed.; 1996.
- [22] Frisch, M. J. *et al.* “Gaussian 98, Revision A.9”, Computer Software, 1998.
- [23] “Cerius2<sup>TM</sup> Forcefield-Based simulations”, SGI Software, 1997 Molecular Simulations Inc.: San Diego, 1997.
- [24] Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. “Molekel v. 4.3”, Computer software, 2000–2002 Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland).
- [25] Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 776–770.
- [26] Moussatova, A.; Vázquez, M.-V.; Martínez, A.; Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Pedersen, D.; Simard, B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9415–9421.

# Capítulo 2

## Cálculos de estructura electrónica

Una inteligencia que pudiera conocer, en un momento dado, todas las fuerzas que actúan en la naturaleza y a la vez las posiciones instantáneas de cada una de las partes que constituyen este universo, tendría todos los secretos de los movimientos de las cosas más grandes sobre este mundo, así como de los más minúsculos átomos, en una simple fórmula. Suponiendo que tuviera el poder suficiente para someter toda esta información a su análisis, tanto el futuro como el pasado serían como presente ante sus ojos.

—P. S. LAPLACE, citado por Hayes en *Six Roads From Newton*



**Cuadro 2-1:** Un panorama esquemático de algunos de los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger. La diversidad de aproximaciones sirve a propósitos bien definidos, como mejorar sustancialmente la precisión de las predicciones de los modelos o alcanzar un óptimo balance entre la demanda de precisión y la disponibilidad de recursos computacionales. Los métodos *ab initio* conocidos como multireferenciales, utilizan funciones de onda multideterminantales.<sup>[1]</sup>



## 2.1. Modelos teóricos y niveles de teoría

La energía de un sistema molecular depende tanto de la naturaleza de cada una de las partículas que lo constituyen (masa, carga nuclear, número de electrones), como de sus coordenadas espaciales. Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, el modo en que varía la energía del sistema con respecto a dichas coordenadas se describe mediante una función comúnmente conocida como *superficie de energía potencial* (SEP). Para cierto estado electrónico, un mínimo en esta superficie es particularmente significativo; las coordenadas de este punto están asociadas a una configuración particular del sistema —con longitudes de enlace y ángulos internos, muy bien definidos. La energía correspondiente es interpretada variacionalmente (v. sección 2.2) como la mejor aproximación a la energía del estado basal del sistema y la función de onda correspondiente como la mejor representación de dicho estado. Por ello, una optimización completa de geometría precede a cálculos más precisos de energías, frecuencias de vibración, entalpías de formación, entre otros datos de interés, para entender el comportamiento químico del sistema.

La dificultad implícita en la resolución de la ecuación de Schrödinger condujo al desarrollo de diversas aproximaciones (llamadas *niveles de teoría*).<sup>[2, 3, 4]</sup> Éstas se desarrollan en dos vertientes (v. cuadro 2-1):

1. **Métodos *ab initio***. Son métodos con un fundamento teórico sólido. Su estructura interna es independiente de mediciones experimentales, al menos hasta la determinación de los valores de algunas constantes universales. Estos se dividen a su vez en dos grandes aproximaciones:
  - a) Métodos basados en la función de onda,  $\Psi(\mathbf{r})$ . Aquí están los métodos variacionales como: HF restringido (RHF), HF no-restringido (UHF), interacción de configuraciones (CI), interacción completa de configuraciones (full CI) —sólo para sistemas muy reducidos (v. sección 2.2); y los métodos basados en la teoría de perturbaciones: Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y superiores (MP3 y MP4), entre otros.<sup>[2]</sup>
  - b) Métodos basados en la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Esto es, desarrollados a partir de la teoría de los funcionales de la densidad (TFD).<sup>[5, 6, 7]</sup>
2. **Métodos *semiempíricos***. Basados en la teoría de Hartree-Fock (HF) y el método de combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA), utilizan criterios derivados de determinaciones experimentales para introducir simplificaciones importantes en los



cálculos. Ejemplos de éstos son: el método de Hückel, Hückel extendido, AM1, PM3, anulación completa del traslape diferencial (*complete neglecting of the differential overlapping*, CNDO), anulación intermedia del traslape diferencial (*intermediate neglecting of the differential overlapping*, INDO),<sup>[8]</sup> etcétera.

Hehre y colaboradores<sup>[9]</sup> escriben la siguiente reflexión:

*Tratándose de la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger, existen dos tipos de acercamiento conceptual, ampliamente diferentes: el primero, consiste en el examen de cada problema particular empleando el más alto nivel de teoría disponible hasta ese momento para un sistema de ese tamaño; en el segundo, un nivel de teoría se define claramente<sup>[2]</sup>, luego se le aplica uniformemente a sistemas moleculares de todos los tamaños, hasta el límite impuesto por los recursos computacionales disponibles hasta entonces. Una teoría de este tipo, si se prescribe de modo único para cualquier configuración de núcleos y para cualquier número de electrones, podrá llamarse modelo teórico, dentro del cual todas las estructuras, energías y otras propiedades físicas pueden ser exploradas. . .*

La comparación sistemática del modelo con resultados experimentales conocidos es un mecanismo de validación. Si las comparaciones son favorables, el modelo gana confiabilidad como herramienta de predicción en situaciones en que la información experimental no está disponible directamente.

Aquel que aspira a comprender los fenómenos químicos encuentra que, en principio, la solución a la ecuación de Schrödinger es la llave que le conduciría a la predicción cuantitativa de la mayoría de ellos. Tales predicciones tendrían como único sustento experimental la determinación de los valores de un reducido número de constantes físicas universales (como la carga del electrón, la constante de Boltzmann, la constante de Planck, la permisividad del vacío). Un procedimiento semejante es lo que se llama una aproximación desde *primeros principios* (*ab initio*) a la química.

En aplicaciones prácticas, sin embargo, la ecuación de Schrödinger tiene que ser reemplazada por modelos matemáticos aproximados, para los cuales la posibilidad de resolución es razonablemente asequible.

Los métodos *ab initio* se dividen en dos grandes grupos, como se muestra esquemáticamente en el cuadro (2-1). El primero utiliza una función de onda y la teoría de Hartree-Fock<sup>[10]</sup> (incluyendo los métodos de campo autoconsistente, SCF, y de combinación lineal de orbitales atómicos, CLOA) como eje de sus procedimientos. El segundo gran grupo deriva

sus propios métodos a partir de la densidad electrónica como variable fundamental, enfoque validado por la teoría desarrollada a partir del trabajo de Hohenberg y Kohn<sup>[6]</sup>. En éste último caso, se utiliza el esquema de Kohn-Sham<sup>[7]</sup>, que a su vez incluye un método iterativo autoconsistente (v. sección 2.2).

Los métodos semiempíricos de cálculo resuelven la ecuación de Schrödinger utilizando ciertas aproximaciones. Para describir y acortar dichos cálculos, los métodos semiempíricos realizan muchas simplificaciones que tienen como efecto positivo la economización de recursos de cómputo, poniendo al alcance de un sistema, de modesta capacidad, el estudio de sistemas de gran tamaño (como en la investigación de las propiedades farmacológicas de compuestos de origen natural).

Recurren, por ejemplo, al cálculo sólo de los electrones de valencia, desestimando las integrales para ciertas interacciones, utilizando funciones base no-optimizadas de orbitales atómicos y utilizando parámetros obtenidos a partir de determinaciones experimentales (calibración de métodos). El uso de parámetros experimentales elimina la necesidad de efectuar el cálculo de ciertas cantidades y de corregir los errores que resultan del uso de aproximaciones<sup>[4]</sup>.

Usados profusamente antes de las computadoras de bajo costo y alto rendimiento, los métodos semiempíricos NDO (Neglect of Differential Overlap, *Anulación del Traslape Diferencial*), consisten en la eliminación de gran parte de las integrales que describen las interacciones interelectrónicas. Un ejemplo de éstos es el método CNDO —el más simple de los métodos SCF— que desestima el cálculo de todas las integrales de traslape diferencial, mientras que otros métodos NDO (por ejemplo: INDO, MNDO/3, MNDO, y AM1) desestiman sólo algunas integrales. El método INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlapping) es una mejora del CNDO que considera ciertas repulsiones entre electrones del mismo átomo. ZINDO/1 y ZINDO/S son versiones modificadas de INDO. ZINDO/S reproduce transiciones espectroscópicas en el UV visible cuando se utiliza con CI (Interacción de Configuraciones) en estados no excitados.

El de Hückel es el primero de los métodos aproximados de orbitales moleculares (formulado en 1931), de hecho, es el primer método ZDO (Zero Differential Overlapping)<sup>[8]</sup>. En un principio, la teoría de Hückel fue concebida para explicar la naturaleza no-aditiva de ciertas propiedades de los compuestos aromáticos y estaba limitada a los sistemas conjugados de electrones  $\pi$ . De poca aplicación en la actualidad como herramienta de investigación, la teoría original de Hückel tuvo extensiones (teoría de Hückel extendida) que, aún hoy, proveen útiles aproximaciones cualitativas a la estructura electrónica de moléculas con cierta complejidad.

## 2.2. Fundamentos de los cálculos de estructura electrónica

La interpretación de Born del cuadrado de la función de onda (que en sí misma no es un observable del sistema) como una *densidad de probabilidad*, perfectamente observable, abre en principio la noción de que el problema electrónico podría describirse en términos de esta propiedad. No obstante, la primera aproximación exitosa a la solución del *problema electrónico* consistió en la búsqueda de las funciones,  $\psi_i(\mathbf{r})$ , y las constantes,  $a_i$ , asociadas a un operador mecanocuántico  $\hat{A}$  mediante una expresión de la forma

$$\hat{A}\psi_i(\mathbf{r}) = a_i\psi_i(\mathbf{r})$$

una ecuación de valores propios, cuyas soluciones forman un conjunto completo y ortogonal de funciones, mismo que puede utilizarse para expandir la función de onda aproximada, de algún estado del sistema

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i\psi_i(\mathbf{r})$$

La función de onda  $\psi(\mathbf{r})$  contiene, pues, toda la información de nuestro sistema, accesible a nuestra percepción sólo al operar sobre ella con un operador mecanocuántico apropiado (físicamente no observable), asociado a un número real (observable físico) mediante una ecuación de valores propios.

Menos evidente, sin embargo, es que todas las propiedades del sistema puedan describirse a partir de las densidades mono y bi electrónicas ( $\rho(\mathbf{r}_1)$  y  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , respectivamente). Por ello, la teoría de funcionales de la densidad (TFD) gozó en sus principios de una aceptación gradual, hasta que se publicaron los trabajos pioneros de Hohenberg-Kohn (1964)<sup>[6]</sup> y Kohn-Sham (1965)<sup>[7]</sup>, donde se ofreció a la comunidad de químicos teóricos una herramienta poderosa y bien fundamentada para atacar el problema electrónico en átomos y moléculas, utilizando la densidad electrónica como variable principal<sup>[5]</sup>.

Como antecedente del estudio y modelado de sistemas polielectrónicos, se aborda el *problema electrónico* a partir de la ecuación de Schrödinger y el método de Hartree-Fock. Se presentarán dos importantes teoremas de la TFD, debidos a Hohenberg y Kohn; y se describirá la aproximación de Kohn y Sham.

### 2.2.1. El problema electrónico

La evidencia experimental, principalmente en óptica y espectroscopía, denunciaba un carácter dual de la naturaleza del electrón: algunas

propiedades se explican considerando a los electrones como partículas sometidas a la acción de fuerzas—principalmente electrostáticas (enfoque clásico); otras propiedades, sin embargo, sólo se entienden si se considera al electrón como una onda (enfoque no-clásico). En este último caso, las propiedades físicas (observables) del electrón se obtienen a partir de *operadores diferenciales* que se aplican a (operan sobre) la función de onda<sup>[10, 11]</sup>.

La *función de onda*  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  en sí misma, no tiene interpretación física (no es un observable). Se debe a Max Born la interpretación del valor absoluto de la función de onda ( $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ ) como una *densidad de probabilidad*. De este modo, la probabilidad de encontrar un electrón dado en todo el espacio debe estar normalizada a la unidad

$$\int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = 1 \quad (2.1)$$

en el volumen  $\mathcal{V}$ . Esta función de onda es desconocida y se postula que debe satisfacer una ecuación de valores propios de la forma

$$\hat{A}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = a\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

El valor propio  $a$  es el valor que obtendríamos en una medición de la propiedad  $A$  asociada al operador lineal  $\hat{A}$ . De particular importancia, tenemos la ecuación de valores propios

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano de energía mecánica total (cinética y potencial). El Hamiltoniano para un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones (en unidades atómicas) se escribe explícitamente de la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\nabla_{\alpha}^2$ , es el laplaciano respecto a las coordenadas del  $\alpha$ -ésimo núcleo;  $\nabla_i^2$  opera respecto a las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón;  $r_{i\alpha}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y el  $\alpha$ -ésimo núcleo;  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo;  $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$ -ésimo y  $\beta$ -ésimo cuyas cargas nucleares son  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$  respectivamente. O bien, en notación de operadores,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.5)$$

cuyos términos se detallan a continuación: energía cinética de los  $M$  núcleos,  $\hat{T}_N$ , energía cinética de los  $N$  electrones,  $\hat{T}_e$ , potencial (atractivo) núcleo-electrón,  $\hat{V}_{Ne}$ , y los potenciales (repulsivos) electrón-electrón,

$\widehat{V}_{ee}$ , y núcleo-núcleo,  $\widehat{V}_{NN}$ ; en los dos últimos términos, las sumas corren sobre todos los pares no repetidos.

La ecuación de Schrödinger (ecs. 2.3 y 2.4), independiente del tiempo, es en general irresoluble analíticamente, excepto para el átomo de hidrógeno; el más ligero de todos los átomos.

### 2.2.2. El método de Hartree-Fock

La imposibilidad analítica de resolver la ecuación (2.3) con el Hamiltoniano (2.4) para sistemas de interés, con un tamaño mayor, condujo a varios esquemas de resolución aproximada, de los cuáles el más importante debido a su estricta fundamentación teórica, es sin duda el método de Hartree-Fock<sup>[10]</sup>, del que señalaré las características más relevantes:

1. Trabaja dentro de la aproximación de *núcleos fijos* (aproximación de Born-Oppenheimer), que desprecia la contribución cinética de los núcleos a la energía total, en relación a la energía cinética de los electrones; al ser muchísimo más ligeros, se mueven en el potencial debido a la atracción de los núcleos, ajustando sus posiciones relativas con mayor rapidez en respuesta a los cambios más lentos de la posición de los núcleos mismos.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía mecánica total del sistema depende de las posiciones de los  $N$  electrones solamente, mientras que el término de repulsión internuclear del Hamiltoniano (2.4), se considera como un parámetro. Así, la energía total  $E_{\text{Tot}}$  está dada por

$$E_{\text{Tot}} = \varepsilon_{\text{elec}} + \varepsilon_{\text{nuc}}$$

donde  $\varepsilon_{\text{nuc}}$  es el valor esperado de  $\widehat{V}_{NN}$ .

2. Es *variacional*. Para el estado basal, la energía  $E$ , calculada con una función de onda aproximada,  $\Psi$ , es un límite superior para la energía del sistema ( $E_0$ ) obtenida con la función de onda exacta,  $\Psi_0$ . Con lo cual se prepara el camino para un método de cálculo que mejorará sucesivamente la función de onda del sistema (de forma autoconsistente).

$$\langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle \equiv E_0 \leq E \equiv \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle$$

donde la igualdad sólo se da cuando  $\Psi = \Psi_0$ .



3. Define un *problema electrónico*, con un hamiltoniano de la forma

$$\widehat{H}_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N \widehat{h}(i) + \widehat{V}_{\text{ee}} \quad (2.6)$$

donde

$$\widehat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.7)$$

$$\widehat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

$\widehat{h}(i)$  es una especie de *Hamiltoniano monoeléctrico* (contiene un término de energía cinética y un potencial para el  $i$ -ésimo electrón debido a la atracción de todos los núcleos), mientras  $\widehat{V}_{\text{ee}}(\mathbf{r})$  es un operador de potencial debido a las interacciones electrón-electrón de todas las parejas únicas (no repetidas).

4. En el esquema de Hartree-Fock, la función de onda de un sistema polielectrónico se aproxima mediante determinantes simples de Slater<sup>[10, 11]</sup>

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

o, en la notación de kets,

$$\psi(\mathbf{r}, s) = |\chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_k(N)\rangle \quad (2.10)$$

Éstos son combinaciones lineales apropiadamente antisimetrizadas de productos de funciones de onda monoeléctricas espaciales, que incluyen la propiedad de espín de los electrones, los *espín-orbitales*,  $\chi_k(\mathbf{x}_i)$ , definidos como el producto de un orbital espacial,  $\phi_j(\mathbf{r}_i)$ , y una función de espín,  $\alpha(s_i)$  para el espín *positivo* o  $\beta(s_i)$  para el negativo,

$$\chi_k(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} \phi_j(\mathbf{r}_i)\alpha(s_i) & \text{o bien,} \\ \phi_j(\mathbf{r}_i)\beta(s_i) \end{cases}$$

De modo que el intercambio de dos electrones cualesquiera cambia el signo de la función de onda. Las partículas llamadas *fermiones* son descritas por funciones de onda antisimétricas<sup>[11]</sup>

Otra propiedad importante de los determinantes de Slater es que permiten verificar el *principio de exclusión de Pauli*—al intentar que dos electrones con el mismo espín, ocupen el mismo espacio (orbital espacial) el determinante se anula (dos columnas idénticas), de tal modo que la probabilidad de este evento es nula.

5. El operador de Fock<sup>[10]</sup>,  $\hat{f}$ , está dado por

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}_{\text{eff}}(1) \quad (2.11)$$

donde  $\hat{h}(1)$  es el *Hamiltoniano* monoeléctrico definido en (2.7) y el potencial efectivo  $\hat{v}_{\text{eff}}(1)$  se define como

$$\hat{v}_{\text{eff}}(1) = \sum_b^N \hat{\mathcal{J}}_b(1) + \hat{\mathcal{K}}_b(1) \quad (2.12)$$

el potencial debido a todos los electrones distintos<sup>1</sup> del electrón 1. Los operadores  $\hat{\mathcal{J}}_b(1)$  y  $\hat{\mathcal{K}}_b(1)$  provienen de los operadores coulombico y de intercambio, respectivamente, definidos en (2.20) y (2.21), pero escritos de modo que operen sobre un espín-orbital centrado en las coordenadas del electrón 1,

$$\hat{\mathcal{J}}_b(1)\chi_a(1) = \left( \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(2) \right) \chi_a(1) \quad (2.13)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_b\chi_a(1) = \left( \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(2) \right) \chi_b(1) \quad (2.14)$$

de modo que al tomar el producto interno de (2.13) y (2.14) con  $\chi_a(1)$  por la izquierda,

$$\langle \chi_a(1) | \hat{\mathcal{J}}_b(1) \chi_a(1) \rangle \equiv \langle ab | ab \rangle = J_{ab} \quad (2.15)$$

$$\langle \chi_a(1) | \hat{\mathcal{K}}_b \chi_a(1) \rangle \equiv \langle ab | ba \rangle = K_{ab} \quad (2.16)$$

encontramos la relación entre los operadores monoeléctricos coulombico y de intercambio, y las respectivas integrales bielectrónicas definidas al calcular el valor esperado del operador de interacción electrostática interelectrónica (2.8).

La dependencia de los operadores coulombico (2.13) y de intercambio (2.14) sobre los espín-orbitales que son, a la vez, la solución buscada de la ecuación (2.17), hace que la resolución de esta última sólo sea posible mediante algún esquema iterativo<sup>2</sup>.

6. Cada espín-orbital,  $\chi_k(\mathbf{x})$ , es una solución de una ecuación de valores propios, de la forma

$$\hat{f}\chi_k(\mathbf{x}) = \epsilon_k \chi_k(\mathbf{x}) \quad (2.17)$$

La interpretación de Koopmans<sup>[10, 11]</sup> (teorema de Koopmans) del número  $\epsilon_k$  del último orbital ocupado nos dice que esta *energía orbital* —es una energía pues el operador de Fock,  $\hat{f}$ , es un operador monoeléctrico de energía total— corresponde aproximadamente al primer *potencial de ionización* observado experimentalmente para el sistema.

<sup>1</sup>En realidad, no podemos distinguir entre dos electrones cualesquiera, y es por ello que suele tomarse al electrón 1 como referencia

<sup>2</sup>Aunque en algunos casos que exhiben simetría es posible resolver numéricamente las ecuaciones de Hartree-Fock.

7. La resolución de la ecuación (2.17) se lleva a cabo mediante el método llamado *resolución de campo auto consistente*<sup>[10]</sup> (SCF, por sus siglas en inglés). Un conjunto de espín-orbitales (*conjunto base*) —por ejemplo, los espín-orbitales hidrogenoides, o bien un conjunto de primitivas gaussianas con parámetros ajustables— se utiliza para expandir la primera aproximación de la función de onda del sistema y el potencial efectivo de Hartree-Fock. De este modo la precisión del cálculo depende del tamaño de la base.

En el método de Hartree-Fock, la energía de un sistema polielectrónico en su estado basal es el valor esperado<sup>3</sup> del Hamiltoniano electrónico (2.6),

$$E_0 = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

donde  $h_i$  es la contribución del  $i$ -ésimo electrón a la energía total,

$$h_i = \langle i|i \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(1) h(1) \chi_i(1) \quad (2.19)$$

$J_{ij}$  es la energía de la interacción coulombica, de la forma

$$J_{ij} = \langle ij|ij \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(1) \chi_j(2) \quad (2.20)$$

$K_{ij}$  es un término no-clásico<sup>[10, 11]</sup> (no tiene una interpretación física en el sentido clásico), conocido como la *energía de intercambio*,

$$K_{ij} = \langle ij|ji \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(1) \chi_i(2) \quad (2.21)$$

obsérvese, sin embargo, que las contribuciones energéticas coulombica (2.20) y de intercambio (2.21) tienen el mismo valor cuando se considera a un electrón interactuando consigo mismo (autointeracción)

$$J_{ii} = K_{ii}$$

con lo cual, en el método de Hartree-Fock, la —indeseable— autointeracción se evita de una forma muy elegante.

En el método de Hartree-Fock, sin embargo, el movimiento de los electrones no está correlacionado,<sup>[10]</sup> esto es, los electrones de espín antiparalelo no interactúan entre sí (no hay correlación coulombica), se mueven independientemente de los otros electrones, lo cual no es una

<sup>3</sup>El valor esperado  $a$  de un operador  $\hat{A}$ , que satisface la ecuación de valores propios  $\hat{A}\psi(\mathbf{r}) = a\psi(\mathbf{r})$ , se define como

$$a = \frac{\langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{A} | \psi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle}$$



representación realista de los sistemas físicos. Esta falla se refleja en las predicciones de la energía. Así pues, la diferencia entre la energía exacta del sistema y la mejor energía calculada (el límite de Hartree-Fock) es lo que se conoce como la *energía de correlación*

$$E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} = E_{\text{corr.}} \quad (2.22)$$

### Interacción de configuraciones

El método de Hartree-Fock descrito anteriormente utiliza, sin embargo, una función de onda monodeterminantal para describir el estado del sistema. Expandir la función de onda del estado basal del sistema,  $\Psi_0$ , como una combinación lineal de todos los estados excitados posibles (configuraciones), proporciona una mayor flexibilidad (en sentido variacional) para la representación del estado exacto del sistema,  $\Phi$ , con lo que se obtiene una mejora sustancial en las energías calculadas.

$$\Phi = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.23)$$

Las funciones propias del operador de Fock, forman un conjunto infinito ortonormal y completo. En principio, sólo los primeros  $N$  espín-orbitales estarán ocupados por los electrones del sistema en el estado basal

$$\psi_0(\mathbf{x}) = |\chi_a(\mathbf{x}_1), \chi_b(\mathbf{x}_2), \dots, \chi_l(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (2.24)$$

Un estado excitado implica el “salto” de uno o más electrones de orbitales ocupados (etiquetados con las primeras letras del alfabeto,  $a$ ,  $b$ , etc.) a orbitales desocupados (u *orbitales virtuales*, etiquetados con las letras  $r$ ,  $s$ , ...). La representación de dichos estados, mediante determinantes simples de Slater,

$$\psi_a^r(\mathbf{x}) = |\chi_r(\mathbf{x}_1), \chi_b(\mathbf{x}_2), \dots, \chi_l(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (2.25)$$

puede hacerse reemplazando el orbital de origen en la función de onda del estado basal (2.24) con el orbital de destino, como se indica en (2.25), para una excitación sencilla; del mismo modo pueden representarse excitaciones dobles,  $\psi_{ab}^{rs}$ , triples,  $\psi_{abc}^{rst}$ , etcétera.

El número de configuraciones<sup>4</sup> puede llegar a ser de tamaño considerable. Por ejemplo, tomando  $k = 40$  funciones de base, en un sistema

---

<sup>4</sup>Una base con  $k$  orbitales espaciales produciría  $2k$  espín-orbitales, considerando un sistema de capa cerrada, de los cuales podrían ocuparse  $N$  con los electrones del sistema. Finalmente, el número de configuraciones posibles es igual al número de formas en que podemos elegir  $N$  objetos a la vez entre una colección de  $2k$  objetos:

$$\binom{2k}{N} = \frac{(2k)!}{N!(2k-N)!}$$

de tan solo  $N = 25$  electrones tendríamos unas 40, 225, 000, 000 configuraciones posibles<sup>[10]</sup>.

### 2.2.3. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) se dió a conocer a partir del trabajo preliminar de Hohenberg y Kohn (1964),<sup>[6]</sup> que sienta las bases teóricas para reescribir el problema de la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico (véase ec. 2.3) en términos de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ ; sin embargo, es con el método propuesto por Kohn y Sham (1965)<sup>[7]</sup> que los químicos obtuvieron una herramienta para el cálculo de propiedades electrónicas.

La dificultad fundamental que presenta el método de Hartree-Fock, la magnitud del requerimiento de recursos computacionales como función del número de orbitales usados en el cálculo (v. cuadro 2-2, pág. 25), se resolvió introduciendo simplificaciones, como la eliminación de ciertas integrales en los métodos semiempíricos (v. sección 2.1), con el consiguiente sacrificio de precisión numérica. Al proponer a la densidad electrónica como nueva variable Hohenberg y Kohn lograron reducir la complejidad de los cálculos con el procedimiento autoconsistente de Kohn y Sham, obteniendo resultados con buena correlación experimental y una dependencia aproximadamente lineal entre el escalamiento de la demanda de recursos computacionales y el tamaño del problema.

Los métodos de cálculo basados en la TFD parten de los siguientes supuestos fundamentales<sup>[11, 12]</sup>:

1. La densidad electrónica es una propiedad del sistema que puede describir el comportamiento reactivo de una molécula, pues los sitios de ésta que son susceptibles de ataques nucleofílicos ó electrofílicos están adecuadamente representados por la distribución de los electrones. Luego, parece sensato utilizar la densidad electrónica como variable fundamental en nuestro problema electrónico (2.3).
2. Al igual que en el problema de Hartree-Fock, donde un estado del sistema está representado por una función de onda única, determinada por el número de partículas del sistema y la forma del potencial externo (el potencial debido a la interacción núcleo-electrón), en la TFD, la densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2.26)$$

es única<sup>[6]</sup> para cada estado del sistema determinado por el número de electrones  $N$ , y por el potencial externo  $V_{\text{ext}}$ . Este enunciado se conoce como el primer teorema de Hohenberg y Kohn).

3. La densidad  $\rho(\mathbf{x}_1)$  se integra al número de electrones del sistema

$$\int d\mathbf{x}_1 \rho(\mathbf{x}_1) = N \quad (2.27)$$

La densidad bielectrónica (la densidad de probabilidad de hallar dos electrones, simultáneamente en las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , con espines  $s_1$  y  $s_2$ ; mientras los  $N - 2$  electrones restantes se hallan en posiciones arbitrarias) está dada por

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2.28)$$

donde  $N(N - 1)$  es el número de pares no repetidos.

4. La energía del estado basal del sistema con  $N$  electrones, sujeto a un potencial externo  $V_{\text{ext}}$  es un *funcional* (una función cuyo argumento es otra función<sup>5</sup>) cuya variable es la densidad electrónica  $\rho$ , que a su vez es una función de las coordenadas.

Esta energía es *variacional*<sup>[6]</sup> (segundo teorema de Hohenberg y Kohn) pues una densidad aproximada  $\rho'$  determina un único valor de la energía  $E'[\rho']$  tal que

$$E'[\rho'] \geq E_0[\rho_0] \quad (2.29)$$

donde  $E_0[\rho_0]$  es la energía del estado basal determinada por la densidad *exacta* del sistema. La igualdad sólo se da si se satisface  $\rho' = \rho_0$ .

5. La energía *exacta* del sistema es un mínimo (en sentido variacional), de la función de energía total del sistema

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] \quad (2.30)$$

donde  $T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]$ , que son las contribuciones energéticas debidas al movimiento (funcional de energía cinética) y al potencial de la interacción interelectrónica (funcional de energía potencial), son parte de un funcional universalmente válido<sup>[6]</sup> (funcional de Hohenberg-Kohn)

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle \quad (2.31)$$

que no depende<sup>[6]</sup> del potencial externo<sup>6</sup>. Por otra parte, el funcional de energía potencial debido a la interacción núcleo-electrón

<sup>5</sup>Para una discusión ilustrativa de los funcionales y sus propiedades, vea el capítulo XVII de *Mathematical Methods for Physicists* de G. Arfken<sup>[13]</sup>

<sup>6</sup>Aquel potencial definido por la interacción núcleo-electrón que, en última instancia, caracteriza a un sistema particular<sup>[10, 11, 12]</sup>

$E_{\text{Ne}}[\rho]$ , es la parte que depende del sistema particular y está dado por

$$E_{\text{Ne}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{Ne}}[\rho] \quad (2.32)$$

Aunque la forma exacta de  $F_{\text{HK}}[\rho]$  y  $E_{\text{ee}}[\rho]$  no se conoce, de este último pueden extraerse las contribuciones coulombica,  $J[\rho]$ , y un término no clásico,  $E_{\text{ncl}}[\rho]$ , que contiene los efectos de correlación e intercambio, así como la autointeracción<sup>[11, 12]</sup>

$$E_{\text{ee}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (2.33)$$

6. Para la resolución del problema de minimizar la ecuación (2.30), el esquema propuesto por Kohn y Sham<sup>[7]</sup> en 1965, consiste en utilizar un conjunto base de espín-orbitales  $\varphi_i$ . Las soluciones de las ecuaciones de valores propios

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.34)$$

con el operador monoeléctrico (tipo Hartree-Fock) de Kohn-Sham  $\hat{f}^{KS}$ , dado por

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

con un Hamiltoniano de un sistema sin interacciones

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_S(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

y cuya función de onda (función propia) puede representarse con un determinante de Slater a partir de los  $\varphi_i$ . El potencial  $V_S(\mathbf{r})$  se escoge de tal forma que

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_s |\psi(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

7. El valor de la energía cinética estará dado por la suma de las contribuciones energéticas de los espín-orbitales  $\varphi_i$  según la expresión

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.38)$$

introduciendo una nueva expresión para el funcional universal, de la forma

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.39)$$

donde el término  $E_{XC}[\rho]$  se conoce como el funcional de la densidad que corresponde a la energía de intercambio y correlación, definido como

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.40)$$

La diferencia entre  $T[\rho]$  y  $T_S[\rho]$  es una parte residual de la energía cinética real, no contabilizada por  $T_S$ , a la que simplemente se le añaden las contribuciones no-clásicas<sup>[11, 12]</sup>. Con ésto, el sistema se resuelve mediante un sistema iterativo autoconsistente (SCF) como en el esquema de Hartree-Fock.

En la práctica, apuntan Foresman y Frisch<sup>[2]</sup>,  $E_{XC}$  se aproxima mediante una integral que depende tan solo de las densidades de espín e, inclusive, de sus gradientes<sup>7</sup>

$$E_{XC}[\rho] = \int d\mathbf{r} f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})) \quad (2.41)$$

Generalmente,  $E_{XC}$  se escribe como la suma de las contribuciones separadas de un funcional de *correlación* y de un funcional de *intercambio*,

$$E_{XC}[\rho] = E_C[\rho] + E_X[\rho] \quad (2.42)$$

ambos funcionales pueden ser de dos tipos: los *locales*, que dependen sólo de la densidad electrónica,  $\rho$ ; y los *corregidos por gradiente* (o GGA, por sus siglas en inglés), que dependen tanto de la densidad,  $\rho$ , como de su gradiente,  $\nabla\rho$ .

Becke (1988) formuló un funcional de intercambio corregido por gradiente,  $E_{Becke88}^X$ , basado en el funcional local  $E_{LDA}^X$ , que ha sido utilizado con bastante éxito desde entonces,

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1 + 6\gamma \sinh^{-1} x} d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

donde,

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

y,  $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$ ,  $\gamma$  es un parámetro ajustable cuyo valor se establece de modo que la ecuación (2.43) reproduzca un cierto conjunto de energías de intercambio bien conocidas, de átomos de gases inertes. Becke fijó su valor en 0.0042 Hartrees.

Para estimar la energía de correlación tenemos también una variedad de formulaciones, locales o corregidas por gradiente; por ejemplo, la

<sup>7</sup>Se utiliza  $\rho_\alpha$  para representar la densidad de electrones con función de espín  $\alpha$ , y  $\rho_\beta$  para los electrones con función de espín  $\beta$ ; en tanto  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$  designa a la densidad electrónica total.

de Perdew y Wang (1991)<sup>[2]</sup>—PW91, muy cercana a la formulación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN)<sup>[2]</sup>; ambas de amplio uso. Se sabe, no obstante, que al usar VWN se sobreestiman las energías de enlace, aunque es razonablemente preciso en la determinación de geometrías optimizadas<sup>[5]</sup>.

## 2.3. Selección de modelos

La demanda de recursos de cómputo (tiempo de procesamiento, espacio de memoria y espacio de almacenamiento) de un problema típico de la química, puede crecer considerablemente, convirtiendo la disponibilidad de recursos en un criterio clave para la selección de métodos y modelos. Siguiendo a Young (2001)<sup>[3]</sup>, quien ilustra la estimación del costo computacional aproximado de un problema típico de capa cerrada en el método de Hartree-Fock, introduciremos el concepto de *complejidad temporal* y contrastaremos la demanda de recursos de varios modelos teóricos.

*En un cálculo de Hartree-Fock con  $N$  orbitales, al final deben sumarse las  $N$  energías orbitales, con lo que se efectúan  $N$  operaciones de suma; las integrales bi-electrónicas que contabilizan los efectos coulómicos y de intercambio requieren  $N^4$  operaciones; un algoritmo común de inversión de matrices realiza  $N^3$  operaciones; además, el sistema debe realizar algunas operaciones rutinarias (inicializar variables, reservar direcciones de memoria, etcétera) que son independientes del problema, lo cual toma unas  $C$  operaciones. El tiempo de procesamiento total requerido para realizar un cálculo típico de Hartree-Fock aumenta en proporción a  $N^4 + N^3 + N + C$ ; no obstante, para un valor de  $N$  suficientemente grande, el término de cuarto grado es mucho mayor que la suma de los otros tres términos.*

Se dice entonces, que el método de HF posee una *complejidad temporal* de orden  $N^4$  —o bien,  $O(N^4)$ . El orden de complejidad temporal sirve para estimar el consumo de recursos computacionales, así como el tiempo necesario para completar un cálculo ( $t_C \propto O[N^k]$ ) con cierto tamaño de la base, en un nivel de teoría dado.

El cuadro 2-2, presenta el orden de complejidad temporal para algunos métodos de uso corriente: TFD, funcionales de la densidad; MM, mecánica molecular; DM, dinámica molecular; HF, Hartree-Fock<sup>[3]</sup>.

Método	Orden de complejidad
TFD	$N$
MM	$M^2$
DM	$M^2$ o $L^6$
Semiempíricos	$N^2$ - $N^3$
HF	$N^2$ - $N^4$

**Cuadro 2-2:** Orden de complejidad temporal de diversos métodos y niveles de teoría (adaptado de Young, 2001<sup>[3]</sup>).  $M$  es el número de átomos;  $L$ , la arista de una caja donde se incluyen las moléculas en un cálculo con condiciones periódicas a la frontera; y,  $N$  es el número de orbitales usados en el cálculo.



## 2.4. Bases

Una función de onda aproximada (función de onda de prueba) para un sistema electrónico, usualmente se representa en términos de una base orbital finita, arbitraria. Los métodos *ab initio* son sensibles a la calidad de la base utilizada para construir la aproximación de la función de onda del sistema; así mismo, los métodos de cálculo SCF que dependen de una aproximación inicial de los orbitales moleculares también son afectados por la calidad de la base.

Como la función de onda de prueba (v. sección 2.2) puede ser cualquier tipo de función, y no únicamente combinaciones lineales de orbitales atómicos hidrogenoides, John C. Slater propuso utilizar funciones de la forma

$$S_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.45)$$

llamados *orbitales de Slater*<sup>[14]</sup>, donde  $N_{nl}$  es una constante de normalización, y  $Y_l^m$  representa la parte angular (armónicos esféricos) de la solución a la ecuación de Schrödinger. A diferencia de los orbitales hidrogenoides, el parámetro  $\zeta$  se escoge arbitrariamente y no se restringe al valor  $Z/n$ , lo cual proporciona mayor flexibilidad en los métodos variacionales.

No obstante, los cálculos para sistemas polielectrónicos se complican cuando los orbitales atómicos asociados mediante las integrales bielectrónicas, se centran en átomos distintos. De acuerdo con A. R. Leach<sup>[8]</sup>, al utilizar orbitales atómicos hidrogenoides, las integrales que involucran uno o dos centros, como  $(\mu\mu|\mu\mu)$ ,  $(\mu\mu|\nu\nu)$ ,  $(\mu\nu|\nu\nu)$  y  $(\mu\nu|\mu\nu)$ , se calculan de forma relativamente sencilla. Al emplear orbitales del tipo de Slater (STO por sus siglas en inglés), el cálculo de integrales con tres y cuatro centros se vuelve posible, siempre y cuando los orbitales atómicos se localicen sobre el mismo átomo. Sin embargo, éste tipo de integrales se vuelven bastante difíciles si los orbitales atómicos se centran en átomos distintos. Por ello, es práctica común en los métodos de cálculo numérico, reemplazar las funciones de Slater por otras basadas en funciones gaussianas.

Una función base de tipo gaussiana (centrada en el  $A$ -ésimo núcleo atómico en  $\mathbf{R}_A$ ) tiene la forma general

$$\phi(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = x^a y^b z^c \exp(-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2) \quad (2.46)$$

en donde  $a$ ,  $b$  y  $c$ , son números enteros. El *orden* de la función gaussiana está dado por la suma de los exponentes de  $x$ ,  $y$  y  $z$ . El parámetro  $\alpha$  determina la *amplitud* de la curva gaussiana, en una relación recíproca, esto es, valores pequeños de  $\alpha$  dan amplitudes grandes de la curva representada por  $\phi(\alpha)$ . El reemplazo de cada orbital atómico (STO)

por una combinación lineal de funciones gaussianas (GTO)

$$\phi_{\mu} = \sum_{i=1}^L d_{i\mu} \phi_i(\alpha_{i\mu}) \quad (2.47)$$

mejora significativamente la representación, y por lo tanto los resultados, con la concomitante reducción del error<sup>[8]</sup>.

En una expansión gaussiana, los coeficientes de la combinación lineal y el mismo exponente de las gaussianas, son parámetros que pueden variarse durante el cálculo en los métodos *ab initio*; en éste tipo de cálculo, las gaussianas utilizadas se llaman *no-contraídas* o *primitivas*. Esta modalidad de uso de las gaussianas es exigente en términos de recursos computacionales. Es más común la utilización de gaussianas *contraídas*, esto es, funciones donde los coeficientes de la contracción y los exponentes están predeterminados y se mantienen constantes durante los cálculos.

Una *base mínima* contiene apenas suficientes funciones para representar los orbitales llenos en cada átomo. Llevado a la práctica, el conjunto base mínimo contiene todos los orbitales atómicos de una capa dada. Los conjuntos base mínimos denotados como STO-*n*G, utilizan *n* funciones gaussianas para cada orbital. El uso de bases mínimas en los métodos *ab initio* conlleva un número de deficiencias: los elementos de un nivel energético se describen utilizando el mismo número de funciones base, con lo que se ignora el mayor número de electrones de los elementos hacia el final del periodo; una base mínima no puede representar ciertas características de la distribución de los electrones de las moléculas que, en rigor, no se ajustan a la simetría esférica.

Estos problemas se abordaron tomando más de una función para cada orbital; en este sentido, las bases de tipo *doble zeta* duplican el número de funciones utilizadas en la base mínima, con una combinación lineal de una función 'contraída' y una función 'difusa'. Las funciones difusas se añaden a los conjuntos base para describir mejor el comportamiento de la distribución electrónica, en particular de especies cuya nube de electrones tiene tendencia a expandirse (como en el caso de especies aniónicas), deben tener el mismo tipo de momento angular que las funciones presentes de antemano en la base, pero con exponentes menores a los de cualquiera de ellas, para describir mejor la región de valencia<sup>[15]</sup>. Las funciones contraídas se forman agrupando algunas de las funciones del conjunto base original, por norma a las funciones no contraídas se las llama *primitivas*; a estos conjuntos base contraídos se les exige que contengan un número de funciones significativamente menor que el número de primitivas en el conjunto original, con el objeto de reducir el espacio de almacenamiento de las integrales bielectrónicas (y en menor grado, las matrices que se calculan en el método, como el Hessiano, la matriz de densidad, etcétera), estos conjuntos se obtienen utilizando métodos de contracción que garanticen que los resultados obtenidos con



ellas sean al menos tan buenos como los que se obtienen con las bases no contraídas.<sup>[16, 17, 18]</sup> Durante el procedimiento SCF se calculan los coeficientes de ambos tipos de funciones, lo cual asegura que se obtiene una representación más contraída o más difusa, según se requiera, para cada tipo de orbital.

Otra vía para solucionar los problemas de la base mínima consiste en duplicar sólo el número de funciones usadas para representar los orbitales de la capa de valencia, pero manteniendo un solo conjunto de funciones (zeta simple) para los orbitales cercanos al núcleo (conjuntos de *valencia dividida*) bajo la suposición de que los orbitales internos influyen pobremente en las propiedades químicas de las moléculas, en tanto que de una molécula a otra su variación es menor.

Incrementar el número de funciones base (triple zeta, cuádruple zeta, etcétera) no elimina totalmente los problemas de las bases mínimas; esta práctica, inclusive, favorece un nuevo tipo de problema relacionado con la distribución, fuertemente anisotrópica, de la carga electrónica de ciertas moléculas. Aunque los conjuntos base de valencia dividida permiten remontar algunos problemas de la anisotropía, no es sino con la introducción de funciones de polarización<sup>8</sup> que logra corregirse la deficiencia. Sin embargo, aún permanece la incapacidad conocida de los conjuntos base para representar especies cuya densidad de carga se halla significativamente desplazada lejos del conglomerado de núcleos<sup>9</sup>, para lo cual se añaden funciones adicionales altamente difusas.

Veamos, por ejemplo, la base (disponible en *Gaussian98*<sup>[2, 19]</sup>) que se utiliza en este trabajo, denotada como

$$6-311+G(2d,p)$$

utiliza seis gaussianas (conjunto zeta sencillo) para los orbitales internos, mientras que para los orbitales de la capa de valencia se utiliza una gaussiana para la parte contraída y una para la parte difusa (conjunto zeta triple), con funciones difusas adicionales para los átomos pesados (segundo período en adelante) y funciones de polarización para todos los átomos (incluyendo al hidrógeno). Éstas últimas utilizan dos conjuntos de funciones tipo  $d$  para los átomos del segundo período en adelante y un conjunto de funciones tipo  $p$  para el hidrógeno.

<sup>8</sup>Es decir, funciones con un mayor número cuántico angular, que corresponden a funciones  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , o superiores.<sup>[8]</sup>

<sup>9</sup>Como aniones y especies con pares electrónicos libres. La dificultad se origina en el bajo valor de amplitud de las funciones gaussianas hacia los extremos alejados del núcleo.<sup>[8]</sup>

## 2.5. Optimización completa de geometría

Para un sistema de  $N$  partículas —cada una requiere de 3 coordenadas rectangulares para especificar su posición— la función de energía (la superficie de energía potencial mencionada anteriormente) depende de  $3N$  coordenadas cartesianas. La configuración espacial de este sistema que corresponde a un mínimo global de la superficie de energía potencial (SEP) se identifica, en virtud del principio variacional, con la geometría del sistema en el estado basal (de equilibrio).

No obstante, hallar mínimos en la SEP es un proceso cuya complejidad asciende conforme crece el tamaño del sistema de interés<sup>[3]</sup>. El problema puede plantearse<sup>[8]</sup> con cierta formalidad como sigue: “dada una función  $f$  de una o más variables independientes  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , hallar valores de dichas variables donde  $f$  tenga un valor mínimo.” Dichos puntos satisfacen dos condiciones importantes,

$$\frac{df}{dx_i} = 0 \quad (2.48)$$

la evaluación de la primera derivada da cero, y la segunda derivada es siempre positiva

$$\frac{d^2f}{dx_i^2} > 0 \quad (2.49)$$

Una optimización de geometría consiste en la localización de mínimos en la superficie de energía potencial, proceso también conocido como *minimización*. Los métodos de minimización se dividen en dos clases: aquellos que utilizan las derivadas de la energía respecto de las coordenadas, y aquellos que no las usan. El uso de las derivadas suele mejorar la eficiencia del método, pues las derivadas contienen información acerca de la forma (primera derivada) y la curvatura (segunda derivada) de la superficie<sup>[8]</sup>.

La dirección del negativo del gradiente de la energía indica la dirección del máximo cambio local en sentido decreciente. La localización del mínimo, sin embargo, puede requerir muchas correcciones de las direcciones locales a las que señala el negativo gradiente, para ello se requiere un algoritmo adecuado de minimización.

Idealmente, un buen método de minimización se caracteriza por ofrecer una respuesta con gran rapidez, utilizando de manera eficiente los recursos de cómputo (espacio de memoria, tiempo de procesamiento y espacio de almacenamiento en disco). No obstante, no existe un método único que se desempeñe óptimamente en todos los problemas que se plantean en la modelación molecular.

### 2.5.1. Criterios de convergencia

En principio, una optimización completa de geometría se considera finalizada con éxito cuando la energía, obtenida mediante un procedimiento de minimización de la SEP, satisface las condiciones para el mínimo, las ecuaciones (2.48) y (2.49). No obstante, el cumplimiento riguroso de las condiciones anteriores, escapa a los métodos numéricos inherentemente sujetos a errores (debido a la representación finita de los números en la memoria de una computadora), por ello se aceptan ciertas cotas de error (criterios de convergencia) sobre la energía así calculada, pretendiendo asegurar que se ha alcanzado un mínimo verdadero<sup>[2]</sup>, dentro de las limitaciones señaladas.

La imposibilidad material para visualizar o explorar completamente una superficie de energía potencial, hace necesario desarrollar criterios numéricos para investigar la consistencia del cálculo de minimización. Los criterios de convergencia también funcionan para detener un cálculo en un punto razonablemente aceptable, acortando el tiempo de procesamiento. En el conjunto de programas *Gaussian98* se utilizan los siguientes criterios para probar la convergencia sobre un mínimo de la superficie de energía potencial, (Sin embargo, el programa permite al usuario configurar valores personalizados.)<sup>[2]</sup>

1. El componente de las fuerzas en la dirección del máximo cambio, debe quedar por debajo del valor límite 0.00045 (lo cual se interpreta como cero).
2. La raíz cuadrada media (RMS por sus siglas en inglés)<sup>10</sup> de las fuerzas debe ser esencialmente cero (debajo de una tolerancia predefinida, tomada como 0.0003).
3. El desplazamiento estimado hacia el próximo punto, debe ser menor que el valor límite definido como 0.0018 (también interpretado como cero).
4. La RMS del desplazamiento hacia el siguiente punto, deberá estar por debajo del valor límite 0.0012

---

<sup>10</sup>La RMS se obtiene<sup>[8]</sup> sumando los cuadrados de los gradientes de la SEP respecto a las coordenadas, se divide entre el número de coordenadas y se toma la raíz cuadrada. Sea  $\mathbf{g}$  el vector gradiente y  $3N$  el número de coordenadas, luego, la RMS se define como

$$RMS = \sqrt{\frac{\mathbf{g}^T \mathbf{g}}{3N}}$$

## 2.6. Análisis de población de Mulliken

La pérdida o la adquisición de uno o varios electrones de un átomo individual, son procesos perfectamente plausibles que dan origen a un ión; es decir, una especie química con una carga eléctrica formal sobre el átomo. Sin embargo, un átomo enlazado en un grupo de átomos (molécula) forma parte de una colectividad y por lo tanto los electrones, en su conjunto, son afectados por todos los núcleos de los átomos presentes. La individualidad de los átomos que la conforman es una mera abstracción que da paso a una nueva estructura electrónica molecular. La idea de una carga eléctrica centrada en los núcleos de los átomos que constituyen una molécula no deja de ser un concepto arbitrario, dado que en la mecánica cuántica no se encuentra ningún operador asociado a la carga eléctrica atómica.

Los métodos de análisis de población proponen esquemas teóricos, en los cuales la densidad electrónica de la molécula se reparte entre los núcleos, proporcionando la noción de que cada núcleo está asociado a algún número de electrones; aunque no necesariamente un número entero, dando origen a cargas eléctricas parciales sobre éstos. Diversos procedimientos (Mulliken, Löwdin, NPA entre otros) desarrollados para éste propósito están disponibles en la literatura,<sup>[8, 20]</sup> donde se da cuenta de la variabilidad de sus predicciones, y la dependencia de factores como la calidad de la base empleada.

El método de Mulliken<sup>[8]</sup> para el análisis de población parte de la condición impuesta a la densidad monoeléctronica  $\rho(\mathbf{r})$  que debe integrarse exactamente al número de electrones,  $N$ , de la molécula

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Si la densidad monoeléctronica se expresa en términos de una combinación lineal de funciones base,  $\phi_\mu$ , normalizadas, puede escribirse el número de electrones en términos de las integrales de traslape

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^* \phi_\nu \quad (2.50)$$

y los elementos de la matriz de densidad,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.51)$$

relacionados con los coeficientes de la expansión lineal en términos de las funciones base; esto es

$$N = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=\mu+1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.52)$$

Luego, la carga neta sobre un átomo se obtiene restando el número de electrones sobre A, de la carga nuclear,  $Z_A$ ,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu=1:\mu \text{ en A}}^K P_{\mu\mu} - \sum_{\mu=1:\mu \text{ en A}}^K \sum_{\nu=1:\nu \neq \mu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.53)$$

En el método de Mulliken se observa una dependencia de la carga atómica sobre el tamaño de la base utilizada.<sup>[20]</sup> Existen otros métodos que superan los problemas del esquema de Mulliken, a costa de recursos computacionales. Sin embargo, la tendencia general de las cargas obtenidas con el análisis de población de Mulliken y con los otros métodos es similar, como se puede ver en los trabajos reportados previamente.<sup>[21, 22, 23, 24, 25, 26]</sup> En aplicaciones que requieran una mayor precisión, otros métodos (como el método de Bader basado en la teoría de átomos en moléculas<sup>[27]</sup>) dan mejores resultados que el análisis de Mulliken,<sup>[20, 28, 29]</sup> y deberán ser utilizados.

## 2.7. Análisis Vibracional

Los métodos de cálculo de estructura electrónica, consideran a las moléculas en un vacío hipotético, a  $0 K$ , donde permanecen virtualmente estáticas. Sin embargo, las mediciones experimentales en sistemas de interés práctico se realizan a temperaturas mucho mayores, donde ocurren movimientos moleculares (traslaciones, rotaciones y vibraciones) que contribuyen a la energía del sistema. Esta situación introduce la necesidad de corregir los resultados teóricos para incluir el efecto de este tipo de movimientos.

La corrección se lleva a cabo de acuerdo con las fórmulas de la mecánica estadística,

$$U(T) = U_{\text{trasl}}(T) + U_{\text{rot}}(T) + U_{\text{vib}}(T) + U_{\text{vib}}(T = 0) \quad (2.54)$$

donde los modos traslacional y rotacional se obtienen del *teorema de equipartición*; de tal forma que

$$U_{\text{trasl}}(T) = U_{\text{rot}}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.55)$$

$k_B$  es la constante de Boltzmann. No obstante, el cálculo de la contribución energética vibracional requiere del conocimiento de las *frecuencias de vibración*<sup>[8]</sup> del sistema. La energía debida al movimiento de vibración, clásicamente, es igual a la diferencia en la entalpía vibracional a la temperatura  $T$  y a  $0 K$

$$U_{\text{vib}}(T) = \sum_{i=1}^{N_{\text{mn}}} \left( \frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/k_B T) + 1} \right) \quad (2.56)$$



Aquí,  $N_{\text{mn}}$  es el número de *modos normales de vibración* del sistema; cuánticamente, la energía vibracional se calcula como

$$U_{\text{vib}}(T) = \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1} \right) d\lambda \quad (2.57)$$

empleando la aproximación de Boltzmann<sup>[30]</sup>. Una molécula con  $M$  átomos posee  $3M - 6$  modos normales de vibración. Las frecuencias de vibración de los modos normales, así como los desplazamientos individuales de los átomos se calculan a partir de la matriz de segundas derivadas (Hessiano) de la superficie de energía potencial,  $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ , del sistema.

Primero, el Hessiano ( $\mathcal{V}''$ ) debe convertirse a la matriz equivalente de constantes de fuerza ( $\mathbf{F}$ ), en coordenadas ponderadas por las masas atómicas

$$\mathbf{F} = \mu^{-1/2} \mathcal{V}'' \mu^{1/2}$$

la matriz diagonal  $\mu$  de tamaño  $3M \times 3M$ , contiene las masas atómicas ( $\mu_{1,1} = m_1, \mu_{2,2} = m_1, \mu_{3,3} = m_1, \mu_{4,4} = m_2, \dots, \mu_{3M-2,3M-2} = m_M, \mu_{3M-1,3M-1} = m_M, \mu_{3M,3M} = m_M$ ). Cada elemento de la diagonal principal de  $\mu^{-1/2}$  es el recíproco de la raíz cuadrada de la masa del átomo correspondiente. Una fuerza dada tiene un efecto distinto sobre un átomo pesado que sobre uno ligero, por ello deben tomarse en cuenta las masas de los átomos<sup>[8]</sup>. Luego, se resuelve el determinante secular

$$|\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}| = 0$$

para obtener los valores propios y los vectores propios de  $\mathbf{F}$ . La frecuencia de cada modo normal de vibración se obtiene a partir de los valores propios, mediante la relación

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi} \quad (2.58)$$

De la ecuación (2.58) se observa que un valor propio negativo produce una frecuencia imaginaria. Por ello, el cálculo de las frecuencias de los modos normales de vibración suele utilizarse como comprobación adicional de la optimización de la geometría de equilibrio<sup>[3]</sup>, pues un valor propio negativo puede corresponder a un estado de transición o un punto de silla de orden superior<sup>[31]</sup>. El análisis vibracional en *Gaussian98* es válido únicamente en estados donde las primeras derivadas respecto a los desplazamientos cartesianos son *nulas*, es decir en geometrías de equilibrio, además, por el uso de la matriz de segundas derivadas (Hessiano), un cálculo de frecuencias siempre debe realizarse exactamente al mismo nivel de teoría y con la misma base utilizada en la optimización de geometría.

Ochterski (1999)<sup>[31]</sup> presenta en detalle la técnica utilizada en el programa *Gaussian98* para el cálculo de las frecuencias y los modos normales

de vibración; también discute algunos casos excepcionales en que la técnica se aplica a estados cuya geometría no es la de equilibrio.

## 2.8. Carga y multiplicidad

En todo trabajo con *Gaussian98* es necesario tomar en cuenta que la remoción de un electrón de la especie  $N$ -electrónica, para producir el catión correspondiente (con  $N - 1$  electrones), cambia tanto la *carga* como la *multiplicidad* de la molécula, pues son datos requeridos para el cálculo.

La multiplicidad se define como el número  $2S + 1$ , donde  $S$  es el espín total, que se calcula sumando los espines de todos los electrones de la molécula.

En una especie con  $N$  electrones, con  $N/2$  orbitales doblemente ocupados, no hay ningún electrón desapareado, por lo que el espín total toma el valor  $S = 0$  y  $2S + 1 = 1$ , por ello, el estado de capa cerrada se denomina *singulete*.

Si la especie posee un electrón desapareado,  $S = 1/2$  y  $2S + 1 = 2$ , a este estado se le llama *doblete*; en un estado *triplete*, tenemos dos electrones desapareados, tres electrones desapareados en un estado *cuadruplete* y así sucesivamente.

Los compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> son isómeros entre sí, por lo que poseen la misma fórmula condensada  $C_4H_8N_6OAl$ , y por tanto el mismo número de electrones (101), espín total ( $S = 1/2$ ) y multiplicidad ( $2S + 1 = 2$ ), encontrándose como dobletes.

Los cationes de estos compuestos tienen un número par de electrones (100), su espín total es cero y se hallan como singuletes.

## Bibliografía

- [1] Simons, J.; Nichols, J. *Quantum Mechanics in Chemistry*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [2] Foresman, J. B.; Frisch, Æ. *Exploring chemistry with electronic structure methods*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2nd ed.; 1996.
- [3] Young, D. *Computational chemistry: a practical guide to applying techniques to real world problems*; Wiley-InterScience John Wiley and Sons: New York, 1st ed.; 2001.
- [4] Hyperchem, Inc., Canada "Hyperchem computational chemistry", 1st ed.; 1996.
- [5] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [6] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* **1964**, *136*, 864–871.
- [7] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [8] Leach, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*; Addison Wesley Longman Ltd.: England, 1st ed.; 1996.
- [9] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*; John Wiley & Sons: USA, 1st ed.; 1986.
- [10] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; McGraw-Hill Publishing Co.: New York, first revised ed.; 1989.
- [11] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density-functional theory*; Wiley-VCH: Germany, 2nd ed.; 2001.
- [12] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; volume 16 of *International Series of Monographs on Chemistry* Oxford Science Publications: New York, 1st ed.; 1989.
- [13] Arfken, G. B.; Weber, H. J. *Mathematical methods for physicists*; Academic Press: Orlando, Florida, 5th ed.; 2001.
- [14] McQuarrie, D. A. *Quantum chemistry*; University Science Books: New York, 2nd ed.; 1980.
- [15] Custodio, R.; Goddard, J. D. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1993**, *281*, 75–87.
- [16] Raffaneti, R. C. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4452.



- [17] Almlof, J.; Helgaker, T.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *32*, 3029.
- [18] Almlof, J.; Taylor, P. R. *Adv. in Quan. Chem.* **1991**, *22*, 301.
- [19] Frisch, M. J. *et al.* "Gaussian 98, Revision A.9", Computer Software, 1998.
- [20] Bachrach, S. M. Population analysis and electron densities from quantum mechanics. In *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5, 1st ed.; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers, Inc.: New York, 1994; Chapter 3, pages 171–227.
- [21] Koerner, J. B.; Ichiye, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2424–2431.
- [22] Lill, M. A.; Hutter, M. C.; Helms, V. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8283–8289.
- [23] Sakata, K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10001–10008.
- [24] Yagi, T.; Morihashi, K.; Kikuchi, O. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8241–8247.
- [25] Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8687–8695.
- [26] Braun-Sand, S. B.; Wiest, O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9624–9628.
- [27] Bader, R. F. W. *Atoms in molecules—a quantum theory*; Oxford University Press: Oxford, U. K., 1990.
- [28] de Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4918–4924.
- [29] Ponec, R.; Roithová, J.; Gironés, X.; Lain, L.; Torre, A.; Boichio, R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1019–1025.
- [30] Castellan, G. W. *Fisicoquímica*; Addison-Wesley Iberoamericana: México, 2a. ed.; 1988.
- [31] Ochterski, J. W. "Vibrational Analysis in *Gaussian*", PDF, 1999 *Gaussian White Papers*, help@gaussian.com.

## Capítulo 3

# Resultados y Discusión

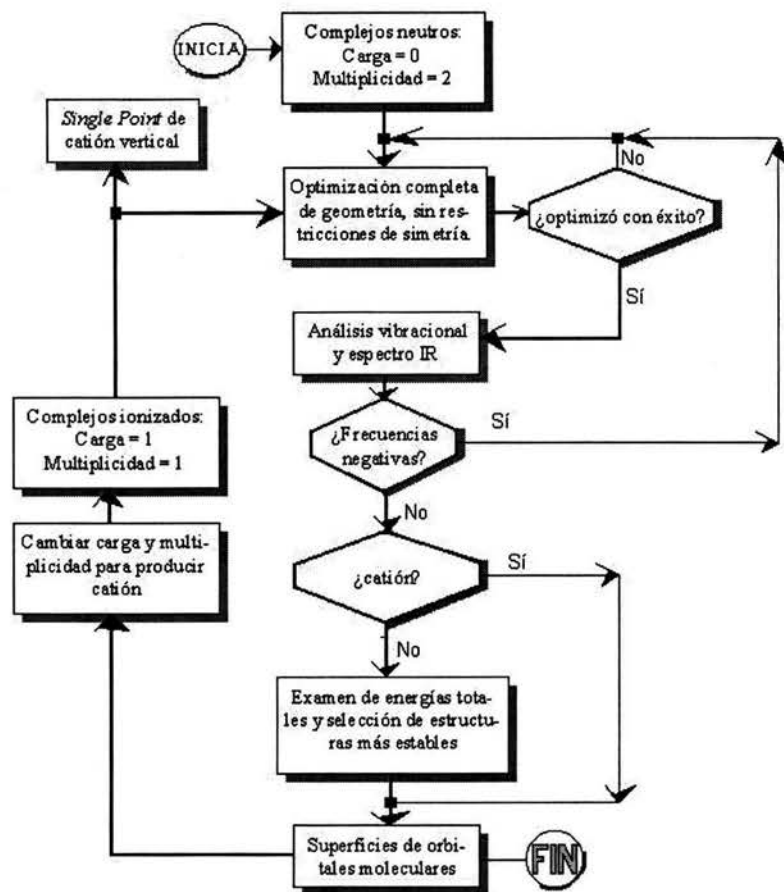
“Cuando Randolph Carter cumplió los treinta años, perdió la llave de la puerta de sus sueños. [...] Había leído mucho acerca de cosas reales, y había hablado con demasiada gente. Los filósofos, en su mejor intención, le habían enseñado a mirar las cosas en sus mutuas relaciones lógicas, y a analizar los procesos que originaban sus pensamientos y sus desvaríos. [...] Le habían encadenado a las cosas de la realidad, y luego le habían explicado el funcionamiento de esas cosas, hasta que todo misterio hubo desaparecido del mundo. Cuando se lamentó y sintió deseos imperiosos de huir a las regiones crepusculares donde la magia moldeaba hasta los más pequeños detalles de la vida, [...] le encauzaron en cambio hacia los últimos prodigios de la ciencia, invitándole a descubrir lo maravilloso en los vórtices del átomo y el misterio en las dimensiones del cielo. Y cuando hubo fracasado, y no encontró lo que buscaba en un terreno donde todo era conocido y susceptible de medida según leyes concretas, le dijeron que le faltaba imaginación y que no estaba maduro todavía [...].”

—H. P. LOVECRAFT, *La Llave de Plata*

“El tonal construye el mundo sólo en un sentido figurado. No puede crear ni cambiar nada, y sin embargo construye el mundo porque su función es juzgar, y evaluar, y atestiguar. Digo que el tonal construye al mundo porque atestigua y evalúa al mundo de acuerdo con las reglas del tonal. En una manera extrañísima, el tonal es un creador que no crea nada. O sea que, el tonal inventa las reglas por medio de las cuales capta el mundo. Así que, en un sentido figurado, el tonal construye el mundo.”

—DON JUAN, en *Relatos de Poder*, de Carlos Castaneda

## 3.1. Diseño experimental



**Fig. 3-1:** Esquema de trabajo para el estudio teórico de la interacción del amoníaco con los compuestos de guanina-Al.

El estudio teórico de la interacción de los tautómeros de los compuestos de guanina-aluminio y amoníaco se llevó a cabo utilizando el conjunto de programas especializados *Gaussian98*<sup>[1, 2]</sup>, con funcionales de la densidad: el funcional de Becke (1988) para el intercambio y el funcional de Perdew (1986) para la correlación,<sup>[3]</sup> con una base de buena calidad,  $6-311+G(2d,p)$ , siguiendo el esquema (v. fig. 3-1) delineado a continuación:

1. Partiendo de las geometrías de las moléculas de tautómeros de guanina-aluminio más estables, reportadas por Pedersen y colaboradores (2003)<sup>[4]</sup> y A. Moussatova (2003),<sup>[4]</sup> se efectuó la optimización completa de geometría —sin restricciones— enlazando la molécula de amoníaco en varias posiciones iniciales<sup>1</sup>. La geometría de estructuras optimizadas es la base para análisis posteriores.

<sup>1</sup>En la figura 3-2, se ilustra la relación entre las estructuras optimizadas por Moussatova (2003), op. cit. —que fueron proporcionados, generosamente, por la autora— y aquellos isómeros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> que se derivaron de ellas.

2. Una vez obtenidas las geometrías optimizadas de los compuestos neutros, se realizaron los cálculos para los cationes *vertical*<sup>2</sup> y optimizado.

a) Se calcularon las energías en un *single point* (punto fijo) de los cationes verticales correspondientes y con ello, las energías de ionización respectivas. La energía de ionización vertical ( $E_{Iv}$ ) se define como

$$E_{Iv} = E_{catV} - E_{neutro}$$

la diferencia entre la energía del catión vertical y la energía de la especie neutra.

b) Se optimizaron los cationes, obtenidos en el inciso anterior, para el cálculo de la energía de ionización adiabática ( $E_{Iad}$ ), definida como la diferencia

$$E_{Iad} = E_{catOpt} - E_{neutro}$$

entre la energía del catión optimizado y aquella de la especie neutra.

3. Se calcularon, adicionalmente, las frecuencias armónicas de vibración de cada compuesto (neutros y cationes optimizados).

---

<sup>2</sup>Se llama *catión vertical* al compuesto que se obtiene de la especie neutra, de la que se remueve un electrón, manteniendo intacta su geometría, la cual se ha optimizado previamente.

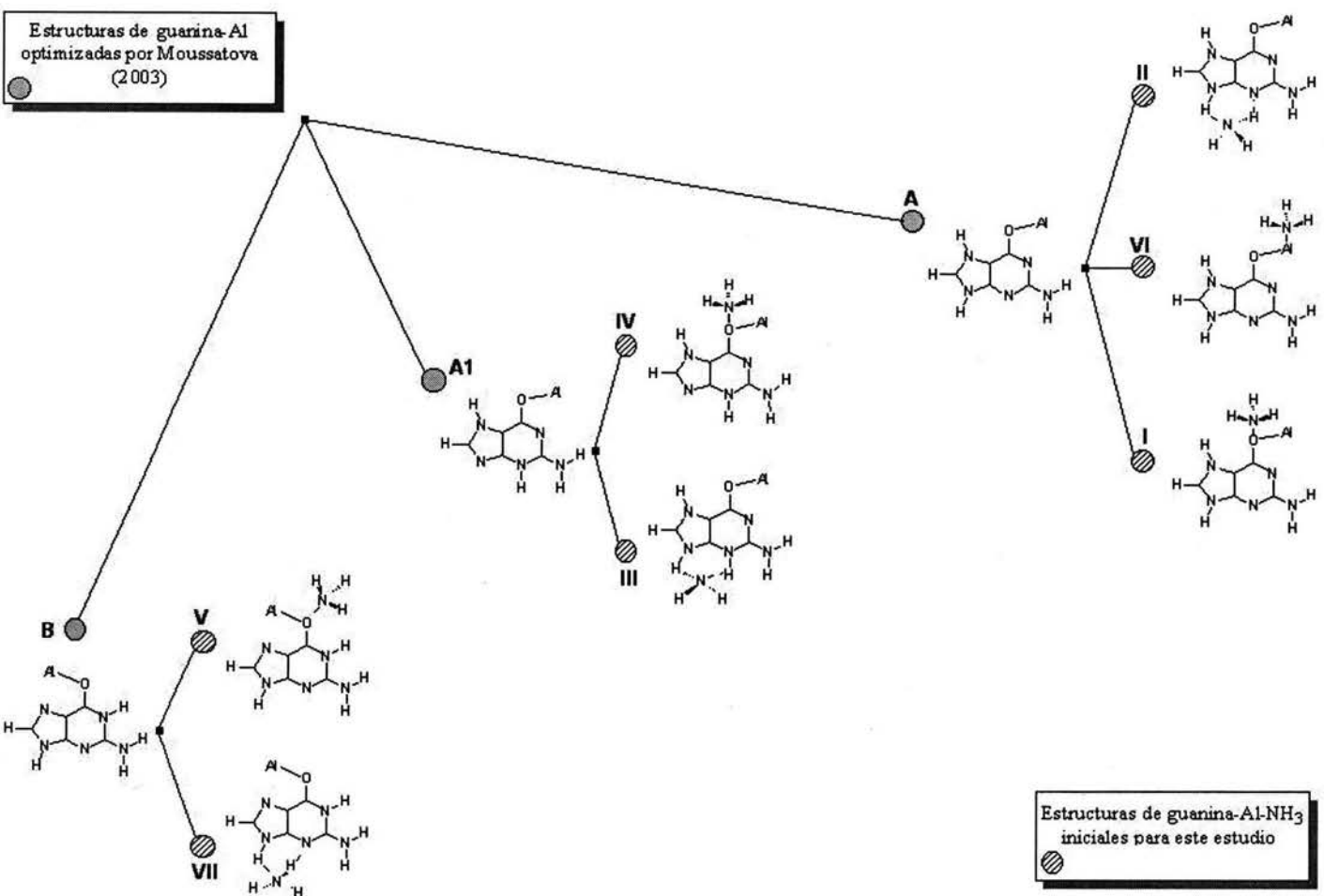


Fig. 3-2: Relación de estructuras derivadas de los compuestos de guanina-Al de Moussatova (2003)<sup>[4]</sup> que se calcularon con Gaussian98.

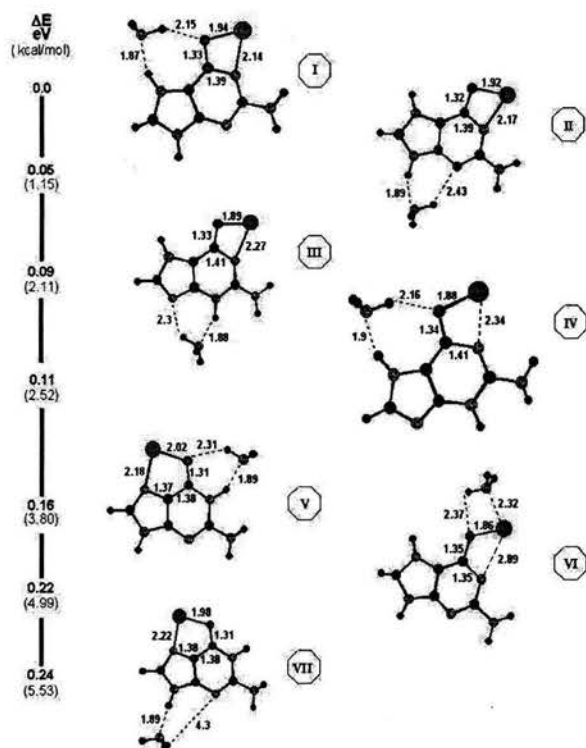
## 3.2. Estabilidad de los compuestos guanina-Al-NH<sub>3</sub>

### Compuestos neutros

Los compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> más estables se ubicaron como sigue:



con la menor diferencia (1.15 kcal/mol) entre los compuestos I y II, y la máxima (5.53 kcal/mol) entre I y VII.



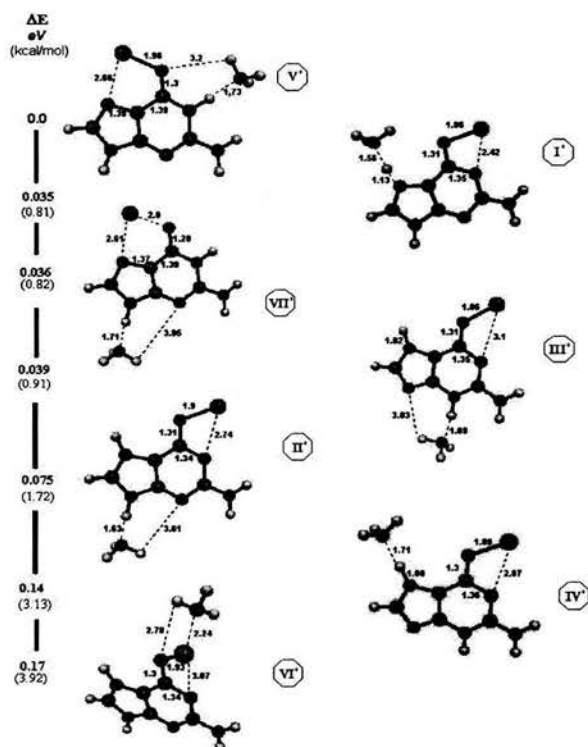
**Fig. 3-3:**  $\Delta E$  entre compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> (una figura de mayor escala puede verse en el apéndice A, pág. 67).

Tras un examen preliminar de la figura (3-3) puede adelantarse que el amoníaco no parece formar enlaces covalentes con los compuestos de guanina-Al en ninguno de los compuestos. Por otra parte, las diferencias de energía entre éstos están por debajo del intervalo de la incertidumbre del método, 5 – 10 kcal/mol, lo cual significa que de existir, lo cual se verá en detalle más adelante, serían energéticamente indistinguibles.<sup>[1]</sup>

Esta condición, en consecuencia, nos lleva a concluir que la aproximación del NH<sub>3</sub> por distintos puntos de la molécula de guanina-Al no es importante para la estabilización significativa de alguno de estos tautómeros.

### Compuestos catiónicos

Un cambio notorio entre los cationes optimizados de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> respecto a los neutros, es la alteración del orden en la escala de estabilidad, estableciéndose un ordenamiento alterno



**Fig. 3-4:**  $\Delta E$  entre cationes optimizados de guanina-Al-NH<sub>3</sub>

(una figura de mayor escala puede verse en el apéndice A, pág. 68).

La máxima diferencia de energía es de 3.92 kcal/mol entre V' y VI', como puede verse en la figura (3-4). Las diferencias de energía están abajo de la incertidumbre del método, haciendo —como en el caso de los neutros— que entre los cationes tampoco pueda distinguirse ninguna estructura como la más estable (y por ello, preferida) sobre las otras posibles.

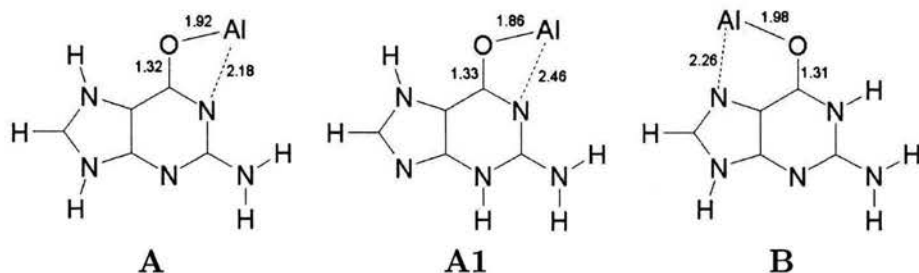
### 3.3. Geometría optimizada de compuestos neutros

Los compuestos de guanina-Al (v. fig. 3-5) de los cuales se derivan los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> fueron optimizados por Moussatova (2003)<sup>[4]</sup> al mismo nivel de teoría y con la misma base que se utilizaron

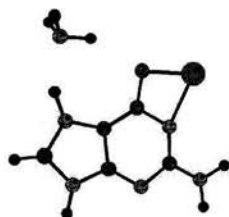


en nuestro trabajo. La relación jerárquica con los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> se establece en el esquema de la figura (3-2).

En el cuadro (3-1) se reportan algunas distancias de enlace de los compuestos optimizados (en Å, para neutros y cationes), la energía de ionización (en eV) y las cargas atómicas (en *u. e.*).



**Fig. 3-5: Compuestos de guanina-Al** de Moussatova (2003)<sup>[4]</sup>, precursores de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> estudiados en el presente trabajo.



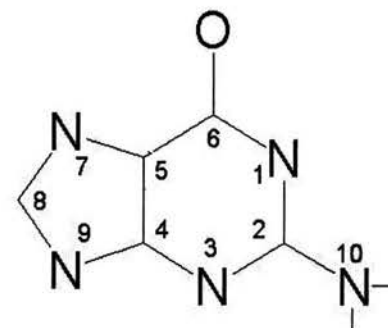
En el compuesto más estable con amoníaco, el NH<sub>3</sub> se orienta hacia el anillo de cinco miembros, estableciéndose una distancia de 1.87 Å, entre el nitrógeno del amoníaco y el hidrógeno unido a N7 de la guanina.

En el cuadro 3-1 se observa que la longitud del enlace O-Al es la segunda más larga en la molécula, la mayor distancia es la N1-Al (2.14 Å). Las dos últimas difieren poco (0.02-0.04 Å) de las longitudes correspondientes en el compuesto A de guanina-Al del que partimos.

En el segundo compuesto más estable, el NH<sub>3</sub> se orienta hacia la parte inferior del anillo de cinco miembros. El nitrógeno del amoníaco queda a 1.89 Å del H unido a N9. La longitud N1-Al exhibe poca diferencia con y sin NH<sub>3</sub> mostrando la primera un acortamiento de 0.01 Å respecto a la segunda.

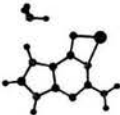
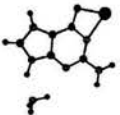
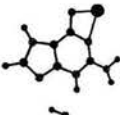
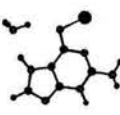
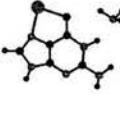
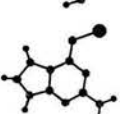
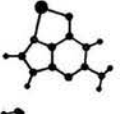


La molécula de guanina-Al-NH<sub>3</sub> es esencialmente plana. Sin embargo, en el anillo de 5 miembros hay una ligera distorsión y el hidrógeno unido a N7 se proyecta hacia adelante del plano (con -151° para el ángulo diedro H-C8-N7-C5), mientras que el hidrógeno en C8 se dirige hacia atrás del plano (el ángulo H-N7-C5-C8 tiene 149°).



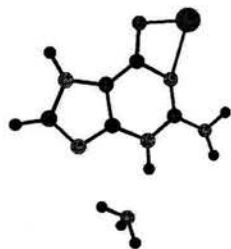
Molécula de guanina con numeración de referencia.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Compuesto	$E_{Iv}$	$E_{Iad}$	Cargas			Distancias de enlace <sup>a</sup>			
			neutro	catV	catOpt	neutro	catOpt		
I 	5.1	4.3	Al	0.19	0.38	0.41	Al-O	1.94	1.96
			O	-0.6	-0.54	-0.54	O-C6	1.33	1.31
			C6	0.4	0.5	0.49	C6-N1	1.39	1.35
			N1	-0.4	-0.4	-0.43	N1-Al	2.14	2.42
II 	5.2	4.3	Al	0.21	0.38	0.5	Al-O	1.92	1.9
			O	-0.6	-0.48	-0.55	O-C6	1.32	1.31
			C6	0.43	0.5	0.51	C6-N1	1.39	1.34
			N1	-0.43	-0.39	-0.44	N1-Al	2.17	2.74
III 	4.7	4.3	Al	0.15	0.41	0.57	Al-O	1.89	1.9
			O	-0.6	-0.47	-0.59	O-C6	1.33	1.31
			C6	0.44	0.52	0.55	C6-N1	1.41	1.35
			N1	-0.43	-0.39	-0.48	N1-Al	2.27	3.1
IV 	4.7	4.3	Al	0.17	0.42	0.52	Al-O	1.88	1.89
			O	-0.61	-0.6	-0.55	O-C6	1.34	1.30
			C6	0.44	0.53	0.53	C6-N1	1.41	1.36
			N1	-0.42	-0.39	-0.47	N1-Al	2.34	2.87
V 	4.5	4.1	Al	0.07	0.38	0.47	Al-O	2.02	1.96
			O	-0.5	-0.5	-0.54	O-C6	1.31	1.29
			C6	0.42	0.5	0.51	C6-C5	1.38	1.39
			C5	0.13	0.13	0.03	C5-N7	1.37	1.39
VI 	5.2	4.3	Al	0.18	0.29	0.35	Al-O	1.86	1.93
			O	-0.6	-0.62	-0.52	O-C6	1.35	1.3
			C6	0.51	0.53	0.42	C6-N1	1.35	1.34
			N1	-0.45	-0.37	-0.45	N1-Al	2.89	3.07
VII 	4.5	4.1	Al	0.09	0.39	0.46	Al-O	1.98	2.0
			O	-0.53	-0.44	-0.49	O-C6	1.31	1.28
			C6	0.43	0.47	0.53	C6-C5	1.38	1.40
			C5	0.13	0.13	0.06	C5-N7	1.38	1.37
			N7	-0.35	-0.29	-0.33	N7-Al	2.22	2.61

**Cuadro 3-1: Compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> neutros y cationes.** Energías de ionización verticales ( $E_{Iv}$ ) y adiabáticas ( $E_{Iad}$ ) en eV, cargas atómicas en *u. e.*, distancias de enlace en Å. catV: catión vertical, catOpt: catión optimizado. <sup>a</sup>A fin de comparar distancias, véanse en la pág. 43 (fig. 3-5) los tautómeros de guanina-Al de Moussatova (2003).

En todas las moléculas, el nitrógeno del grupo amino unido a C2 (N10) y sus hidrógenos, sobresalen del plano general de la molécula, orientándose al contrario: si el átomo N10 sobresale hacia adelante, los hidrógenos ligados a éste se dirigen hacia atrás del plano y viceversa, adquiriendo una estructura piramidal.

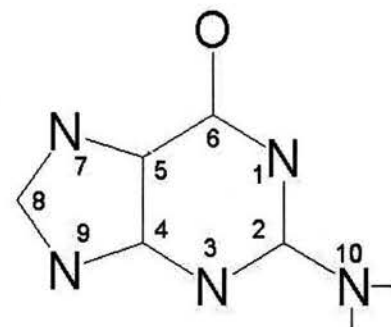


En el compuesto **III** (tercero en orden de estabilidad), la distancia O-Al se acorta 0.03 Å con respecto al compuesto **A1** guanina-Al del que se deriva; mientras que la distancia N1-Al se acorta 0.19 Å. La molécula es prácticamente plana, el hidrógeno en N3 se proyecta ligeramente hacia atrás (el ángulo diedro H-N3-C4-N9 tiene tan solo 5.9°, mientras que la molécula de NH<sub>3</sub> se orientó hacia el H en N3, a una distancia de 1.88 Å.

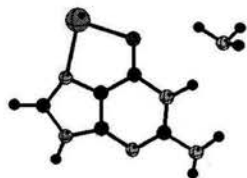
En el compuesto **IV**, en que el amoníaco se colocó inicialmente más cercano al átomo O, terminó orientándose hacia el H ligado a N7, a una distancia de 1.9 Å. La distancia O-Al se alarga más o menos en la misma proporción que en el compuesto **III**, y se establece en 1.88 Å.



La distancia N1-Al se acorta menos (0.12 Å) en relación con el compuesto **A1** de guanina-Al. El compuesto **IV** es una molécula más o menos plana a excepción del hidrógeno unido a N3, que se proyecta hacia adelante del plano general que contiene al resto de los átomos. Los ángulos diedros que se eligieron para dar cuenta de este hecho son el H-N3-C2-N10 con 19.8° y el H-N3-C4-N9 de -22.9°. En este compuesto, el átomo N10 del grupo amino sobresale del plano, mientras sus hidrógenos se orientan en sentido contrario.



Molécula de guanina con numeración de referencia.

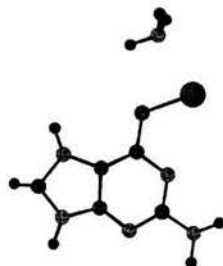


En **V** el NH<sub>3</sub> se orienta hacia la parte superior del anillo de seis miembros, cerca de N1. El nitrógeno del amoníaco queda a 1.89 Å del H unido a N1. La distancia O-Al aparece 0.04 Å más larga que la distancia respectiva en el compuesto **B** del que se deriva.

El acortamiento de la distancia N7-Al es de 0.08 Å respecto a **B**. En este compuesto, el H en N1 se proyecta ligeramente hacia adelante, lo cual se refleja en los ángulos diedros H-N1-C6-O de 3.6° y el H-N1-C2-N10 con -0.9°, por lo cual es virtualmente plana.

En el compuesto **VI**, el  $\text{NH}_3$  se orienta hacia el átomo de aluminio, quedando a 2.32 Å del Al.

La distancia N1-Al de 2.89 Å en **VI**, es la más larga entre los compuestos de guanina-Al- $\text{NH}_3$ . Respecto al compuesto **A** del que se deriva, dicha longitud se ha alargado considerablemente (0.71 Å).



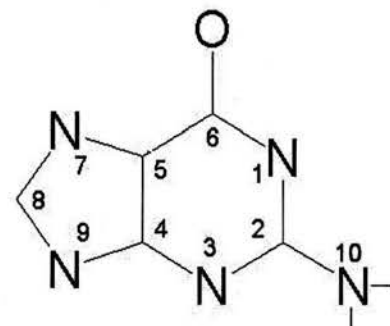
También la distancia C6-O se ha alargado, aunque en menor proporción (0.03 Å) con respecto a **A**. La distancia O-Al se redujo en 0.06 Å. En esta molécula, los anillos de 5 y 6 miembros permanecen aproximadamente coplanares, sin embargo los hidrógenos se proyectan, notoriamente, fuera del plano principal de los anillos. Los hidrógenos unidos a N7 ( $\text{H-N7-C5-C4}=153^\circ$ ) y a N9 ( $\text{H-N9-C4-C5}=-171^\circ$ ) se orientan hacia adelante, mientras que el H en C8 ( $\text{H-C8-N7-C5}=-146^\circ$ ) se orienta hacia atrás del plano. Este compuesto no muestra puentes de hidrógeno, lo que se refleja en la energía de disociación del  $\text{NH}_3$  (v. cuadro 3-2), como se verá más adelante.



El compuesto **VII** es bastante plano, salvo por el H unido a N1 ( $\text{H-N1-C6-O}=23^\circ$ ). **VII** tiene como precursor al compuesto **B** de guanina-Al. En relación a **B**, sólo la distancia O-Al cambia ligeramente, acortándose en 0.04 Å. En este compuesto, el amoníaco se orienta hacia el átomo de hidrógeno unido a N9, quedando el átomo de nitrógeno del  $\text{NH}_3$  a una distancia de 1.89 Å.

### El amoníaco no se enlaza covalentemente a los compuestos de guanina-Al

Tras examinar las estructuras optimizadas de los compuestos de guanina-Al- $\text{NH}_3$  (v. fig. 3-3), el amoníaco parece no enlazarse covalentemente en ninguna de las posiciones consideradas inicialmente, como se confirma más adelante con el análisis de orbitales moleculares. No obstante, la molécula de amoníaco se orienta finalmente hacia el hidrógeno más cercano, ligado a un átomo de nitrógeno: N7 en los compuestos **I** y **IV**, N9 en **II** y **VII**, N1 en **V** y N3 en **III**. En todos los casos permanece a una distancia media de 1.88 Å —longitud apropiada para un puente de hidrógeno— a excepción del compuesto **VI**, donde el aluminio enlazado inicialmente al oxígeno, terminó orientándose hacia el átomo de aluminio, alargando la distancia N1-Al (v. cuadro 3-1).



Molécula de guanina con numeración de referencia.

### Los compuestos guanina-Al-NH<sub>3</sub> son moléculas planas

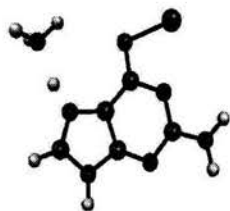
Los anillos de guanina, los átomos de oxígeno y aluminio, los nitrógenos del grupo amino (unido a C2) y del amoníaco, se encuentran, usualmente, en un mismo plano. Los hidrógenos unidos al grupo amino, en general, se proyectan fuera del plano; de igual forma se hallan los hidrógenos del NH<sub>3</sub>. Para confirmar ésta observación sobre el NH<sub>3</sub>, se examinarán (v. sección 3.8) en detalle los orbitales moleculares de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub>.

### 3.4. Geometrías de equilibrio de cationes

La remoción de un electrón de una especie *N*-electrónica representa una pérdida de contribuciones a la energía total debidas al movimiento del electrón ausente (e. cinética), así como a un número de términos de interacciones coulómbicas y de intercambio que aquel mantenía con los (*N* - 1) electrones restantes. Al disminuir el número de electrones, en tanto el número de núcleos cargados positivamente permanece constante, se determina una función de energía que al someterse al proceso de optimización resulta en una nueva geometría de equilibrio.

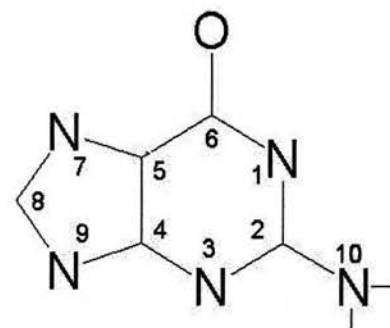
A continuación, se revisan los cambios más notorios ocurridos tras la optimización de los compuestos catiónicos.

La primera observación es el aplanamiento de la estructura. Estas moléculas son completamente planas, salvo por dos hidrógenos del NH<sub>3</sub> que se proyectan hacia adelante y hacia atrás, respectivamente, del plano de los anillos. Incluso el grupo amino unido a C2 ha perdido su estructura piramidal.



Hay un alargamiento pronunciado de la longitud N1-Al en (0.28 Å) en el catión **I'** respecto al compuesto neutro correspondiente. Las distancias O-Al , O-C6 y C6-N1 varían ligeramente ( $\pm 0.03$  Å), mientras que la distancia del átomo de N del amoníaco al H ligado a N7 se acorta en 0.33 Å. La distancia H-N7 es un poco más larga por 0.13 Å.

En el compuesto **II'** la distancia del nitrógeno de NH<sub>3</sub> al hidrógeno ligado a N9 se acortó en 0.26 Å. La distancia que más cambió es N1-Al que se alargó 0.57 Å. El ángulo Al-O-C6, por otra parte, se abrió 15°.

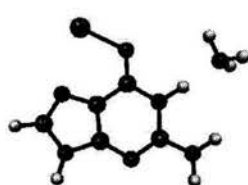
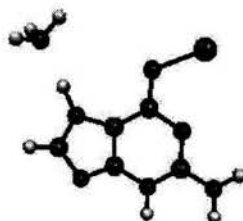


Molécula de guanina con numeración de referencia.



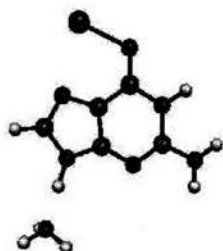
Para **III'** la distancia N1-Al se alarga 0.83 Å, en tanto que el ángulo Al-O-C6 se abre 25.6°. La distancia del nitrógeno de NH<sub>3</sub> al H en N7 se acortó en 0.19 Å.

La distancia N1-Al para el compuesto **IV'** representa un alargamiento de 0.53 Å. La distancia del átomo de nitrógeno del amoníaco al H en N7 es más corta en 0.19 Å.

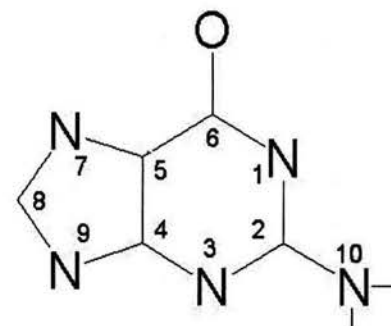


En el compuesto **V'**, la distancia O-Al se acorta ligeramente (0.06 Å). La distancia del nitrógeno amoniacal al átomo de hidrógeno en N1 también se acorta, perdiendo 0.16 Å. La distancia N7-Al es más larga en 0.48 Å.

En el catión **VI'**, el NH<sub>3</sub> queda fuera del plano de los anillos (el ángulo diedro N-Al-O-C6 es igual a 132.6°), igual que el átomo de aluminio (Al-O-C6-N1 es de -29.6°). La distancia N7-Al es 0.18 Å más larga. La distancia entre el nitrógeno amoniacal y el átomo de aluminio, tan solo es 0.08 Å más corta.



En **VII'** la distancia N7-Al también se alarga, en 0.39 Å, mientras que el ángulo Al-O-C6 se abre menos que en los otros cationes (5.1°). Las distancias Al-O, O-C6, C6-C5 y C5-N7 varían ligeramente ( $\pm 0.03$  Å).



Molécula de guanina con numeración de referencia.

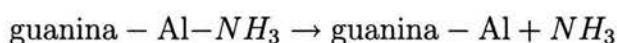
### La geometría de los cationes ha sufrido una relajación notoria respecto a los compuestos neutros

En general, los cationes presentan distancias más grandes con respecto a los compuestos neutros correspondientes, pero la distancia entre el nitrógeno amoniacal y el hidrógeno de la molécula con el que forma el puente de hidrógeno, se acorta. Por otra parte, las estructuras se aplanan cuando se remueve un electrón.



### 3.5. Disociación de compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub>

La interacción con el amoníaco no estabiliza lo suficiente a los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> para distinguirlos entre sí, pero queda preguntarse si ocurre alguna diferencia significativa por la introducción del NH<sub>3</sub> al sistema guanina-Al, que valga la pena investigar. En este punto, observemos la energía requerida para disociar el compuesto guanina-Al-NH<sub>3</sub>. La reacción de disociación de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> rinde como productos el compuesto de guanina-Al y una molécula de amoníaco



El signo positivo de la diferencia de energía entre los productos de la disociación y el compuesto de guanina-Al-NH<sub>3</sub>,

$$\Delta E_d = [E_{\text{guanina-Al}} + E_{\text{NH}_3}] - [E_{\text{guanina-Al-NH}_3}]$$

indica que el compuesto con amoníaco es más estable en  $\Delta E_d$  kilocalorías por mol.

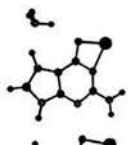
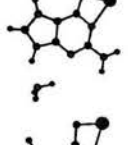
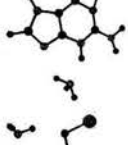
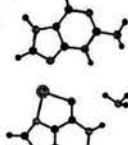
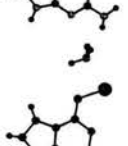
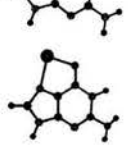
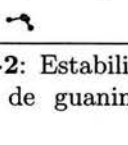
La energía del NH<sub>3</sub> se calculó al mismo nivel de teoría y con la misma base usada para los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> en *Gaussian98*, de igual manera fueron calculadas<sup>3</sup> las energías de los compuestos de guanina-Al.

#### La estabilización por NH<sub>3</sub> sugiere la formación de puentes de hidrógeno con los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub>

Las energías de disociación (v. cuadro 3-2) para los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub>, son del orden de  $9.5 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , excepto para el compuesto **VI**, para el cual es de  $4.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , esto es, la mitad de la estabilización producida en los demás compuestos. En **VI** no se forman puentes de hidrógeno entre el amoníaco y el compuesto de guanina-Al, ya que la interacción ocurre entre el nitrógeno amoniacal y los átomos de oxígeno y aluminio. Esto explica el bajo valor de la energía de disociación, ya que se requiere menor energía para disociar el NH<sub>3</sub> en **VI** debido a la ausencia de puentes de hidrógeno

Es claro que la interacción con NH<sub>3</sub> estabiliza a los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub>, respecto a los compuestos guanina-Al. Sin embargo, falta elucidar la naturaleza de esta interacción y para ello continuamos con el análisis de resultados.

<sup>3</sup>Por A. Moussatova<sup>[4]</sup>, que nos facilitó los valores requeridos.

Etiqueta	Molécula	$\Delta E_d$ kcal/mol
I		9.9
II		8.7
III		10.2
IV		9.8
V		10.2
VI		4.9
VII		8.5

**Cuadro 3-2:** Estabilización de compuestos de guanina-Al con NH<sub>3</sub>.



### Error de superposición de conjuntos de bases

La magnitud del error de superposición de conjuntos de bases (ESCB) en el cálculo de la energía de disociación del compuesto **I** de guanina-Al-NH<sub>3</sub> es de 0.5848 kcal · mol<sup>-1</sup>, éste se obtuvo mediante el método conocido como *counterpoise correction* de Boys-Bernardi<sup>[5]</sup> implementado en *Gaussian98*. El ESCB es sensible a la calidad de la base; con bases mínimas puede llegar hasta el 10 % de la energía no corregida, mientras que tiende a cero con el empleo de bases de gran tamaño<sup>[6, 7]</sup>. El porcentaje de error en la energía de disociación de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> debido a la superposición de bases (5.91 %) no afecta de manera importante el curso de la discusión en este trabajo. Otros estudios de compuestos que interactúan débilmente, mediante puentes de hidrógeno, en la literatura indican que la combinación de TFD y conjuntos de bases de gran tamaño conducen a valores de ESCB pequeños,<sup>[6, 8, 9]</sup> de menor talla que con otros niveles de teoría<sup>[10]</sup>, dando una buena correlación con los experimentos.<sup>[11]</sup>

## 3.6. Energías de ionización

La pérdida de energía de una especie *N*-electrónica, tras la remoción de un electrón en fase gas,



es igual a la diferencia de energía entre las especies *N*-1 y *N*-electrónica.

$$\Delta E = E_{A_{N-1}} - E_{A_N}$$

Dicha diferencia es la *energía de ionización*<sup>4</sup>

$$E_I = \Delta E$$

La *primera energía de ionización* corresponde a la diferencia energética entre la especie neutra y su catión (obtenido mediante la remoción del primer electrón). La determinación experimental de ésta proporciona un excelente puente entre la teoría y el experimento.

### 3.6.1. Energías de ionización verticales

La geometría del catión vertical corresponde a la estructura optimizada del compuesto neutro. Así, la energía de ionización vertical (E<sub>Iv</sub>) es igual a la diferencia entre las energías del catión vertical (sin optimizar) y la del compuesto neutro

$$E_{Iv} = E_{A^+} - E_{A^0}$$

<sup>4</sup>Llamada, también, potencial de ionización.

La ionización en fase gas es un proceso muy rápido, por lo que se considera que la estructura molecular no alcanza a reacomodarse, conservando la geometría de equilibrio original del neutro mientras se produce la señal en el espectro de fotoionización.

Recordemos que Pedersen y col. (2003)<sup>[4]</sup>, encuentran dos señales en el espectro de fotoionización experimental, que corresponden a dos valores para la energía de ionización (5.6 y 4.64 eV). Esto significa que hay al menos dos isómeros estables. En el trabajo previo de Moussatova (2003) se encontraron y reportaron estos isómeros, con sus respectivos tautómeros estables, de lo que se infiere la existencia de varios tautómeros cuyas energías de ionización estarían alrededor de 4.64 eV.

Las energías de ionización verticales calculadas para los compuestos con amoníaco (v. cuadro 3-1) arrojan dos valores significativos:  $5.15 \pm 0.05$  y  $4.6 \pm 0.1$  eV. El amoníaco, de alguna manera que se explica más adelante, favorece la presencia de los isómeros que tienen esta última energía de ionización.

### 3.6.2. Energías de ionización adiabáticas

Al optimizar los cationes verticales, se permite que la estructura del sistema molecular sufra un reacomodo (y adquiera una nueva configuración de equilibrio) tras la remoción del electrón. La diferencia de energía

$$E_{\text{Iad}} = E_{\text{catOpt}} - E_{\text{neutroOpt}}$$

es lo que se conoce como *energía de ionización adiabática*,  $E_{\text{Iad}}$ .

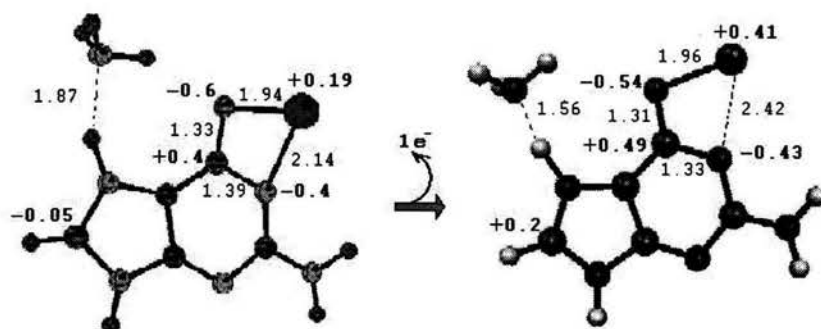
El propósito del cálculo es comparar las energías de ionización con los valores experimentales en busca de la mejor concordancia. Los resultados obtenidos (v. cuadro 3-1) arrojan valores semejantes de  $E_{\text{Iad}}$ , que se ubican en  $4.24 \pm 0.1$  eV aproximadamente, todas menores a 4.64 eV que es el valor límite hallado en el trabajo experimental de Pedersen y col. (2003).<sup>[4]</sup> Son los valores de  $E_{\text{Iv}}$  los que mejor explican los resultados experimentales; sin embargo, la diferencia entre  $E_{\text{Iv}}$  y  $E_{\text{Iad}}$  es menor a 1 eV.

En un trabajo previo con los compuestos de guanina-Al sin amoníaco, Moussatova (2003)<sup>[4]</sup> encontró, para los compuestos neutros más estables, que la diferencia de energía entre los extremos de la escala de estabilidad se ubicó en 9.3 kcal/mol, mientras que para los cationes correspondientes quedó en 8.3 kcal/mol. También observó una alteración en el orden de estabilidad entre los cationes, respecto al orden de los compuestos neutros. Sin embargo, entre las energías de ionización adiabática y vertical hay una diferencia mayor. Esto se puede explicar con el análisis de cargas, como se puede ver en la siguiente sección.

Moussatova explica, además, los cambios en la configuración espacial de los compuestos (de neutros a cationes) como el resultado de un equi-

librio de fuerzas electrostáticas, entre los primeros y segundos vecinos del átomo metálico. Como veremos a continuación con el análisis de cargas, el relajamiento de la estructura del catión optimizado también obedece a interacciones electrostáticas.

### 3.7. Análisis de cargas

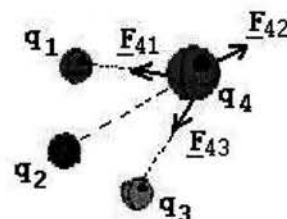


**Fig. 3-6: Comparación entre la especie neutra y el catión.** Para los compuestos I y I', se indican las cargas (unidades electrostáticas) y las distancias (Å). Los cambios en la configuración se explican por los cambios en la distribución de la carga inducidos por la remoción de un electrón proveniente de la guanina.

Los electrones de un átomo particular dejan de *pertenecerle* cuando éste pasa a formar parte de un sistema molecular. En este momento, los electrones de cada átomo forman una colectividad, con una estructura totalmente nueva. El concepto de carga atómica se vuelve vago, pues no hay cargas formales sobre los átomos. La carga eléctrica atómica puede considerarse como un efecto de la distribución de la densidad electrónica. Aunque el esquema de asignación de cargas es bastante arbitrario (v. sección 2.6), el análisis cualitativo ofrece suficiente información, útil para contrastar con el comportamiento químico.<sup>[12, 13, 14]</sup>

En este sentido, la distribución de cargas electrostáticas es una función de las coordenadas (determinadas por la geometría del sistema) que a su vez determinan la densidad electrónica. Al remover un electrón del sistema, se obliga a la geometría del mismo a modificarse en respuesta al cambio en la densidad electrónica, lo cual a su vez produce una nueva distribución de cargas.

Tomemos como ejemplo el compuesto neutro más estable, I, y su catión optimizado, I'; consideremos luego las fuerzas electrostáticas relativas entre los átomos N1, C5, C6, O y Al, con objeto de comparar las fuerzas de los enlaces entre ellos. En la figura (3-6) aparecen las cargas de Mulliken. En efecto, los signos de las cargas parciales corresponden a lo esperado de acuerdo con las diferentes electronegatividades.



**Fig. 3-7: La fuerza neta sobre la carga puntual  $q_4$ , está dada por la suma vectorial**

$$F_4 = \sum_{k=1}^3 F_{4k}$$

Los cambios observados en la geometría de los cationes, como el relajamiento de la distancia entre el átomo de aluminio y el nitrógeno más cercano (en el anillo de seis miembros, N1, en los compuestos **I'**, **II'**, **III'**, **IV'** y **VI'**; mientras que para **V'** y **VII'**, el nitrógeno más cercano está en el anillo de cinco miembros, N7), junto a la nueva distribución de cargas, es el resultado del nuevo equilibrio debido al cambio en la densidad electrónica. Calculando las fuerzas relativas (respecto a la fuerza neta) sobre el átomo metálico (v. fig. 3-7) causadas por los primeros y segundos vecinos, encontramos las relaciones descritas a continuación (v. cuadro 3-3)

1. En el compuesto neutro, la fuerza de atracción O-Al, es 43.8% mayor respecto a la fuerza, también atractiva, N1-Al. La distancia O-Al (1.94 Å) es más corta (enlace más fuerte) que la de N1-Al (2.14 Å).
2. La relación de fuerzas descrita anteriormente, también se verifica en el catión; así mismo, la longitud O-Al (1.96 Å) es menor que la de N1-Al (2.42 Å). Aunque en este caso, la fuerza O-Al sólo está 16.3% por arriba de la fuerza N1-Al, la repulsión C6-Al es considerablemente mayor.
3. Por otra parte, la fuerza de repulsión C6-Al que en el compuesto neutro es mucho más débil que en el catión, justifica que la distancia N1-Al sea más corta en el primero.
4. Al pasar del compuesto neutro al catión, el carbono C6 pierde carga y el nitrógeno N1 la gana, incrementando ambos el valor absoluto de sus cargas. Adicionalmente, hay una ligera reducción de la distancia C6-N1 (1.39 Å en **I**, a 1.33 Å en **I'**), pues el enlace se fortalece.
5. De manera similar, la distancia C6-O se acorta un poco (1.33 Å en **I** y 1.31 Å en **I'**), pues aunque C6 pierde carga, lo mismo que el átomo de oxígeno, el producto de cargas es ligeramente mayor en el catión.

### Los enlaces fuertes poseen longitudes cortas

En conclusión, si en el catión **I'** se fortalecen los enlaces C6-N1, C6-O y O-Al, se acortan sus longitudes. Esta tensión explica el alargamiento de la distancia Al-N1. En los demás cationes pasa lo mismo, salvo en el compuesto **VI'**, donde el átomo de Al sale del plano de los anillos de la guanina, para disipar la tensión (v. fig. 3-8).

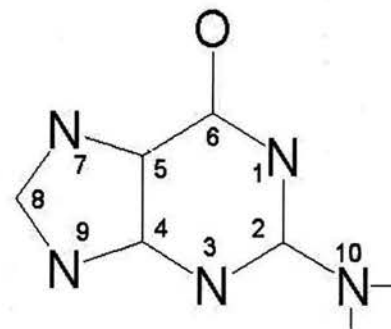
longitud afectada	$F_{4k}/F_4 \times 100$		tipo
	neutro	catión	
O-AL	36.1	75.4	a
C6-AL	1.0	40.9	r
N1-AL	20.3	63.1	a

a=atractiva, r=repulsiva.

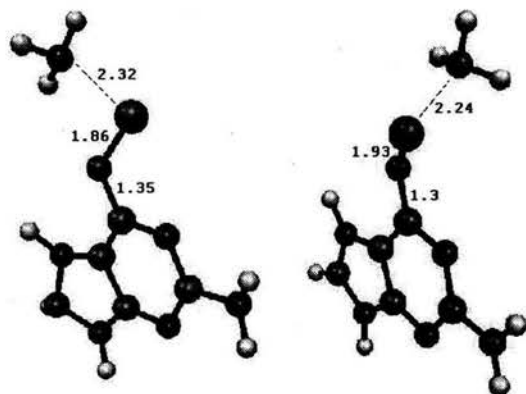
**Cuadro 3-3: Fuerzas coulombicas sobre Al** en el compuesto de guanina-Al-NH<sub>3</sub> neutro y su catión optimizado.

$F_{4k}$ , la fuerza en  $q_4$  debido a la  $k$ -ésima carga puntual,  $q_k$ , está dada por la expresión

$$F_{4k} = K' \frac{q_4 q_k}{|r_4 - r_k|^2} \frac{r_4 - r_k}{|r_4 - r_k|}$$



Molécula de guanina con numeración de referencia.



**Fig. 3-8:** Comparación entre neutro y catión. Para los compuestos VI y VI'. La distorsión en la configuración se explica por los cambios en la distribución de la carga, inducidos por la remoción de un electrón, proveniente de la guanina.

### La molécula de $\text{NH}_3$ amortigua la relajación de las estructuras de guanina-Al- $\text{NH}_3$

La mayor diferencia entre las energías de ionización adiabática y vertical calculadas por Moussatova (2003)<sup>[4]</sup> se relaciona con el cambio estructural más acentuado que sufren los compuestos de guanina-Al respecto a los de guanina-Al- $\text{NH}_3$ . Al parecer, con  $\text{NH}_3$ , la relajación en el catión es menor, infiriéndose de ello un efecto amortiguador de la molécula de amoníaco.

## 3.8. Orbitales moleculares

Otro interés de nuestro análisis es averiguar qué parte de la molécula cede el electrón de la primera ionización, puesto que el conjunto de electrones formado por las contribuciones individuales de las moléculas de guanina, amoníaco y el átomo de aluminio, constituye una nueva estructura electrónica distribuida en toda la molécula del nuevo compuesto guanina-Al- $\text{NH}_3$ .

El análisis de cargas se complementa con el examen de los orbitales moleculares. Un orbital es una función matemática *espacial*, es decir, que depende de las coordenadas espaciales (3 cartesianas) de los  $N$  electrones y los  $M$  núcleos que constituyen el sistema molecular.

Esta función pertenece al conjunto de las soluciones de la ecuación de Schrödinger (v. ec. 2.3). Dada la imposibilidad analítica de resolver dicha ecuación para sistemas de tamaño práctico, las soluciones requeridas se construyen *ab initio* a partir de un procedimiento de cálculo de campo autoconsistente (v. cap. 2), como una superposición lineal de orbitales centrados en los átomos individuales (orbitales atómicos).



La representación visual de estas funciones evaluadas en las coordenadas espaciales de la estructura optimizada, permite establecer relaciones cualitativas que pueden correlacionarse con el comportamiento químico observable del sistema.<sup>[15]</sup>

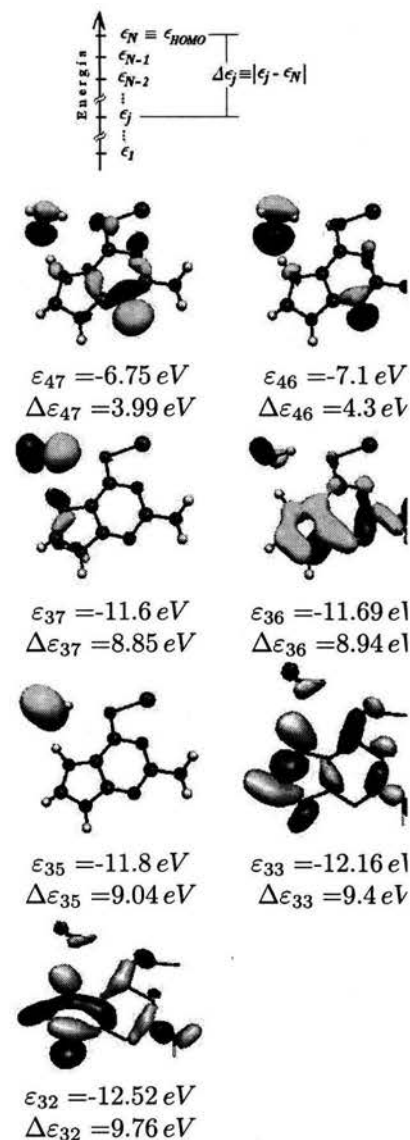
### 3.8.1. Análisis de orbitales

Un examen preliminar de los orbitales moleculares mostrados en las figuras (A-3) a (A-6) —v. apéndice A, págs. 69 a 72— permite comprobar:

- Las energías de los orbitales mostrados en las figuras (A-3) y (A-4) en el apéndice A, son semejantes entre sí; este hecho también concuerda con la pequeña diferencia en estabilidades ( $< 5 - 10$  kcal/mol).
- Los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> **I**, **II** y **VI**, se derivan del compuesto **A** de guanina-Al, mientras que **III** y **IV**, se derivan de **A1**. En estos compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> encontramos al átomo de aluminio en la misma posición relativa, y la forma de los orbitales (v. figuras A-3 y A-4) LUMO, HOMO, HOMO-1, HOMO-2 es prácticamente idéntica. Lo mismo ocurre entre **V** y **VII**, que se derivan del compuesto **B**.
- Los orbitales de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> derivados de **A** y **A1** no son muy diferentes de los orbitales de aquellos compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> derivados de **B**, salvo en el LUMO.
- Como en los compuestos neutros, las observaciones sobre las energías orbitales (y su relación con las diferencias en estabilidad de los compuestos) y la forma de los orbitales (v. figuras A-5 y A-6), son aplicables a los orbitales de los cationes optimizados.

Dada la semejanza de las energías orbitales ( $\epsilon_j$ ) y las pequeñas diferencias de energía total ( $\Delta E_T$ ) entre los compuestos neutros, éstos no podrían distinguirse entre sí en la mezcla gaseosa. Lo mismo puede decirse de los cationes. Entre ellos las diferencias energéticas son menores en varios órdenes de magnitud respecto de aquellas observadas entre los neutros.

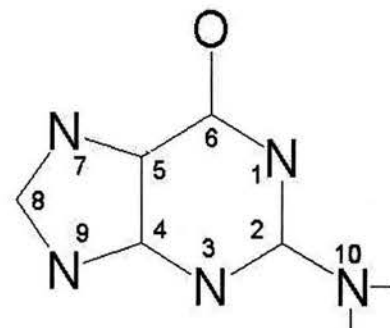
Para continuar el análisis de los orbitales moleculares, igual que antes, consideremos al compuesto **I**, por ser representativo y el más estable de los compuestos neutros. En las figuras (A-3) y (A-4) del apéndice A, se muestran los tres orbitales ocupados más altos en energía (HOMO-2, HOMO-1 y HOMO, en orden ascendente) y el más bajo desocupado (LUMO), con sus energías respectivas, así como los niveles de ocupación en forma esquemática.



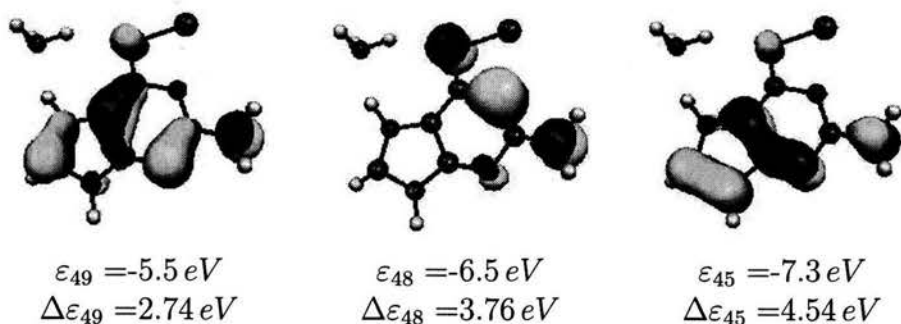
**Fig. 3-9: Orbitales del compuesto I con participación de NH<sub>3</sub>.** Los orbitales mostrados son más profundos que el HOMO, son muy internos y por ello poco asequibles. La diferencia  $\Delta\epsilon_j$  es la magnitud de la estabilización del j-ésimo OM respecto del HOMO.

Con el propósito de explicar el tipo de interacción entre el amoníaco y el compuesto guanina-Al, buscamos interacciones de orbitales del amoníaco con orbitales de guanina y/o de aluminio. Los orbitales con la contribución de NH<sub>3</sub> se hallan más profundos ( $\Delta\varepsilon_{32} = 9.76 \text{ eV}$  para el OM32, por ejemplo. Véase la figura 3-9) en energía respecto del último orbital ocupado, HOMO, el orbital centrado en el nitrógeno del NH<sub>3</sub>, se halla en oposición de fase con el orbital más cercano, centrado en el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno N7 de la molécula de la guanina; y no se enlaza covalentemente.

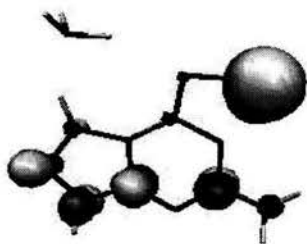
De manera semejante a la participación del NH<sub>3</sub> en los orbitales moleculares de los compuestos guanina-Al-NH<sub>3</sub>, el par electrónico libre del grupo amino unido a C2 se encuentra en orbitales energéticamente muy estables, poco accesibles a ataques electrofílicos (véase la figura 3-10). El voluminoso orbital tipo *p* que lo representa se localiza sobre el átomo N10, perpendicular al plano de los anillos y no tiene interacciones de enlace con el átomo adyacente, C2.



Molécula de guanina con numeración de referencia.

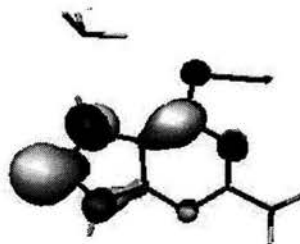


**Fig. 3-10:** Orbitales moleculares con participación del par libre (sobre N10) del grupo amino. Los orbitales mostrados son muy bajos en energía, respecto al HOMO; como en el caso del NH<sub>3</sub> son poco asequibles.



En el orbital desocupado más bajo en energía (LUMO) se aprecia una contribución importante de un orbital centrado en el átomo de aluminio. No obstante, siendo un orbital desocupado, ningún electrón puede provenir de éste en el espectro de fotoionización.

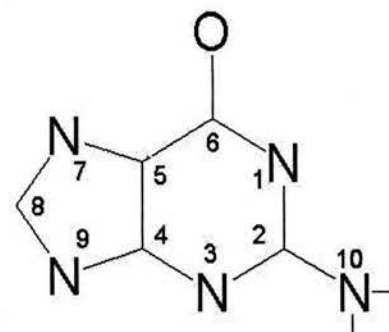
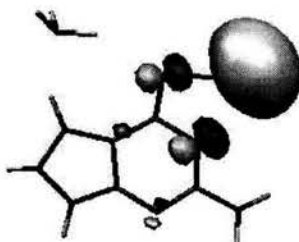
El orbital ocupado más alto en energía (HOMO), tiene un electrón desapareado y no muestra participación de orbitales del aluminio (ni del amoníaco). Por ello, es poco probable que el Al done el electrón durante la primera ionización.





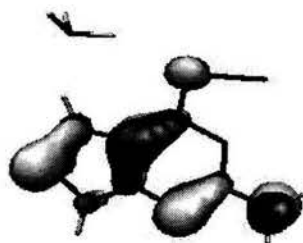
Las otras contribuciones importantes provienen de los orbitales centrados en los nitrógenos N1, N7 y N9, con menor participación de N3. Ninguna de estas contribuciones se halla en interacción de enlace. Por otra parte, entre los carbonos C5 y C6, al igual que entre C8 y el átomo de hidrógeno ligado a éste, se localizan sendas nubes electrónicas, indicando interacciones de enlace.

En el orbital HOMO-1, doblemente ocupado, también existe una contribución orbital del aluminio; la relación de las fases entre los orbitales (de tipo *p*) situados en los átomos adyacentes al de aluminio, O y N1, muestran una interacción de anti-enlace.



Molécula de guanina con numeración de referencia.

Este orbital (HOMO-1) se halla abajo en energía ( $\Delta\varepsilon_{51-50} = 1.8 \text{ eV}$ ), respecto al orbital HOMO, por lo que es poco probable que el electrón perdido en la primera ionización provenga del HOMO-1.



Conforme examinamos orbitales más bajos en energía (y por tanto más estables), encontramos que los orbitales atómicos participan en relación de fase, formando interacciones de enlace.

En el HOMO-2, por ejemplo, hallamos dichas interacciones entre los átomos H-C8-N7, N9-C4-C5-C6, y C2-N3. Este orbital también está doblemente ocupado. Otras contribuciones (de anti-enlace) se sitúan en los átomos de oxígeno y nitrógeno del grupo amino, unido a C2.

Al examinar los orbitales moleculares del catión correspondiente (complejo I'), hallamos en principio que el patrón de fases, lo mismo que la densidad y localización de las contribuciones orbitales en el LUMO del catión ( $\text{LUMO}^+$ ) es la misma que la del HOMO del compuesto neutro I ( $\text{HOMO}^0$ ).

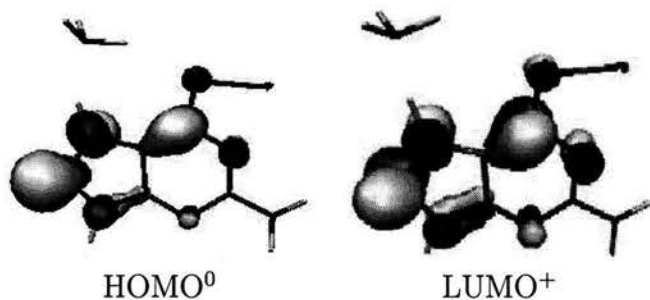


Fig. 3-11: El electrón perdido en la primera ionización es donado por el  $\text{HOMO}^0$  en el compuesto I.

Dada esta correspondencia, puede atribuírsele a la molécula de la guanina la donación del electrón perdido en la primera ionización. A favor de esta afirmación, también hallamos una pérdida de carga en el átomo de carbono C6

### El electrón donado en la 1ª ionización proviene de la guanina

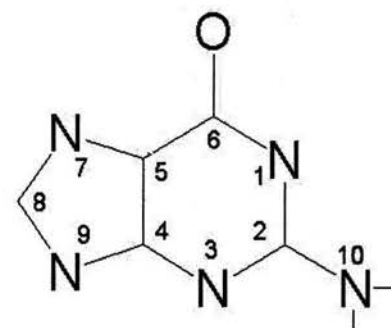
Con este análisis podemos concluir que en la ionización el electrón proviene de la molécula de guanina. Luego de quitar el electrón la carga positiva, que finalmente permanece en el átomo de aluminio después de la ionización (v. fig. 3-6), se debe al reacomodo de las cargas que, a su vez, obedece a las interacciones electrostáticas. Las conclusiones del análisis de los orbitales del compuesto **I** se aplican igualmente a los demás compuestos, ya que los orbitales moleculares ocupados son similares en todos ellos (v. fig. 3-6).

### 3.9. Papel del NH<sub>3</sub> en la E<sub>Iv</sub> experimental

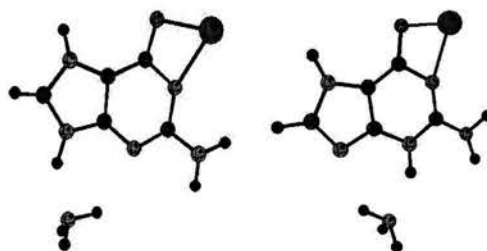
Para explicar el espectro de fotoionización de los compuestos, en presencia y en ausencia de amoníaco, analicemos los complejos **II** y **III** de la figura 3-12. En el experimento de fotoionización de Pedersen y colaboradores<sup>[4]</sup>, se observan dos señales para estos compuestos: 5.6 eV y 4.64 eV. La última señal se incrementa en presencia de amoníaco.

Los compuestos **II** y **III**, provienen de estructuras tautoméricas (**A** y **A1**) y se muestran igualmente estables. Las diferencias de energía (v. fig. 3-1) entre las primeras y el compuesto **I** (el más estable) son muy semejantes entre sí ( $\Delta E = 0.05 eV$  y  $\Delta E = 0.09 eV$ , respectivamente).

Para ambos compuestos, el cómputo de E<sub>Iad</sub> arroja 4.3 eV. Sin embargo, los valores de E<sub>Iv</sub> son distintos: 5.2 eV y 4.7 eV, respectivamente. Podría existir entre ellos un equilibrio tautomérico, en el que la molécula de NH<sub>3</sub> tuviera algún papel. Para que ello ocurra, debería existir un compuesto de transición en el que el amoníaco estuviera enlazado, digamos, al H en N9 y simultáneamente uno de los hidrógenos de NH<sub>3</sub> ligado a N3. Si esto es así, el NH<sub>3</sub> mueve un átomo de H de una parte de la molécula a otra, pasando de un tautómero al otro.



Molécula de guanina con numeración de referencia.



$E_{Iv} = 5.2 eV$

$E_{Iv} = 4.7 eV$

Fig. 3-12: Tautómeros **II** y **III** de guanina-Al-NH<sub>3</sub>.

### Un equilibrio tautomérico explica el espectro de fotoionización

Obsérvese la posición del amoníaco (v. fig. 3-12) y cómo la transferencia del átomo de hidrógeno entre los dos compuestos transformaría a **II** en **III** y viceversa, estableciéndose un equilibrio tautomérico mediado por el amoníaco.

Al incrementarse la cantidad del tautómero **III**, la señal del espectro de fotoionización aumenta. Así se explica que la presencia del amoníaco cause un aumento en la intensidad de la señal.

Podemos decir que el papel del amoníaco es el de cambiar un átomo de hidrógeno de un lado al otro de la molécula de guanina-Al, con lo cual se transforma el compuesto de un tautómero a otro. Como los tautómeros tienen distintas energías de ionización verticales, esta transformación produce un cambio en el espectro de fotoionización determinado experimentalmente.

### Abundancia relativa de los compuestos guanina-Al-NH<sub>3</sub>

Con esto concluimos que las diferentes estructuras obtenidas no pueden distinguirse entre sí, en cuanto a energía se refiere. Todos los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> son muy cercanos en estabilidad.

Por ello, luego de la inyección de NH<sub>3</sub> a la muestra en fase gas de He y guanina-Al, la formación de cualquiera de los tautómeros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> es igualmente favorable; inclusive todos ellos podrían estar presentes en la mezcla gaseosa. En el cuadro (3-4) se muestra la abundancia relativa del compuesto **I** respecto a cada uno de los compuestos restantes de guanina-Al-NH<sub>3</sub>, siguiendo el orden de estabilidad; tenemos que si se midieran 100 ppm de **I**, en la mezcla también se encontrarían 14.5 ppm de **II**, 2.8 ppm de **III**, 1.4 ppm de **IV**, 164 ppb de **V**, 22 ppb de **VI** y 9 ppb de **VII**.

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>
<b>I</b>	1	6.9	35.2	69.8	610.1	4531.7	11231.9
<b>II</b>		1	5.1	10.1	88.0	654.0	1621.0
<b>III</b>			1	1.9	17.3	128.6	318.9
<b>IV</b>				1	8.7	64.9	160.9
<b>V</b>					1	7.4	18.4
<b>VI</b>						1	2.5

**Cuadro 3-4: Análisis de las poblaciones** de moléculas en los estados energéticos  $E_i$  y  $E_j$  de acuerdo a la distribución de Boltzmann<sup>[16]</sup> a  $T = 298.15\text{ K}$

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{RT}\right)$$

## Bibliografía

- [1] Foresman, J. B.; Frisch, Æ. *Exploring chemistry with electronic structure methods*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2nd ed.; 1996.
- [2] Frisch, M. J. *et al.* "Gaussian 98, Revision A.9", Computer Software, 1998.
- [3] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [4] (a) Moussatova, A. "Estudio teórico del sistema Al-guanina", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México DF, 2003 (b) Pedersen, D. B.; Simard, B.; Martinez, A.; Moussatova, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6464–6469.
- [5] Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, f. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Am. Soc.* **2000**, *122*, 4117–4128.
- [6] Šponer, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4592–4597.
- [7] Sedano, P. S. *Implementation and application of basis set superposition error-correction schemes to the theoretical modelling of weak intermolecular interactions*, PhD thesis, University of Girona, 2001.
- [8] Sum, A. K.; Sandler, S. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2849–2855.
- [9] Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M.; Lischka, H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6824–6833.
- [10] Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1640–1643.
- [11] Lukin, O.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6775–6782.
- [12] Young, D. *Computational chemistry: a practical guide to applying techniques to real world problems*; Wiley-InterScience John Wiley and Sons: New York, 1st ed.; 2001.
- [13] Leach, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*; Addison Wesley Longman Ltd.: England, 1st ed.; 1996.
- [14] Bachrach, S. M. Population analysis and electron densities from quantum mechanics. In *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5, 1st ed.; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers, Inc.: New York, 1994; Chapter 3, pages 171–227.

- [15] Jean, Y.; Volatron, F. *An introduction to molecular orbitals*; Oxford University Press: New York, 1st ed.; 1993.
- [16] Atkins, P. W. *Fisicoquímica*; Fondo Educativo Interamericano: México, 1a ed.; 1985.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Cuanto mayor generalidad poseen los teoremas, tanto más fascinantes son y mayor satisfacción traen a ese sentido estético, característico de la fraternidad matemática. Este anhelo por la generalidad clama constantemente por cimientos más sólidos, tanto como por una mayor libertad. Así continúa, coordinada e implacablemente, la doble exploración de los fundamentos y de las posibles adiciones a la estructura.

—R. OMNÈS, *Quantum Philosophy*

Después del análisis de resultados llevado a cabo en el capítulo 3, condensamos aquí las conclusiones más importantes.

### 4.1. Estabilidad energética: ¿qué tautómeros son los más favorecidos?

1. Las diferencias de energía calculadas entre los compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub> más estables, son de 1.15 kcal · mol<sup>-1</sup> la mínima y la máxima de 5.53 kcal · mol<sup>-1</sup>. Ambas son menores a la incertidumbre conocida del método (5-10 kcal · mol<sup>-1</sup>).
2. La ionización de un electrón de la capa externa produce cationes cuyas diferencias de energía son menores a 5 kcal · mol<sup>-1</sup>; la mínima diferencia es de 0.81 kcal · mol<sup>-1</sup> y la máxima 3.92 kcal · mol<sup>-1</sup>. Entre los cationes las diferencias energéticas son más pequeñas que entre los neutros.
3. Las energías orbitales observadas para los distintos isómeros (tanto en compuestos neutros como en cationes), son semejantes en magnitud.

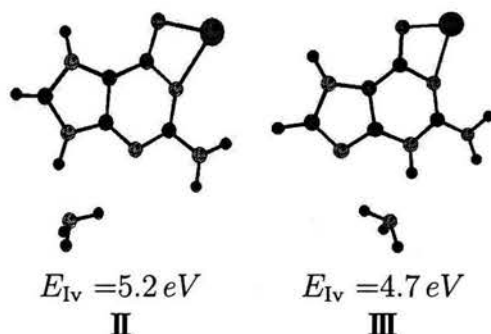
## 4.2. Papel del NH<sub>3</sub> en la estabilización de tautómeros de guanina-Al

4. Las energías de disociación de los compuestos de guanina-Al-NH<sub>3</sub> muestran que es más estable el compuesto con amoníaco en 10 kcal · mol<sup>-1</sup> aproximadamente.
5. La naturaleza de la interacción de la molécula de NH<sub>3</sub> con los tautómeros de guanina-Al involucra un tipo de unión débil, de larga distancia, conocido como *punte de hidrógeno*. El puente de hidrógeno involucra el átomo de nitrógeno del amoníaco y un átomo de hidrógeno unido a otro átomo electronegativo, en todos los casos, un nitrógeno de la guanina. La fuerza de este tipo de enlace se estima en 3-5 kcal · mol<sup>-1</sup> aproximadamente, lo cual concuerda con los cálculos.
6. Las geometrías optimizadas no muestran enlace covalente entre el amoníaco y la molécula de guanina-Al, sin embargo, las distancias medidas entre el N del amoníaco y el H más cercano es en promedio de 1.8 Å, favorable para el puente de hidrógeno.
7. El examen de los orbitales moleculares no muestra interacciones de enlace con el NH<sub>3</sub>, apoyando la observación de que el NH<sub>3</sub> no se enlaza al compuesto de guanina-Al.
8. Adicionalmente, la existencia de dos tautómeros (**II** y **III**) que tienen una molécula NH<sub>3</sub> aproximándose por la misma zona, sugiere que el amoníaco juega un papel en la migración del H entre N3 y N9.



### 4.3. Energías de ionización: teoría *vs.* experimento

9. Las energías de ionización verticales, tienen valores entre  $4.3\text{ eV}$  y  $5.2\text{ eV}$ .
10. Las energías de ionización adiabáticas, calculadas con las energías totales de los cationes optimizados, dan valores de  $4.1\text{ eV}$  y  $4.3\text{ eV}$ .
11. El análisis de los orbitales moleculares de los compuestos guanina-Al-NH<sub>3</sub> y sus cationes optimizados correspondientes, sugiere que el electrón donado durante la primera ionización proviene de la guanina, y no del átomo metálico. Se muestran las energías de ionización obtenidas en este estudio teórico.
12. El incremento en la señal del espectro de fotoionización en  $4.64\text{ eV}$  obtenido por Pedersen y col.<sup>[1]</sup>, puede explicarse por la promoción de un átomo de hidrógeno de N9, en la estructura **II** ( $5.2\text{ eV}$ ), a N3 para dar la estructura **III** ( $4.7\text{ eV}$ ), como puede apreciarse en la figura 4-12 (que se reproduce a continuación para facilitar la referencia). Al aumentar la cantidad de **III** se incrementa la intensidad de la señal correspondiente.



**Fig. 4-12:** Tautómeros **II** y **III** de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Obsérvese la posición del amoníaco y cómo la transferencia del H entre los dos compuestos transformaría a **II** en **III** y viceversa, estableciéndose un equilibrio tautomérico mediado por el amoníaco.<sup>[2]</sup>

## 4.4. Por hacer

Un paso inmediato en la dirección de este estudio consistiría en la búsqueda de un estado de transición entre las estructuras **II** y **III** que pudiera dar información sobre el papel del  $\text{NH}_3$  en la migración de un hidrógeno entre N3 y N9.

En este trabajo encontramos que en casos donde las fuerzas de dispersión no son importantes, la teoría de funcionales de la densidad se constituye en una alternativa de bajo costo computacional, capaz de ofrecer resultados confiables en la comparación con mediciones experimentales.<sup>[3, 4]</sup> Por ello, podría emplearse en la investigación de la interacción de otros metales (cobre, plomo, etcétera) con la guanina. Paralelamente, el interés despertado por este trabajo puede extenderse con facilidad a otras bases nitrogenadas.

En esta línea resultaría interesante abordar el estudio de las interacciones de bases nitrogenadas con metales a través de simulaciones de dinámica molecular,<sup>[5]</sup> puesto que podría proporcionar información valiosa respecto de la formación de estos compuestos.

## Bibliografía

- [1] (a) Moussatova, A. "Estudio teórico del sistema Al-guanina", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México DF, 2003 (b) Pedersen, D. B.; Simard, B.; Martínez, A.; Moussatova, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6464–6469.
- [2] Vázquez, M.-V.; Moussatova, A.; Martínez, A.; Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, En preparación.
- [3] Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, f. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Am. Soc.* **2000**, 122, 4117–4128.
- [4] Lukin, O.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6775–6782.
- [5] Leach, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*; Addison Wesley Longman Ltd.: England, 1st ed.; 1996.

# Apéndice A

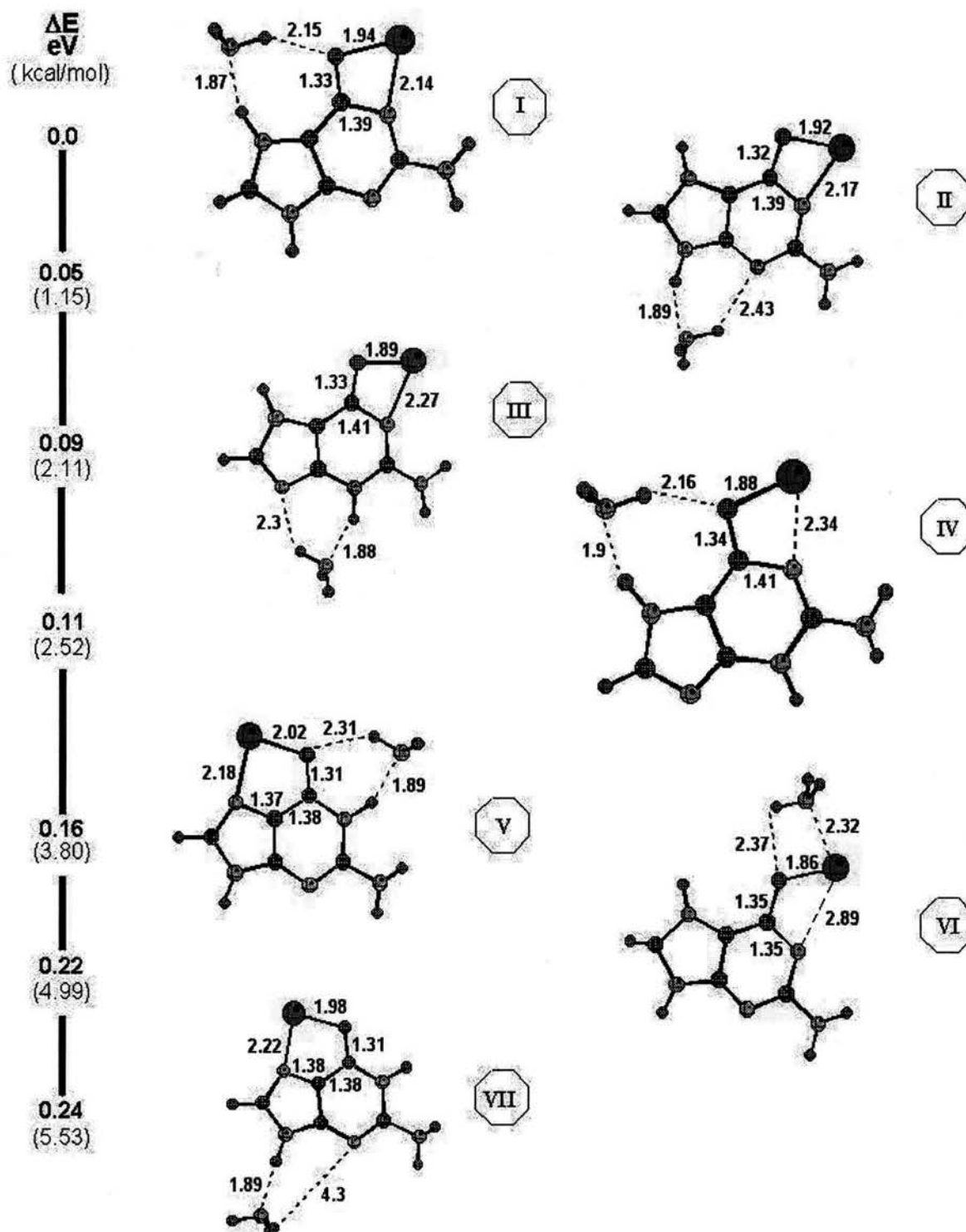
## Ilustraciones: Estructuras y Orbitales Moleculares

### Visita a mi Maestro Yong en su Ermita

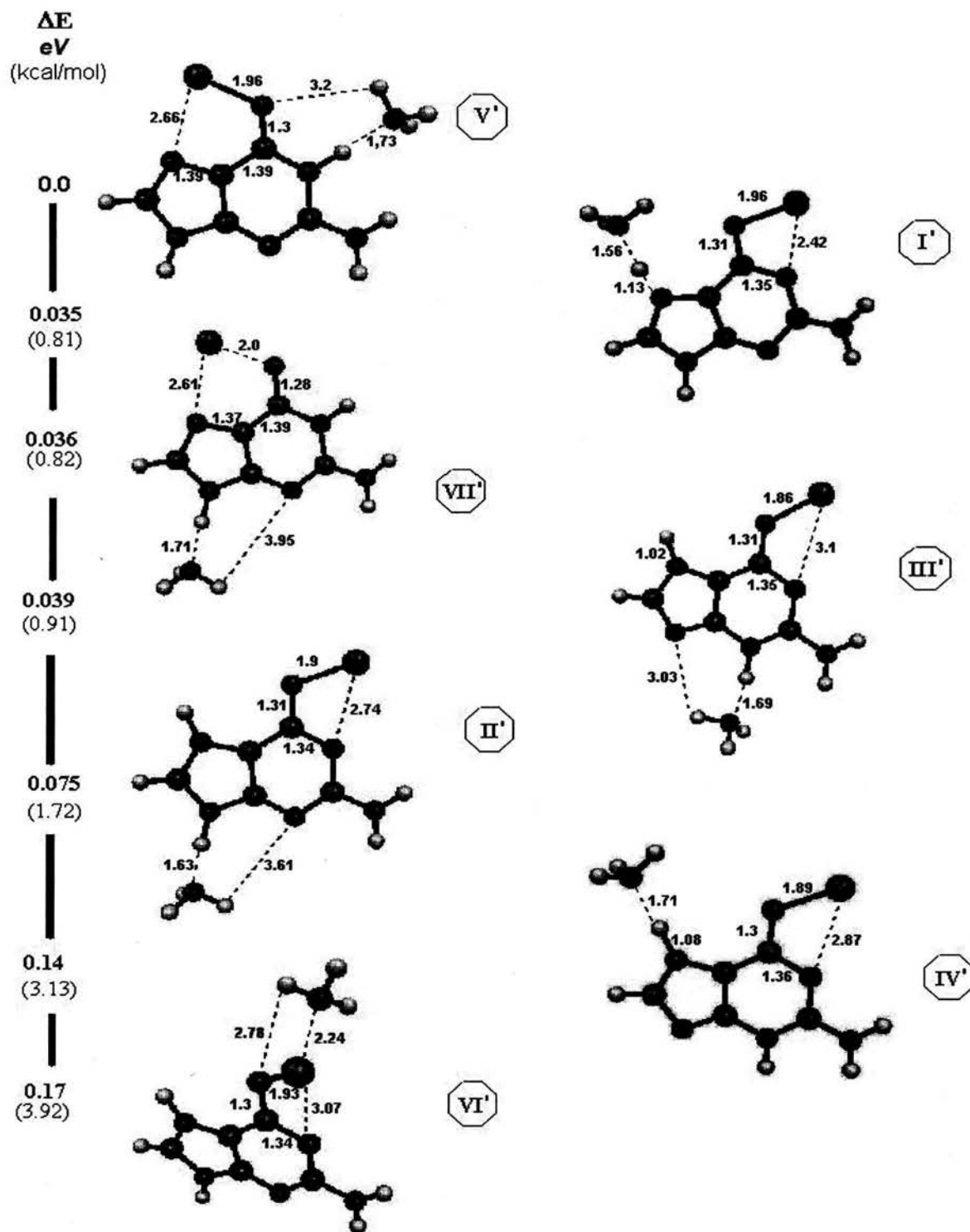
Rodeado de picos que tocan el cielo,  
vivo en plena libertad, olvidando los años.  
Aparto las nubes y busco el antiguo sendero.  
Y recostado en un árbol,  
escucho el susurro del arroyo.  
Entre flores primaverales,  
los búfalos negros se acuestan,  
y entre pinos erguidos,  
las grullas blancas reposan.  
Con nuestras voces, el crepúsculo cae sobre el agua.  
Solo, descendiendo en medio de las brumas y el frío.

—LI PO.

APÉNDICE A. ILUSTRACIONES: ESTRUCTURAS Y  
ORBITALES MOLECULARES



**Fig. A -1:**  $\Delta E$  entre compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Las imágenes se obtuvieron con Ball&Stick (Norbert Müller and Alexander Falk *Ball & Stick 3.5, molecular graphics application for MacOS computers*. Johannes Kepler University Linz)



**Fig. A -2:**  $\Delta E$  entre cationes optimizados de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Las imágenes se obtuvieron con MOLEKEL ( a) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portman, S.; Weber, J. "Molekel v. 4.3". Computer Software, 2000–2002, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (switzerland) b) Portman, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* 2000, 54, 776–770).

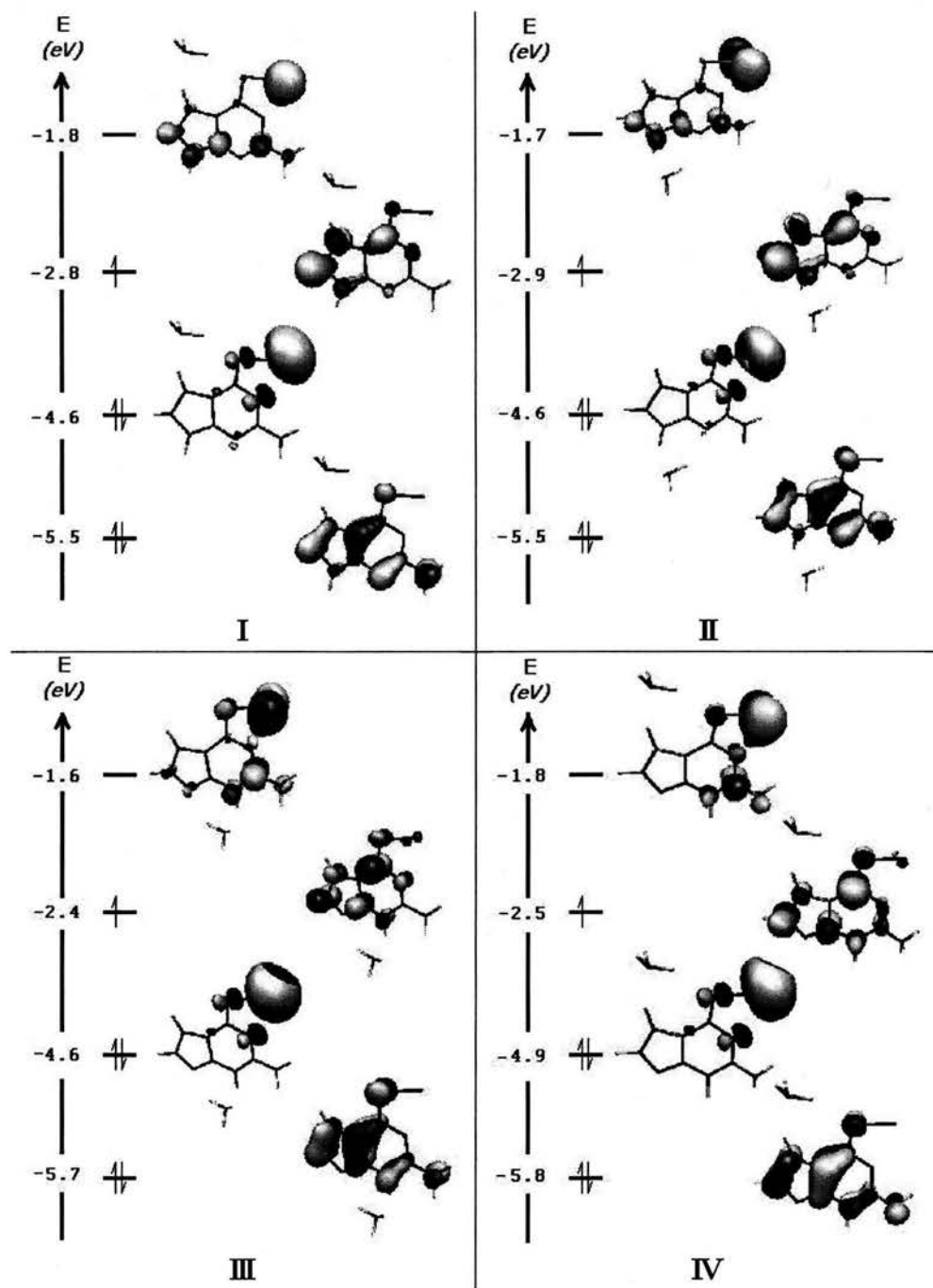


Fig. A-3: Orbitales moleculares de compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Las imágenes de todos los orbitales se obtuvieron con MOLEKEL (Op. cit.).



APÉNDICE A. ILUSTRACIONES: ESTRUCTURAS Y ORBITALES MOLECULARES

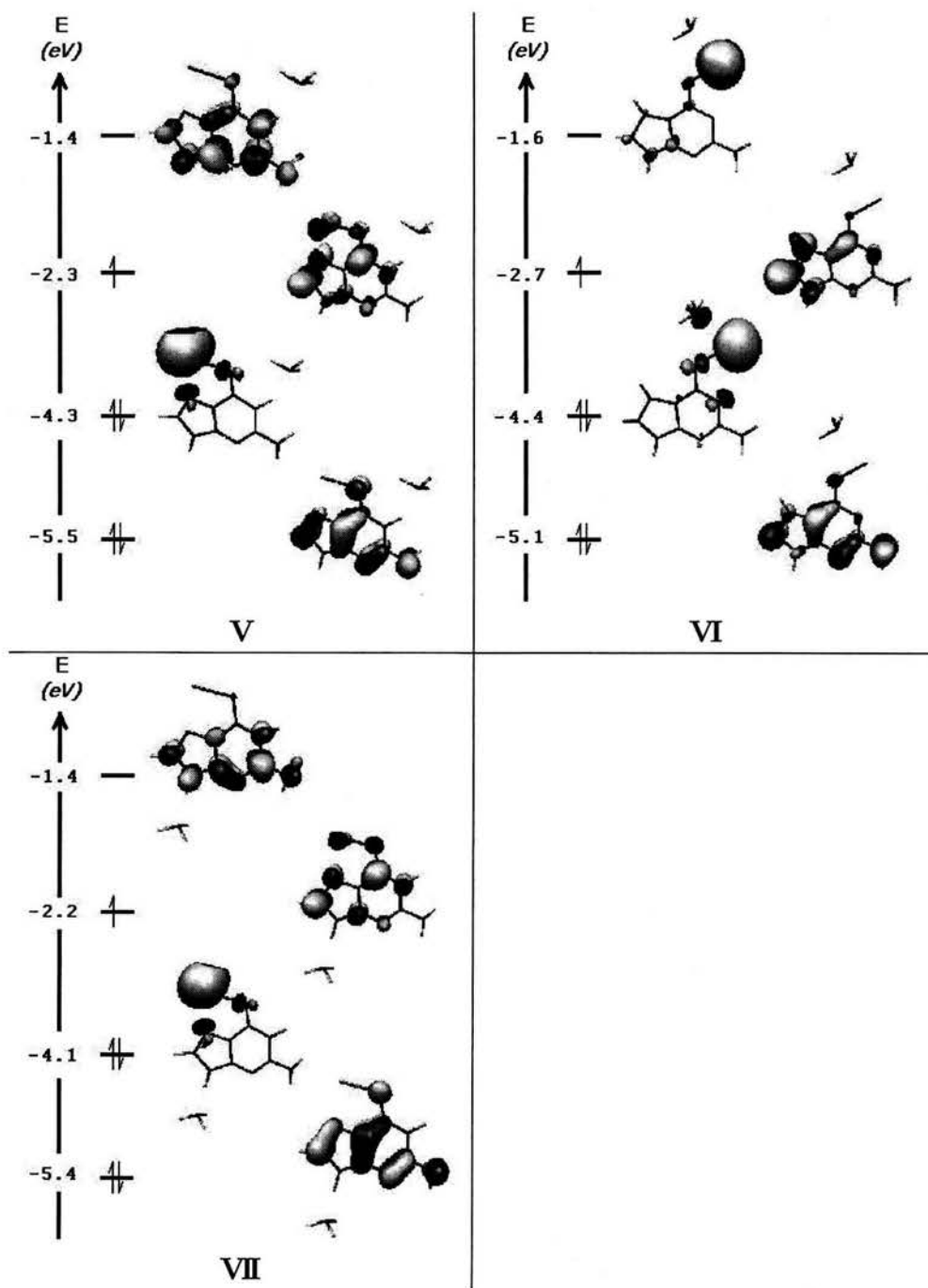


Fig. A-4: Orbitales moleculares de compuestos neutros de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Las interacciones enlazantes entre los orbitales atómicos disminuyen la energía del orbital molecular, estabilizándolo.

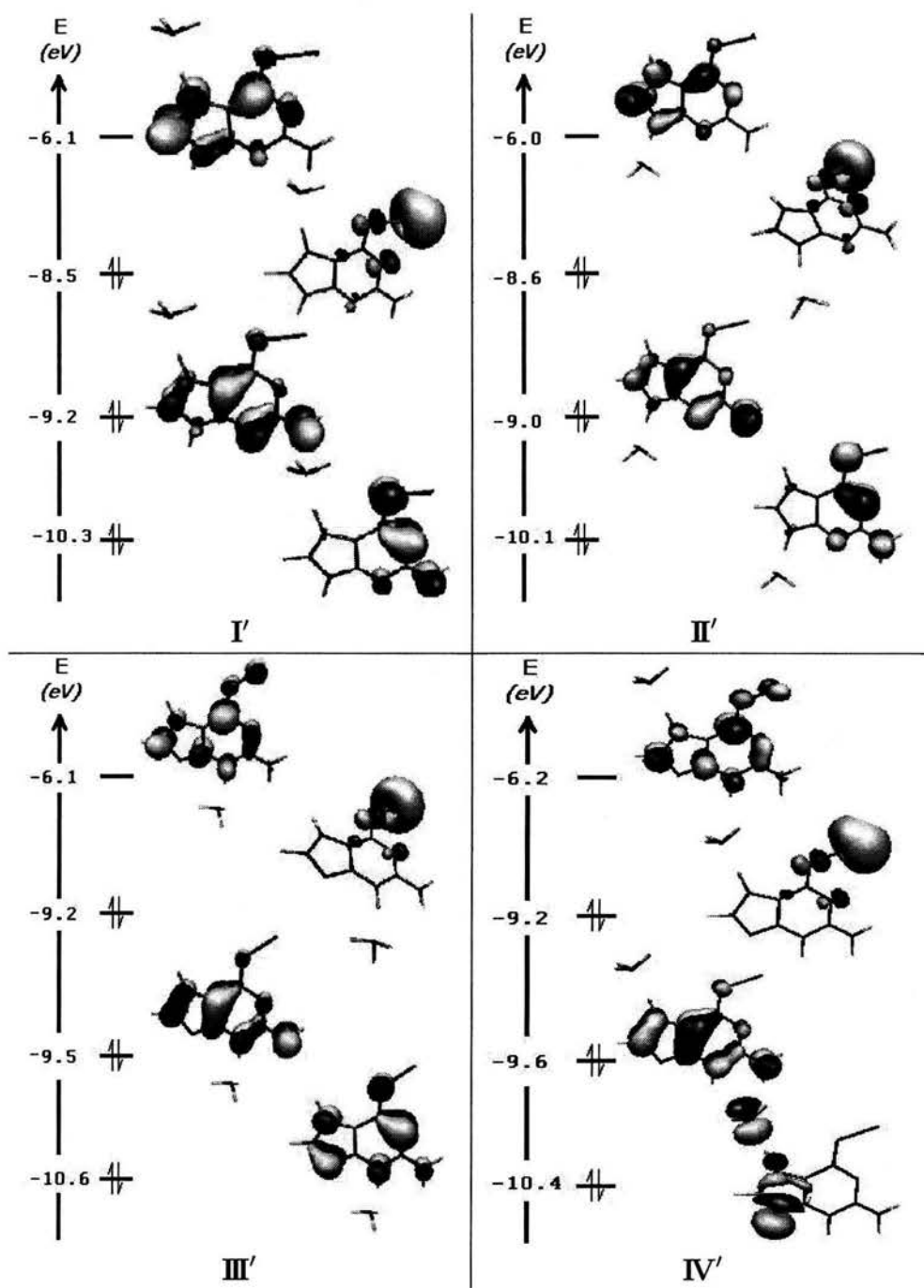


Fig. A-5: Orbitales moleculares de cationes optimizados de guanina-Al-NH<sub>3</sub>. Las imágenes de todos los orbitales se obtuvieron con MOLEKEL (Op. cit.).

APÉNDICE A. ILUSTRACIONES: ESTRUCTURAS Y ORBITALES MOLECULARES

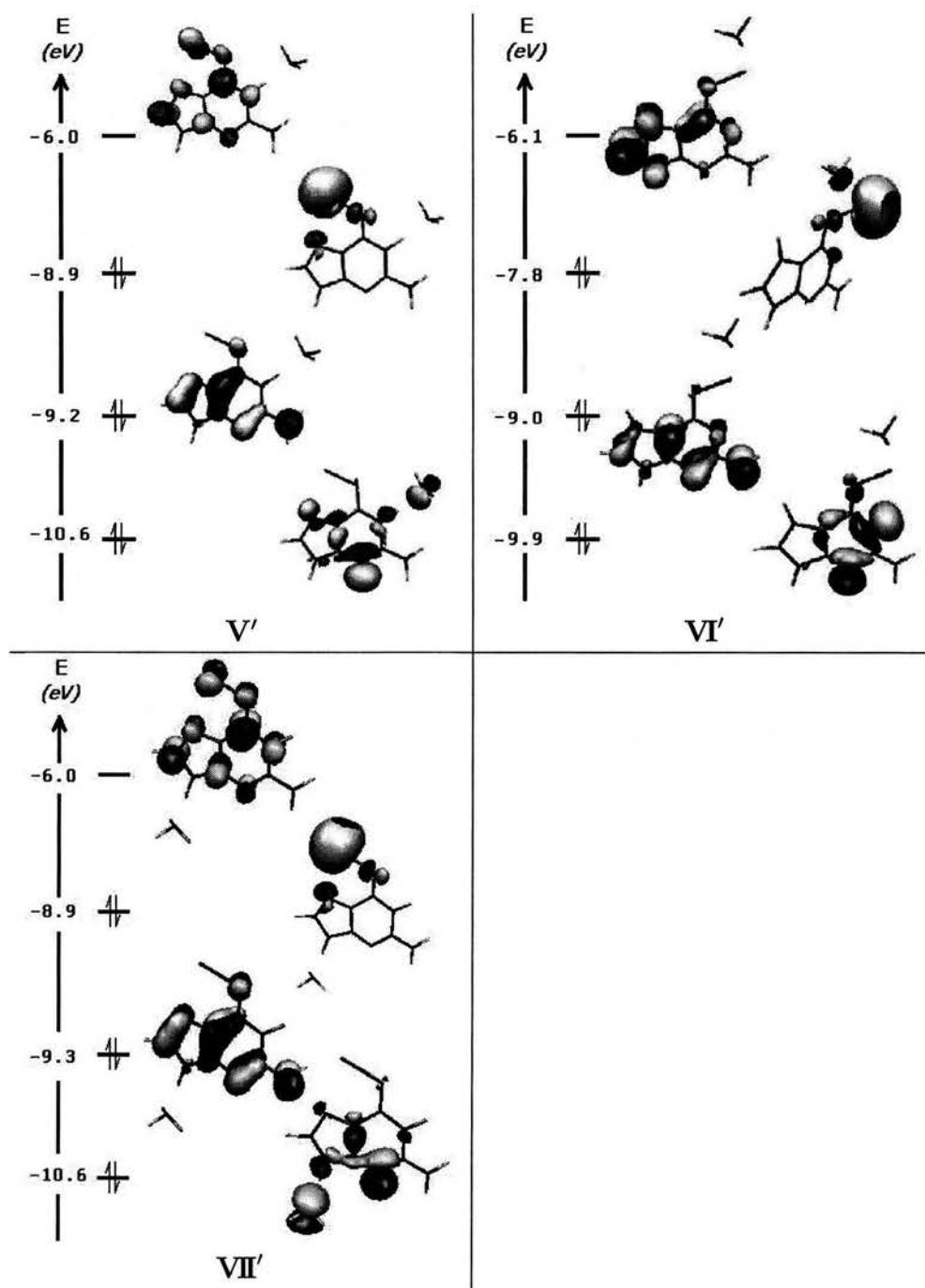


Fig. A-6: Orbitales moleculares de cationes optimizados de guanina-Al-NH<sub>3</sub>.

# Apéndice B

## Constantes y Conversiones

### Constantes Físicas

Nombre	Símbolo	Valor
Constante de Planck	$h$	$6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann	$k$	$1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A$	$6.0221367 \times 10^{23} \text{ partícula} \cdot \text{mol}^{-1}$
Velocidad de la luz	$c$	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Permisividad del vacío	$\epsilon_0$	$8.85418681761 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Carga del electrón	$q$	$1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$
constante de Faraday	$F$	$96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Fuente:** Foresman, J. B.; Frisch, Æ. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*; Gaussian Inc.:Pittsburgh, PA, 2nd ed.; 1996.

### Conversiones

Unidad	Equivalencia
1 Hartree	$= 4.3597482 \times 10^{-18} \text{ J}$
	$= 27.21139613 \text{ eV}$
	$= 627.5095516 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
1 Joule	$= 6.24150636309 \times 10^{18} \text{ eV}$
	$= 1/4.184 \text{ cal}$

**Fuente:** Foresman, J. B. and Frisch, Æ., Op. cit.

# Apéndice C

## Programas de utilidad

```
Programa: 'Har3'
<< → H
  << H '1_Hartree' →UNIT
    H 4.3597482E-18 *
    '1_J' →UNIT
    '1_eV' CONVERT
    4.3597482E-18 6.0221367E23 * H *
    '1_J/mol' →UNIT DUP
  << → A
    << A 4184 / '1_kcal/J' *
    >> EVAL
  >> EVAL
>> 2 RND →NUM SWAP
2 RND →NUM 3 ROLL 3 ROLL
>>
```

Programas en userRPL. Código ejecutado exitosamente en una HP49G.

Modo de empleo:

*valor* Har3

Resultado: El programa **Har3** convierte la cantidad *valor* (en Hartrees) a Joules, electrón-Voltios, Joules/mol, y kcal/mol, visualizando todos los resultados.

<b>Programa:</b> 'H2kcal'
<< Har3
4 ROLLD
3 DROPN
>>

Modo de empleo\*:

*valor* H2kcal

Resultado: **H2kcal** convierte la cantidad *valor* (en Hartrees) a kcal/mol.

(\*) **Har3** debe existir en el mismo directorio.

<b>Programa:</b> 'H2eV'
<< Har3
4 ROLL
3 DROPN
2 RND →NUM
>>

Modo de empleo\*:

*valor* H2eV

Resultado: **H2eV** convierte la cantidad *valor* (en Hartrees) a electrón-Voltios.

(\*) **Har3** debe existir en el mismo directorio.



---

APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

---

```
% Guión para conversiones de unidades de energía
%   en MATLAB 4.0
% -----
% Nombre fichero: Har3ToeV.m
% -----
% Programado por : Marco Vinicio Vázquez
% Fecha modificaciones : 23-may-03
% 03-jul-03
% 06-jul-03
% 17-jul-03
% -----
n = 1; seccion=input('diferencias=1, valores simples=0: ');%
if seccion == 1,
    h1 = input('introduzca la energía E1 en hartrees: ');
    while n == 1,
        h2 = input('introduzca la energía E2 en hartrees: ');
        hartree = h2-h1;
        run conversion
    end
else
    while n == 1,
        hartree = input('introduzca la energía en hartrees: ');
        run conversion
    end
end return
```

---

```
% Guión para conversiones de unidades de energía
%   en MATLAB 4.0
% -----
% Nombre fichero: conversion.m
% -----
% Programado por: Marco Vinicio Vázquez
% Fecha      : 17-jul-03
% -----
joule=hartree*4.3597482E-18; ev=joule*6.24150636309E+18;
kcalmol=joule*6.0221367E+23/4.184*1E-3;
fprintf('Energía en eV: %f \n',ev)
fprintf('Energía en kcal/mol: %f \n',kcalmol)
n=input('>otro? (si=1/no=0): ');
```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
program xyzout
*****
* XYZOUT *
* Lee ficheros *.LOG (ficheros de salida de Gaussian98) y entresaca *
* las coordenadas XYZ atómicas de una molécula (geometría optimizada) *
* y las escribe en formato dxyz (símbolo químico, coordenadas *
* cartesianas x y z) para pintar los monitos en el BALL&STICK. *
*****
  external getnames,getintune,getsymbol
  character*30 nfile,fname
  integer job, numjobs, flag, atoms, atoms, ioerr
  dimension atoms(20),nfile(20)
  open(unit=3,file='loteLOG.dat',access='sequential',
&   status='old')
  numjobs = 1
  read(unit=3,fmt=200,end=10,iostat=ioerr)
&   atoms(numjobs),nfile(numjobs)
  do while (ioerr .EQ. 0)
    numjobs = numjobs + 1
    read(unit=3,fmt=200,end=10,iostat=ioerr)
&   atoms(numjobs),nfile(numjobs)
  end do
10 close(3)
  do job = 1, numjobs-1
    fname = nfile(job)
    atoms = atoms(job)
    call getXYZcoords(atoms,fname,getnames,getintune,getsymbol)
  end do
200 format(i2,3x,a)
999 stop 'salida a ficheros *.XYZ'
  end

-----
* SUBROUTINAS
-----

  subroutine getXYZcoords (atoms,fname,getnames,getintune,getsymbol)
*****
* GETXYZCOORDS *
* La rutina principal. *
*****
  common /sym/ symbol
  common /names/ fuente, salida
  common /flags/ eof
  logical eof
  character*30 symbol*2,
&   fname,fuente,salida,
&   nfile(10)
  integer i, j, k,
&   num(3), numat, atoms
  real x(3)
  character*81 testline, keyword
  integer keytabs, keysize
  call getnames(fname)
  open(unit=1,file=fuente,access='sequential',
&   status='old')
  open(unit=2,file=salida,access='sequential',
&   status='unknown')
  write(2,*)
c lectura de geometría optimizada
  keyword = 'Optimized'
  keytabs = 29
  keysize = 9
  call getintune(keyword,keytabs,keysizes,testline)
  if (eof .EQV. .TRUE.) Then
    rewind(unit=1)
    goto 991
  end if
991 keyword = 'Standard'
  keytabs = 25
  keysize = 8
```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```

call getintune(keyword,keytabs,keysiz,e,testline)
do i=1,4
  read(1,'(a)',end=99) testline
end do
cont = 0
do while (cont .EQ. 0)
  read(1,100,end=99,err=99) (num(j),j=1,3),(x(i),i=1,3)
  numat = num(2)
  call getsymbol(numat)
  write(2,110) symbol,(x(i),i=1,3)
  backspace(unit=1)
  read(1,'(a)',end=99) testline
  if (testline(2:10) .EQ. '-----') cont=1
end do
99 close(1)
close(2)
100 format(3x,i2,9x,i2,13x,i1,7x,f9.6,2(3x,f9.6))
110 format(a2,3(1x,f5.2))
return
end

```

c

```

subroutine getintune (keyword,keytabs,keysiz,e,testline)
*****
* GETINTUNE *
* Realiza una búsqueda secuencial en el fichero fuente por *
* una palabra clave (KEYWORD) y localiza el puntero de *
* datos en la posición adecuada para comenzar la lectura *
* de datos. *
* Valores generados por la opción IOSTAT=ioerr *
* ioerr < 0 => final de archivo alcanzado *
* ioerr = 0 => operación e/s exitosa *
* ioerr > 0 => error de e/s *
*****
common /flags/ eof
logical eof
character*81 testline, keyword
integer keytabs,keysiz,init,fin,ioerr
eof = .FALSE.
init = keytabs + 1
fin = keytabs+keysiz
do while (testline(init:fin) .NE. keyword(1:keysiz))
  read(unit=1,fmt='(a)',end=900,iostat=ioerr) testline
end do
900 if (ioerr .LT. 0) eof = .TRUE.
return
end

```

c

```

subroutine getnames (fname)
*****
* GETNAMES *
* Aquí se componen los nombres de los ficheros de entrada (fuente) *
* y de salida (fichero *.XYZ). *
*****
common /names/ fuente, salida
character*30 fuente, salida,
& ctest*1, fname
integer pos
c determinando el número de caracteres no-nulos en FNAME
ctest = fname(1:1)
pos = 1
do while (ctest .NE. ' ')
  pos = pos + 1
  ctest = fname(pos:pos)
end do
fuente = fname(1:pos-1)//'.log'
salida = fname(1:pos-1)//'.xyz'
return
end

```

c

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
subroutine getsymbol (numat)
*****
* GETSYMBOL *
* Esta rutina reemplaza el número atómico por su símbolo químico. *
*****
  common /sym/ symbol
  character*2 symbol,
  & ptable(105)
  data ptable /'H','HE','LI','BE','B',
  & 'C','N','O','F','NE',
  & 'NA','MG','AL','SI','P',
  & 'S','CL','AR','K','CA',
  & 'SC','TI','V','CR','MN',
  & 'FE','CO','NI','CU','ZN',
  & 'GA','GE','AS','SE','BR',
  & 'KR','RB','SR','Y','ZR',
  & 'NB','MO','TC','RU','RH',
  & 'PD','AG','CD','IN','SN',
  & 'SB','TE','I','XE','CS',
  & 'BA','LA','CE','PR','ND',
  & 'PM','SM','EU','GD','TB',
  & 'DY','HO','ER','TM','YB',
  & 'LU','HF','TA','W','RE',
  & 'OS','IR','PT','AU','HG',
  & 'PB','BI','PO','AT','RN',
  & 'FR','RA','AC','TH','PA',
  & 'U','NP','PU','AM','CM',
  & 'BK','CF','ES','FM','MD',
  & 'NO','LR','RF','DB','SG'/
  symbol = ptable(numat)
  return
end
```

El programa *XYZOUT.FOR* está escrito en FORTRAN77, para ser compilado una sola vez en la plataforma adecuada (se probó exitosamente en una PC). El ejecutable *XYZOUT.EXE* puede procesar uno o varios ficheros \*.LOG (salidas de *Gaussian98*), a través de una lista de trabajos contenida en otro fichero llamado *loteLOG.dat* (que debe existir en el mismo directorio). Cada trabajo se anota (alineado a la izquierda, sin sangrado) con el formato:

*nn m cadena*

Donde *nn* es el número de átomos del problema, *m* es la multiplicidad y *cadena* es el nombre del fichero de salida de *Gaussian98* (restringido a 8 caracteres, sin extensión).

ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
program mkrpt
*****
* MKRPT *
* Procesa ficheros *.LOG (salida de Gaussian 98) para *
* elaborar un reporte (ficheros *.OUT) con información *
* seleccionada, como: *
* * plataforma y máquina donde se ejecutó el *
* trabajo *
* * líneas con las opciones del trabajo para *
* Gaussian 98 *
* * carga y multiplicidad *
* * geometría optimizada (Standard Input) *
* * energía total SCF (geom. opt.) *
* * energías orbitales *
* * cargas electrostáticas *
* * frecuencias de vibración *
*****
external getjobs,getnames,getintune
call report(getjobs,getnames,getintune)
stop 'salida a ficheros *.OUT'
end

c
-----
* SUBROUTINAS
-----
c
subroutine getjobs ()
*****
* GETJOBS *
* Procesa el fichero loteXYX.dat en busca del o los nombres *
* de los ficheros *.log de trabajo, así como del número de *
* átomos de cada problema. Esta información se pasa a la *
* rutina principal en forma de bloques COMMON nombrados. *
*****
common /counters/ atomos, numjobs, multip
common /nombres/ nfile
integer atomos(30),multip(30),numjobs,ioerr
character*30 fname, nfile(30)
open(unit=3,file='loteLOG.dat',access='sequential',
& status='old')
read(unit=3,fmt=200,iostat=ioerr) atomos(1),multip(1),nfile(1)
if (ioerr .NE. 0) then
print '(1x,a)', 'Error de lectura en el fichero de trabajo'
goto 99
else
rewind(3)
goto 90
end if
90 numjobs = 0
91 numjobs = numjobs + 1
read(unit=3,fmt=200,end=92,err=99) atomos(numjobs),
& multip(numjobs),
& nfile(numjobs)
* print 200,atomos(numjobs),multip(numjobs),nfile(numjobs)
goto 91
92 close(3)
99 return
200 format(i2,1x,i1,1x,a)
end

c
subroutine getnames (fname)
*****
* GETNAMES *
* Aquí se componen los nombres de los ficheros de entrada *
* (fuente) y de salida (fichero *.XYZ). *
*****
common /names/ fuente, salida
character*30 fuente, salida,
& ctest*1, fname
```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
integer pos
c determinando el numero de caracteres no-nulos en FNAME
  ctest = fname(1:1)
  pos = 1
  do while (ctest .NE. ' ')
    pos = pos + 1
    ctest = fname(pos:pos)
  end do
  fuente = fname(1:pos-1)//'.log'
  salida = fname(1:pos-1)//'.out'
  return
end

c
  subroutine getintune (keyword,keytabs,keysize,testline)
  *****
  * GETINTUNE *
  * Realiza una búsqueda secuencial en el fichero fuente por *
  * una palabra clave (KEYWORD) y localiza el puntero de *
  * datos en la posición adecuada para comenzar la lectura *
  * de datos. *
  * Valores generados por la opcion IOSTAT=ioerr *
  * ioerr < 0 => final de archivo alcanzado *
  * ioerr = 0 => operacion e/s exitosa *
  * ioerr > 0 => error de e/s *
  *****
  common /flags/ eof
  logical eof
  character*81 testline, keyword
  integer keytabs,keysize,init,fin,ioerr
  eof = .FALSE.
  init = keytabs + 1
  fin = keytabs+keysize
  do while (testline(init:fin) .NE. keyword(1:keysize))
    read(unit=1,fmt='(a)',end=900,iostat=ioerr) testline
  end do
  900 if (ioerr .LT. 0) eof = .TRUE.
  return
end

c
  subroutine openfiles ()
  *****
  * OPENFILES *
  * Abre los ficheros 'fuente' (*.log) y 'salida' (*.out) y *
  * los prepara para las operaciones de lectura/escritura. *
  *****
  common /names/ fuente, salida
  character*30 fuente, salida,linea
  integer ioerr
  open(unit=1,file=fuente,access='sequential',status='old')
  * read(1,*,iostat=ioerr) linea
  * if (ioerr .GT. 0) then
  *   print '(1x,a16,2x,a12)', 'Error de E/S en:',fuente
  * end if
  open(unit=2,file=salida,access='sequential',status='unknown')
  return
end

c
  subroutine report (getjobs,getnames,getintune)
  *****
  * REPORT *
  * Rutina principal. *
  *****
  common /names/ fuente, salida
  common /counters/ atomos, numjobs, multip
  common /nombres/ nfile
  common /flags/ eof
  logical eof
  character*81 testline, keyword
  character*30 fuente, salida,
```



## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
& nfile(30), fname
  integer atomos(30),multip(30),numjobs,
& job,atoms,
& keytabs,keysiz,cont,k
  call getjobs()
  job = 0
990 job = job + 1
  fname = nfile(job)
  atoms = atomos(job)
  multiplicidad = multip(job)
  call getnames(fname)
  call openfiles()
c lectura de encabezado: plataforma/máquina
  read(1,fmt='(///a)',end=996,err=996) testline
  write(2,100) testline
  read(1,fmt='(a)',end=996,err=996) testline
  write(2,100) testline
c lectura de opciones para Gaussian 98
  keyword = '*****'
  keytabs = 1
  keysiz = 9
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  write(2,100) testline
  cont = 0
  do while (cont .LT. 2)
    read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
    write(2,100) testline
    if (testline(2:10) .EQ. '-----') cont=cont+1
  end do
c lectura de carga y multiplicidad
  keyword = 'Charge'
  keytabs = 1
  keysiz = 6
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  write(2,100) testline
c lectura de geometría optimizada
  keyword = 'Optimized'
  keytabs = 29
  keysiz = 9
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  if (eof .EQV. .TRUE.) Then
    rewind(unit=1)
    goto 991
  end if
991 keyword = 'Standard'
  keytabs = 25
  keysiz = 8
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  write(2,100) testline
  cont = 0
  do while (cont .LT. 3)
    read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
    write(2,100) testline
    if (testline(2:10) .EQ. '-----') cont=cont+1
  end do
c lectura de energía total
  keyword = 'Done'
  keytabs = 5
  keysiz = 4
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  write(2,*)
  write(2,100) testline
  write(2,*)
c lectura de energías orbitales
  keyword = 'Alpha virt.'
  keytabs = 1
  keysiz = 11
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz,testline)
  do k=1,3
```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
    backspace(unit=1)
end do
do k=1,4
  read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
  write(2,100) testline
end do
if (multiplicidad .NE. 1) then
  keyword = 'Beta virt.'
  keytabs = 2
  keysize = 10
  call getintune(keyword,keytabs,keysize,testline)
  do k=1,3
    backspace(unit=1)
  end do
  do k=1,4
    read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
    write(2,100) testline
  end do
end if
write(2,*)
c lectura de cargas electrostáticas
keyword = 'Total'
keytabs = 1
keysize = 5
call getintune(keyword,keytabs,keysize,testline)
write(2,100) testline
do while (testline(2:4) .NE. 'Sum')
  read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
  write(2,100) testline
end do
write(2,*)
c Lectura de frecuencias de vibración
keyword = 'Harmonic'
keytabs = 1
keysize = 8
call getintune(keyword,keytabs,keysize,testline)
do while (testline(2:4) .NE. 'Red')
  write(2,100) testline
  read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
end do
keyword = 'Frecuencias'
keytabs = 1
keysize = 11
cont = 1
do while (cont .LE. atoms-3)
  call getintune(keyword,keytabs,keysize,testline)
  do k=1,3
    backspace(unit=1)
  end do
  do k=1,3
    read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
    write(2,100) testline
  end do
  cont = cont + 1
  read(1,fmt=100,end=996,err=996) testline
end do
996 if (job .LT. numjobs-1) goto 990
close(1)
close(2)
100 format(a)
999 return
end
```

*MKRPT.FOR* es un programa en FORTRAN77 que genera un reporte para impresión, con la mínima cantidad de información, a partir de los ficheros de salida \*.LOG de *Gaussian98*. En forma semejante a *XYZOUT.FOR*, procesa una lista de trabajos obtenida del fichero

## *APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD*

---

**loteLOG.dat** anotados (manteniendo la alineación a la izquierda, sin sangrado) con el formato descrito anteriormente

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```

program deltaE
*****
* DELTAE.FOR *
* Procesa un fichero con los nombres de un conjunto de *
* reportes *.OUT y extrae las energías y los nombre de *
* fichero para ordenarlas de menor a mayor (descendente- *
* mente) y calcular las diferencias (en kcal/mol). *
*****
external getjobs,getnames,getintune,ordena
call calcDE(getjobs,getnames,getintune,ordena)
stop 'Salida al fichero DIFF.ERG'
end

c%
-----
* SUBROUTINAS
*-----%
c
subroutine getjobs ()
*****
* GETJOBS *
* Procesa el fichero loteOUT.dat en busca del o los nombres *
* de los ficheros *.log de trabajo, así como del número de *
* átomos de cada problema. Esta información se pasa a la *
* rutina principal en forma de bloques COMMON nombrados. *
*****
common /counters/ atomos, numjobs, multip
common /nombres/ nfile
integer atomos(30),multip(30),numjobs,ioerr
character*30 fname, nfile(30)
open(unit=3,file='loteOUT.dat',access='sequential',
& status='old')
read(unit=3,fmt=200,iostat=ioerr) atomos(1),multip(1),nfile(1)
if (ioerr .LT. 0) then
print '(1x,a)', 'Error de E/S en el lote de trabajo'
goto 99
else
rewind(3)
goto 90
end if
90 numjobs = 0
91 numjobs = numjobs + 1
read(unit=3,fmt=200,end=92,err=99) atomos(numjobs),
& multip(numjobs),
& nfile(numjobs)
goto 91
200 format(i2,1x,i1,1x,a)
92 close(3)
99 return
end

c
subroutine getnames (fname)
*****
* GETNAMES *
* Aquí se componen los nombres de los ficheros de entrada *
* (fuente) y de salida (fichero *.XYZ). *
*****
common /names/ fuente
character*30 fuente,
& ctest*1, fname
integer pos
c determinando el numero de caracteres no-nulos en FNAME
ctest = fname(1:1)
pos = 1
do while (ctest .NE. ' ')
pos = pos + 1
ctest = fname(pos:pos)
end do
fuente = fname(1:pos-1)//'.out'
return

```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```

end
c
  subroutine getintune (keyword,keytabs,keysize,testline)
*****
* GETINTUNE *
* Realiza una búsqueda secuencial en el fichero fuente por *
* una palabra clave (KEYWORD) y localiza el puntero de *
* datos en la posición adecuada para comenzar la lectura *
* de datos. *
* Valores generados por la opción IOSTAT=ioerr *
* ioerr < 0 => final de archivo alcanzado *
* ioerr = 0 => operación e/s exitosa *
* ioerr > 0 => error de e/s *
*****
  common /flags/ eof
  logical eof
  character*81 testline, keyword
  integer keytabs,keysize,init,fin,ioerr
  eof = .FALSE.
  init = keytabs + 1
  fin = keytabs+keysize
  do while (testline(init:fin) .NE. keyword(1:keysize))
    read(unit=1,fmt='(a)',end=900,iostat=ioerr) testline
  end do
  900 if (ioerr .LT. 0) eof = .TRUE.
  return
end
c
  subroutine ordena(jobs,vector1,vector2)
*****
* ORDENA *
* Subrutina para ordenar los registros del vector numérico *
* 'vector1' de menor a mayor, al mismo tiempo ordena los *
* registros del vector de cadenas 'vector2' que contiene *
* los nombres de fichero asociados a las energías del *
* primer vector. *
*****
  double precision vector1,temp
  character*30 vector2, ctemp
  dimension vector1(jobs),vector2(jobs)
  integer i,j
  do i =1, jobs
    do j = i + 1, jobs
      if (vector1(i) .GT. vector1(j)) then
        temp = vector1(i)
        vector1(i) = vector1(j)
        vector1(j) = temp
        ctemp = vector2(i)
        vector2(i) = vector2(j)
        vector2(j) = ctemp
      end if
    end do
  end do
  return
end
c
  subroutine parsEnergy (linea)
*****
* PARSENERGY *
* Analiza una cadena de texto en busca de un registro nume- *
* rico de la forma -xxxxxxxxxxxxxx y lo lee en una varia- *
* ble real de doble precisión. *
*****
  common /ergodic/ energy
  common /tester/ cenergy
  character linea*81,ctest,cenergy*20
  double precision energy
  integer i,j,init,fin,ioerr
  i = 1

```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```

cctest = ' '
do while (ctest .NE. '=')
  cctest = linea(i:i)
  i = i + 1
end do
do while (ctest .NE. '-')
  cctest = linea(i:i)
  i = i + 1
end do
init = i-1
ctest = linea(init:init)
j = init
do while (ctest .NE. ' ')
  cctest = linea(j:j)
  j = j + 1
end do
fin = j
cenergy = linea(init:fin)
read(cenergy,'(bz,f16.9)',iostat=ioerr) energy
if (ioerr .GT. 0) then
  print *, 'Error al procesar registros numéricos'
end if
return
end

c
  subroutine calcDE (getjobs,getnames,getintune,ordena)
*****
* CALCDE *
* Rutina principal. Abre un lote de trabajo (el fichero *
* loteOUT.dat) para obtener las energias de cada uno de los *
* ficheros *.OUT enlistados y ordenarlas de acuerdo a su *
* estabilidad relativa en forma descendente. Calcula las *
* diferencias de estabilidad (en kcal/mol) y la población *
* respecto al compuesto mas estable (de acuerdo a la *
* distribucion de Boltzmann). *
* Los resultados se anotan en una tabla contenida en el *
* fichero 'DIFF.ERG'. *
*****
  common /counters/ atomos, numjobs, multip
  common /nombres/ nfile
  common /names/ fuente
  common /flags/ eof
  common /ergodic/ energy
  logical eof
  character*30 fuente, salida*8,c1,c2
  integer atomos(30),multip(30),numjobs,ioerr,k
  character*30 fname, nfile(30)
  character*81 testline, keyword
  parameter (jobs = 30)
  double precision Energia,energy,dE,dN
  dimension Energia(jobs)
  character*6 kkelvin
  real kelvin

c Temperatura absoluta para el analisis de poblacion de Boltzmann
  parameter (kelvin = 298.15)
  write(ckelvin,'(f6.2)') kelvin

c Preparacion del fichero de salida de resultados
  open(unit=2,
    & file='diff.erg',
    & access='sequential',
    & status='unknown')

c Encabezados del fichero de salida
  write(unit=2,fmt=320) 'Compuesto','Energia','DeltaE','N1/Nj'
  write(unit=2,fmt=321) '(u. a.)','(kcal/mol)',
    & '(T='//ckelvin//' K)'
  write(unit=2,fmt=330) ('----',k=1,15)

c Lectura del fichero del lote de trabajo
  call getjobs()

c Comienza el procesamiento de cada fichero *.OUT enlistado%

```

## APÉNDICE C. PROGRAMAS DE UTILIDAD

```
c en 'loteOUT.dat'
do k = 1, numjobs-1
  Energia(k) = 0
  testline = ' '
  fname = nfile(k)
  atoms = atomos(k)
  multiplicidad = multip(k)
  call getnames(fname)
  open(unit=1,file=fuente,access='sequential',status='old')
  read(1,'(a81)',iostat=ioerr) testline
  if (ioerr .GT. 0) then
    print '(1x,a16,2x,a12)', 'Error de E/S en:',fuente
  else
    rewind(unit=1)
  end if
  keyword = 'Done'
  keytabs = 5
  keysize = 4
  call getintune(keyword,keytabs,keysiz, testline)
  call parsEnergy(testline)
  Energia(k) = energy
end do
close(1)
c Ordenamiento de los registros de menor a mayor
call ordena(numjobs,Energia,nfile)
c Calculo de las diferencias de energia y del análisis de%
c poblacion de Boltzmann entre el compuesto mas estable y%
c los otros (k-1) compuestos
do k = 1, numjobs-1
  dE=(Energia(k)-Energia(1))*4.3597482*602213.67/4184
  dN=exp( (Energia(1)-Energia(k))*4.3597482E-18
&      / (1.380658E-23*kelvin))
  write(2,310) nfile(k),Energia(k),dE,dN
end do
write(unit=2,fmt=330) ('----',k=1,15)
close(2)
c Lista de formatos de los ficheros de entrada/salida
310 format(1x,a8,4x,f16.9,4x,f8.2,4x,E10.4)
320 format(1x,a9,6x,a7,12x,a6,8x,a5)
321 format(16x,a7,10x,a10,2x,a12)
330 format(1x,15a4)
return
end
```

*DELTAE.FOR* toma un fichero de lotes llamado **loteOUT.dat** que contiene una lista con los nombres de dos o más ficheros \*.OUT (reportes generados con *MKRPT.FOR* a partir de los ficheros de salida de resultados de *Gaussian98*) y lee las energías totales, las ordena en forma descendente de acuerdo a su estabilidad relativa y calcula las diferencias de energía entre el compuesto más estable de la lista y los compuestos subsecuentes (energía de estabilización, en kcal/mol), poniendo estos resultados en forma de tabla en el fichero **DIFF.ERG**; para facilitar la edición, aunque se ha llamado al fichero de lotes de forma diferente, se conserva la sintaxis del fichero **loteLOG.dat**.



# Theoretical Study of the Structure and Bonding of a Metal–DNA Base Complex: Al–Guanine

Anastassiia Moussatova, Marco-Vinicio Vázquez, and Ana Martínez\*

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, México D.F., México*

O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, and J. V. Ortiz

*Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701*

David B. Pedersen and Benoit Simard

*Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada*

*Received: May 23, 2003; In Final Form: August 4, 2003*

Tautomerism in the most-stable isomers of Al–guanine complexes and their cations is studied with density functional theory and second-order perturbation theory calculations. Electron propagator calculations on vertical ionization energies and Dyson orbitals provide information on the electronic structure in the most-stable neutral doublets, as well as in the corresponding singlets and triplets. The Al–guanine complex consists of a positively charged Al ion with two localized valence electrons coordinated to a negatively charged guanine with an unpaired, delocalized  $\pi$  electron. Three isomers have very similar energies; however, the most-stable form has a markedly different ionization energy. Ionization energies for the second and third forms almost coincide. Predicted ionization energies are in close agreement with recent spectra. In all three cases, the first ionization energy corresponds to a cationic, singlet final state where the unpaired, delocalized  $\pi$  electron on guanine has been removed, whereas the second ionization energy corresponds to the removal of an electron from a 3s-like orbital on the Al ion. Changes in Mulliken charges and optimized structures between neutrals and cations confirm these qualitative conclusions.

## Introduction

The potential of some metals to interrupt DNA replication processes has been related to the ability of metals to stabilize tautomers of the DNA bases that are incompatible with the formation of Watson–Crick<sup>1</sup> base pairs and double helices.<sup>2–4</sup> Studies of metal–DNA base complexes provide valuable thermodynamic and structural information relevant to discussions of metal effects on biological processes involving DNA. The current interest in DNA is not restricted to its role in biology. In particular, the advent of molecular electronics has stimulated interest in regard to the possibility of exploiting this molecule in functional electronic devices and in molecular computing.<sup>5,6</sup> Metals complexed with DNA may function as electron acceptors or donors and have been successfully used to study charge transport through strands of DNA. This may make DNA useful as a molecular wire in molecular-scale electronic devices. Model complexes have been prepared to explore systematically how different structural and electronic factors may influence electron-transfer reactions. The DNA helix represents a novel medium for examining electron-transfer processes<sup>5,6</sup> such as charge transport through  $\pi$ -stacks.

In theoretical studies of metal complexes with DNA,<sup>3,7,8</sup> the best metal-binding site of the DNA bases seems to be N7 (see Figure 1). Most theoretical studies of metal–DNA interactions

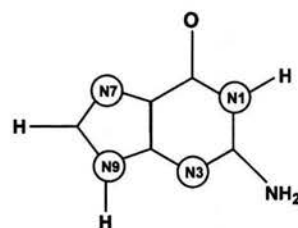
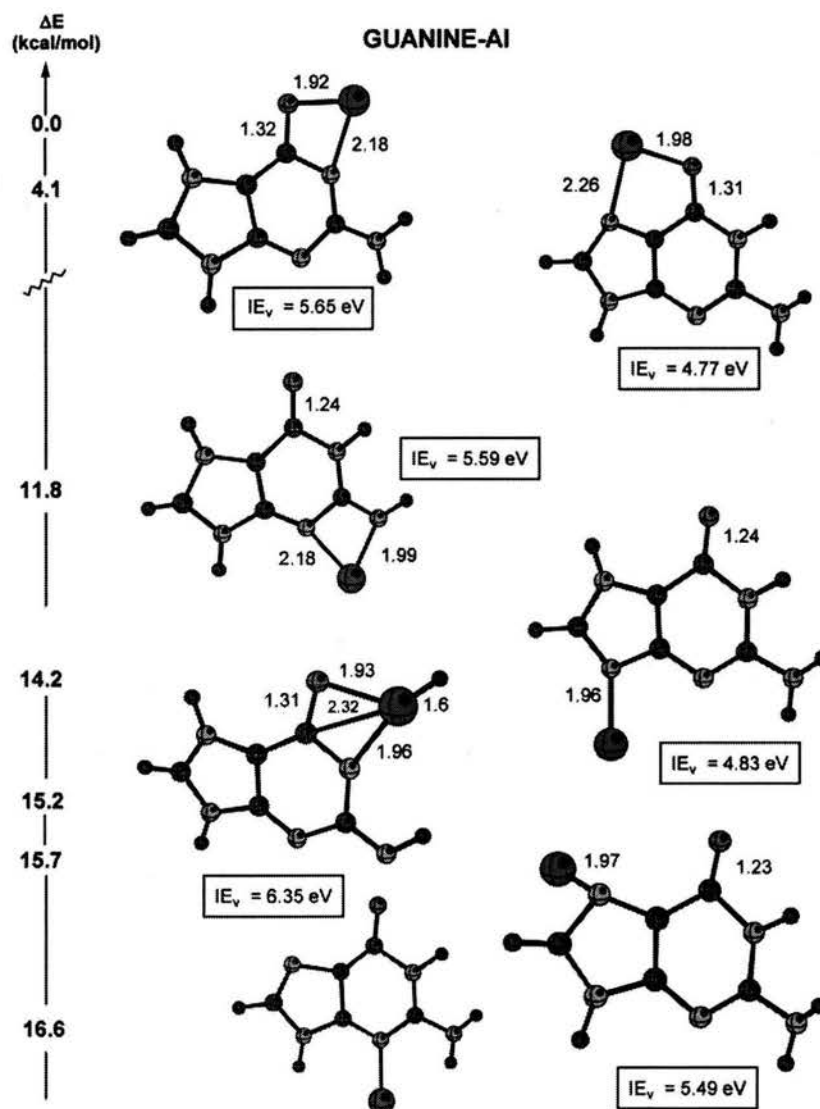


Figure 1. Numbering scheme of guanine.

have focused on guanine complexes in which metal cations are bound to N7.<sup>7,8</sup> The binding of Na and K cations to guanine is favored at the N7 position, according to recent density functional theory (DFT) calculations.<sup>9</sup> Little is known about the energetics or properties of isomers of metal–guanine complexes in which the metal binds to sites other than N7. It is not clear whether an analogous affinity for N7 also applies to neutral metal atoms.

A study of gas-phase Al–guanine complexes prepared with laser ablation and characterized by photoionization spectroscopy and mass spectrometry has recently been reported.<sup>10</sup> Photoionization efficiency spectra were collected and used to determine the ionization energies of gas-phase Al–guanine. Variations in the conditions of the laser-ablation source produced two different isomers. In this experiment, the onset of an ion signal can be associated with the adiabatic ionization energies of each complex, whose values are  $5.6 \pm 0.1$  and  $4.65 \pm 0.01$  eV. This interpretation was confirmed by DFT calculations, which suggested that the more stable form, with the larger adiabatic

\* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: martina@matilda.iimatercu.unam.mx.



**Figure 2.** Optimized Al-guanine complexes, relative energies, and vertical ionization energies.

ionization energy, corresponds to a previously unencountered structure where both N atoms in the five-membered ring of guanine are covalently bound to H atoms.

A more thorough theoretical investigation is presented in this work. First, previously ignored tautomeric structures are investigated. Energetic and structural differences between the most-stable forms are examined with second-order perturbation theory, which is a technique more likely to properly describe dispersive interactions between metal centers and guanine. Vertical ionization energies of the most-stable isomers pertaining to cationic singlets and triplets are calculated with *ab initio* electron propagator calculations. Corresponding Dyson orbitals describe differences in the electronic structure between neutral doublets and cationic final states. Assignments of experimental ionization energies are made and qualitative conclusions on the nature of bonding between the Al atom and guanine are drawn from these calculated data. Atomic charges provide qualitative confirmation of these conclusions. In addition, harmonic vibrational frequencies, which are byproducts of the structural investigations, also are presented.

## Methods

**Density Functional Calculations.** All calculations have been performed with Gaussian 98.<sup>11</sup> Full geometry optimization without symmetry constraints was performed using the Becke-

Perdew 86 functional<sup>12</sup> and the 6-311+G(2d,p) basis.<sup>13</sup> A systematic examination of tautomers and metal-guanine coordination geometries was undertaken. Optimized minima were verified with frequency calculations. Visualization of the results was done with the Cerius package<sup>14</sup> and the MOLEKEL<sup>15</sup> program.

**Electron Propagator Calculations.** The most-stable structures were reoptimized at the MP2/6-311G\*\* level. Electron propagator calculations<sup>16</sup> were performed in the P3 approximation<sup>17,18</sup> on the reoptimized structures with the same basis, using a modified version of Gaussian 98.<sup>11</sup> P3/6-311G\*\* calculations have enjoyed extensive success in the accurate prediction of photoelectron spectra of DNA bases.<sup>19</sup> Dyson orbitals pertaining to each of the ionization energies are plotted with MOLDEN.<sup>20</sup> For each ionization energy, there is a Dyson orbital, defined by

$$\varphi^{\text{Dyson}}(x_1) = N^{1/2} \int \Psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \times \Psi_{N-1}^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N$$

where the initial and final many-electron states have  $N$  and  $N - 1$  electrons, respectively. Thus, the Dyson orbital represents an overlap between two states with different numbers of electrons and is a correlated generalization of a canonical, Hartree-Fock orbital.

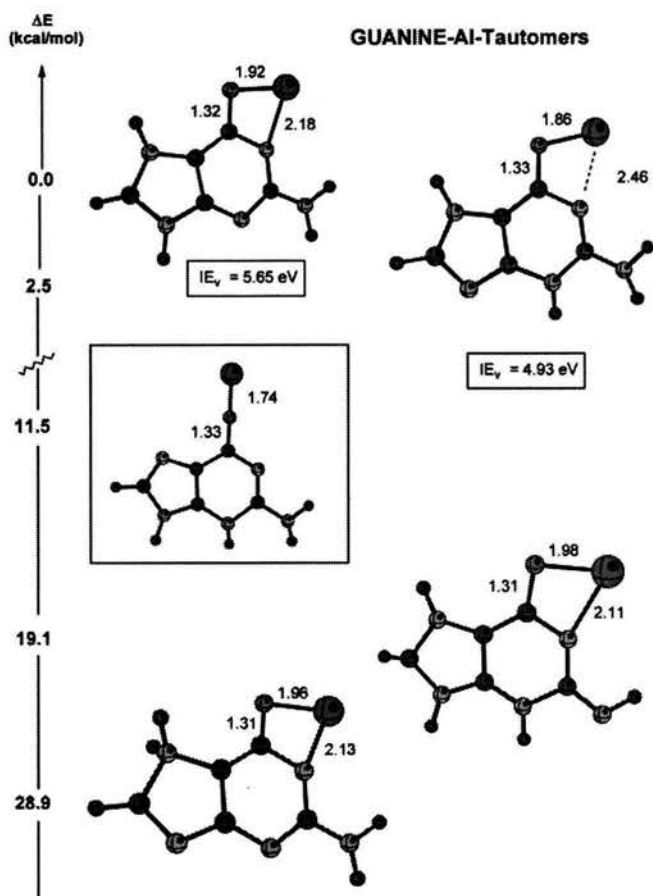


Figure 3. Tautomers of the most-stable Al–guanine complexes, relative energies, and vertical ionization energies.

## Results and Discussion

**Density Functional Calculations.** To determine the position of the Al atom in the Al–guanine complex, several initial geometries were used. We considered the Al atom bound to the N7 or N3 atom, the Al atom inserted into the N1–H bond, and the Al atom bridging the N3 and N9 positions. Figure 2 shows all the geometries that were optimized. Several initial structures where the Al atom interacts with  $\pi$  rings also were examined. Vertical ionization energies are included. There are seven stable structures, with an energy difference of <20 kcal/mol. The most-stable structures are planar, with the Al atom bound to the O atom of the guanine. The first structure has an Al bridge between the N1 and O positions, whereas the second structure has the Al bound to the O and N7 atoms. The energy difference between these two structures is 4.1 kcal/mol. In both isomers, the formation of Al–O–N bridges suggests that this geometry is characteristic of neutral metal–DNA complexes. Similar results have been obtained for Al complexes with cytosine.<sup>21</sup> The predicted vertical ionization energy of the most stable structure is 5.65 eV. This value is in reasonable agreement with the experimentally determined photoionization threshold of  $5.6 \pm 0.1$  eV. The second experimental value ( $4.65 \pm 0.01$  eV) is comparable to the 4.77 eV vertical ionization energy predicted for the second-most-stable isomer of Al–guanine. The binding of metal ions to DNA bases is known to affect the relative stabilities of keto and enol isomers.<sup>3,22</sup> Complexation with Al stabilizes the keto form of guanine, relative to the enol form.

Several tautomers of each of the two most-stable complexes were optimized. The lowest-energy tautomers of both isomers are shown in Figures 3 and 4, and they are keto forms. In Figure

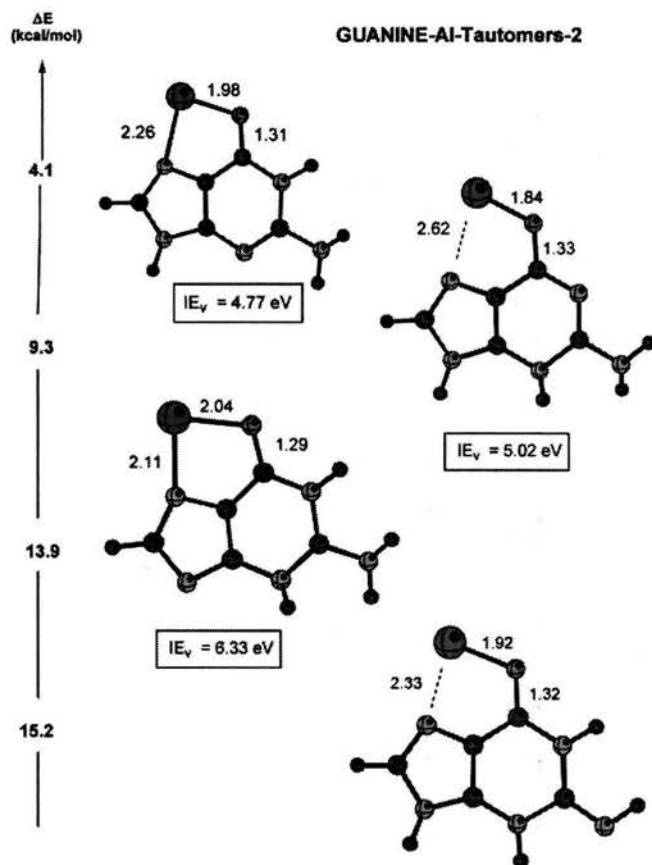


Figure 4. Tautomers of the second Al–guanine complex, relative energies, and vertical ionization energies.

3, the tautomers of the most stable complex are shown. There are two stable structures, with an energy difference of 2.5 kcal/mol. Figure 4 contains the tautomers of the second isomer. The energy differences, with respect to the global minimum, are shown. For this isomer, there are also two stable tautomers; however, the energy difference is slightly higher (5.2 kcal/mol), in comparison with the first isomer (2.5 kcal/mol). For Al–guanine, there are two stable isomers, each with two stable tautomeric forms, within 10 kcal/mol, as can be observed in Figure 5.

These results suggest that the Al atom is bound to the O and N atoms in the Al–guanine species present in the experiment and that Al–guanine bonding chiefly involves aluminum interaction with lone pairs. The most stable isomer is one in which both of the N atoms in the five-membered ring of guanine are bound to H atoms. This unusual form was first proposed in the original experimental report.<sup>10</sup>

The lowest species in Figure 5 are the most thermodynamically stable forms of Al–guanine in the gas phase. Chemical properties of both isomers can be expected to differ significantly. A higher ionization energy will characterize a species with a higher oxidation potential. Differences between vertical and adiabatic ionization energies were obtained by optimization of the cations of the most-stable isomers and tautomers. Figure 6 shows the optimized structures of the cationic systems. All systems are singlets, whereas the neutrals are doublets. Significant structural changes occur between the neutral (Figure 5) and cationic (Figure 6) geometries. The biggest difference pertains to the Al–N bond distance. For the cationic species, this bond length is larger than that for the neutral geometry. The stability order of the cationic systems is different. The most stable cation corresponds to the third neutral structure. The most

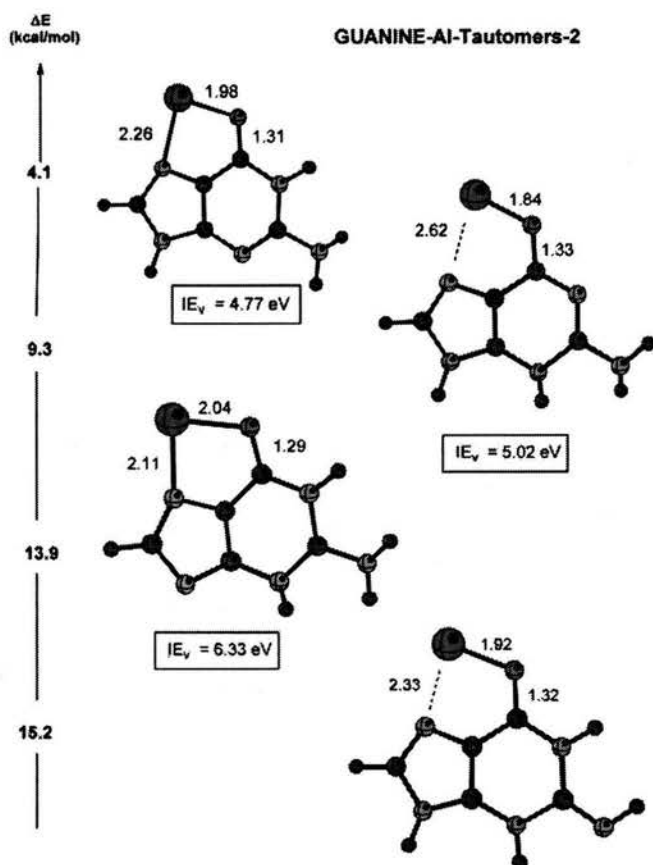


Figure 5. Four most-stable Al-guanine complexes, relative energies, and vertical ionization energies.

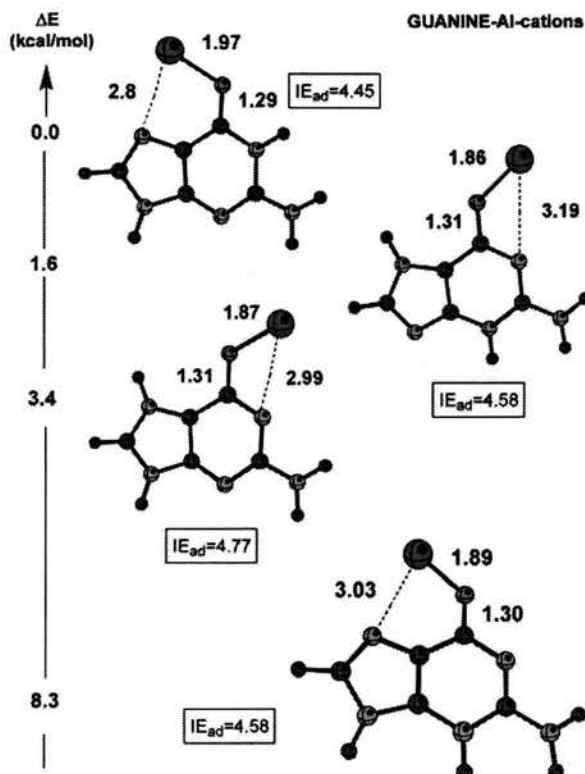


Figure 6. Optimized cationic structures corresponding to the four most-stable neutral structures, relative energies, and adiabatic ionization energies.

stable neutral structure corresponds to the third one of the cation. This reordering might be expected when the energy differences are so small. In contrast, vertical and adiabatic ionization

energies differ markedly, because of the distinct geometries of neutrals and cations.

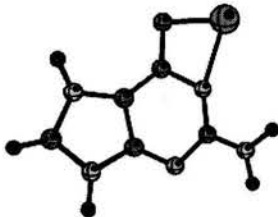

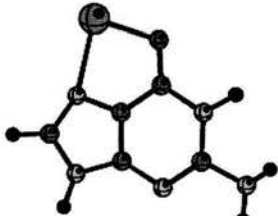

Harmonic vibrational frequencies and Mulliken atomic charges are shown in Table 1. The charges provide an approximate guide to differences in electronic distributions pertaining to vertical and adiabatic ionization energies of the neutral complexes. (Charges for cations are given for the optimized neutral and cationic geometries.) These charges indicate that the O atom is negative and the Al atom is positive in all the isomers (neutral and cationic), as expected from the electronegativities of oxygen and aluminum. Because the aluminum is positive and the overall charge of the guanine is negative, the complex seems to have ionic character.

**Electron Propagator Calculations.** Electron propagator calculations were preceded by MP2/6-311G\*\* reoptimizations of the three lowest structures found with DFT methods. Dispersion interactions between Al and guanine are likely to be described better with MP2 than with DFT methods, and significant differences between optimized geometries are obtained. Although the lowest structure undergoes very little rearrangement of the nuclei, in the other two structures, there is somewhat greater nonplanarity in the Al positions and in the pyramidalization of the amine nitrogen. In addition, the order of the second and third isomers of Figure 5 is reversed and the corresponding MP2 isomerization energies, relative to the lowest structure, are 7.9 and 11.2 kcal/mol. However, spin contamination is not uniform in the three structures. The  $\langle S^2 \rangle$  values are 0.77, 0.86, and 0.92 for the three structures, respectively. Therefore, spin-projected MP2 energies were evaluated. Projected values of  $\langle S^2 \rangle$  are 0.75, 0.76, and 0.77, respectively. Corresponding relative energies for the second and third isomers are 4.2 and 5.5 kcal/mol. Relative energies at the MP2 level, especially of this low magnitude, are not definitive; however, they do indicate the need to consider all low-lying isomers in the interpretation of experiments based on laser-ablation synthesis of the gas-phase species.

Results of P3/6-311G\*\* electron propagator calculations on the vertical ionization energies of the three lowest isomers are shown in Table 2. In each case, the lowest singlet and triplet states of the cation were studied. For the lowest isomer, the lowest vertical ionization energy is 5.99 eV. This value is somewhat higher than the DFT value and the experimental value of  $5.6 \pm 0.1$  eV that pertains to the photoionization threshold. The latter datum is likely to apply to an adiabatic ionization energy, and the calculated result provides a reasonable upper bound. In Figure 7, the Dyson orbital pertaining to the first ionization energy is shown. The largest amplitudes in this  $\pi$  orbital are found on the two C atoms between the N1 and N7 positions. Contributions from atoms in the five-member ring are also important. Minor lobes on the O and N1 centers also are present. Thus, the least-bound electron is localized on the guanine; Al contributions are very small. One may infer that the neutral complex may be described approximately as a complex of a guanine anion and an Al cation. The importance of such charge-transfer states in metal-DNA complexes was proposed in a previous publication regarding the photochemistry of cytosine.<sup>21</sup> When an electron is removed from this Dyson orbital, the Al cation is subject to an enhanced positive charge at the nearest C atom and it rotates to a relatively remote position while preserving its strong ionic bond with oxygen. A vertical ionization energy corresponding to an excited state of the cation of the lowest structure is predicted at 7.42 eV. Here, the final state is a triplet. In the Dyson orbital plot, the largest amplitudes are localized in an s-like lobe on the aluminum.



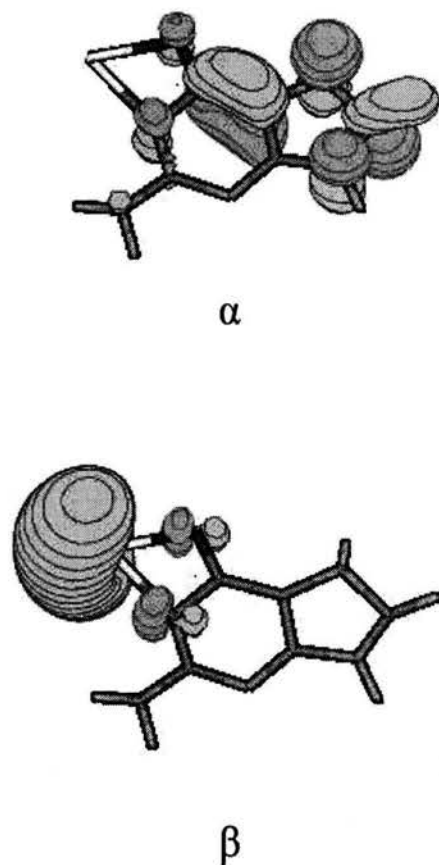
TABLE 1: Harmonic Vibrational Frequencies and Mulliken Atomic Charges for the Most-Stable Neutral Complexes<sup>a</sup>

	Atomic charges (neutral)	Atomic charges (cations)	Harmonic Frequencies
	Al = 0.24 O = -0.55 C = 0.37 N = -0.43	not optimized Al = 0.39 O = -0.48 C = 0.46 N = -0.39	63 129 134 179 219 273 308 332 383 405 418 440 462 481 495 569 615 620 668 692 699 739 799 874 1014
		optimized Al = 0.56 O = -0.58 C = 0.49 N = -0.45	1041 1048 1078 1145 1195 1284 1296 1326 1368 1397 1417 1458 1568 1582 1607 3052 3495 3560 3613
	Al = 0.23 O = -0.57 C = 0.42 N = -0.42	not optimized Al = 0.45 O = -0.49 C = 0.46 N = -0.38	37 63 110 188 203 253 300 320 329 367 375 451 462 492 564 566 598 607 615 670 683 692 815 908 996
		optimized Al = 0.60 O = -0.59 C = 0.52 N = -0.48	1019 1044 1111 1150 1196 1244 1268 1334 1366 1425 1459 1468 1543 1564 1606 3195 3437 3481 3546 3568
	Al = 0.12 O = -0.53 C = 0.45 N = -0.32	not optimized Al = 0.40 O = -0.44 C = 0.50 N = -0.28	55 105 151 156 205 275 292 322 337 368 393 398 456 475 512 524 580 593 604 658 688 706 809 895 972
		optimized Al = 0.52 O = -0.51 C = 0.56 N = -0.31	993 1069 1101 1131 1230 1248 1305 1334 1348 1414 1435 1510 1543 1585 1594 3214 3455 3493 3537 3558
	Al = 0.25 O = -0.58 C = 0.52 N = -0.30	not optimized Al = 0.46 O = -0.50 C = 0.58 N = -0.26	58 76 109 170 238 276 289 321 352 405 436 452 472 540 543 588 607 640 648 683 707 745 824 892 917
		optimized Al = 0.55 O = -0.55 C = 0.57 N = -0.31	1039 1069 1118 1150 1223 1251 1306 1313 1344 1386 1404 1484 1510 1576 1601 3192 3281 3382 3515 3539

<sup>a</sup> "Optimized" denotes the atomic charge in the cation for a cationic geometry, and "not optimized" represents that for an optimized neutral geometry.

In the second-most-stable structure, ionization energies pertaining to singlet and triplet final states are calculated to be 4.52 and 6.82 eV, respectively. The former datum is in good agreement with the experimental value of  $4.65 \pm 0.01$  eV. The presence of an isomer with a lower ionization threshold is produced by the introduction of ammonia gas in the plasma source. Dyson orbitals for this structure (Figure 8) are approximately similar to their counterparts in the

lowest structure. For the lowest ionization energy, where the final state is a singlet, the Dyson orbital still has large amplitudes on the C atom that is nearest to the Al atom. As in the first structure, the removal of an electron from this orbital causes the Al cation to rotate away from the six-member ring while maintaining its strong bond to oxygen. Some distortion of the Dyson orbital, with respect to its counterpart in the lowest isomer, is obtained. In the second



**Figure 7.** Dyson orbitals for ionization energies pertaining to singlet ( $\alpha$ ) and triplet ( $\beta$ ) states of the cation of the lowest structure.

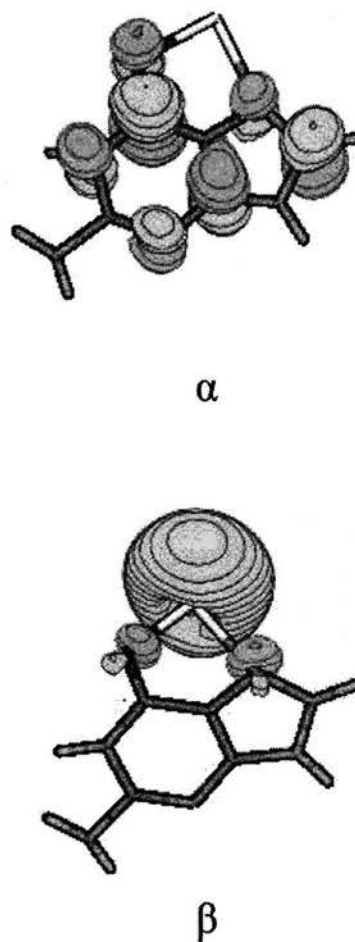
**TABLE 2: P3/6-311G\*\* Vertical Ionization Energies**

final state	vertical ionization energy (eV)		
	structure 1	structure 2	structure 3
singlet	5.99	4.52	5.82
triplet	7.42	6.82	7.23

Dyson orbital, localization on an s-like lobe of the aluminum is observed again.

Deviations from planarity in the third structure are evident from an examination of the corresponding Dyson orbitals in Figure 9. For the singlet final state, the vertical ionization energy is 5.82; for the triplet final state, the corresponding transition energy is 7.23 eV. The near coincidence of the lowest vertical ionization energy calculated for this isomer with its counterpart for the lowest isomer (5.99 eV) and the small isomerization energy that separates the two neutral species suggests that the experimental peak could have contributions from both isomers. In the first Dyson orbital, there is some mixing between  $\sigma$  and  $\pi$  lobes. The distribution of this orbital over the atomic centers also is changed, relative to the two lower isomers. As mentioned previously, there is little localization on aluminum in this case. The opposite is true for the second Dyson orbital, which is dominated by an s-like lobe on aluminum.

For all three structures, the least-bound electron corresponds to a delocalized Dyson orbital that is spread over many guanine atoms. In the two lowest structures, the Dyson orbital is clearly of the  $\pi$  type. At higher ionization energies, there are corresponding Dyson orbitals, which consist chiefly of s-functions on aluminum. Therefore, the neutral complex consists approximately of a guanine anion and an Al cation with two valence electrons in an s-like lobe. A bound guanine anion with an unpaired  $\pi$  electron has not yet been encountered in the gas phase.



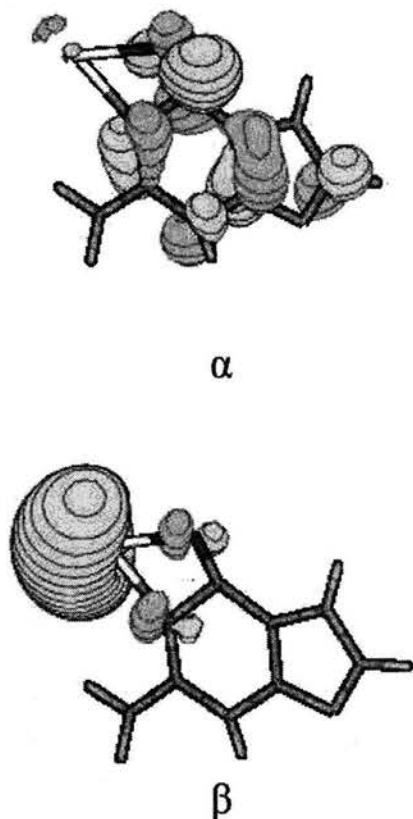
**Figure 8.** Dyson orbitals for ionization energies pertaining to singlet ( $\alpha$ ) and triplet ( $\beta$ ) states of the cation of the second-lowest structure.

## Conclusions

The most stable structure of the Al-guanine complex has two N-H bonds on the five-member ring. The metal atom bridges between the O and N1 positions. This unprecedented structure has an ionization energy that may be assigned to the photoionization threshold at  $5.6 \pm 0.1$  eV, which has been observed in recent experiments.<sup>10</sup> An electron is removed from a  $\pi$  Dyson orbital that resides chiefly on the guanine. In the corresponding cationic state, the oxygen-bound Al atom is more remote from the N1 atom. Depletion of the electronic charge in the nearest C atom, which has large amplitudes in the Dyson orbital, explains this structural change in the cation. A higher ionization energy is predicted to correspond to a Dyson orbital that consists chiefly of s-functions on aluminum.

At an energy  $\sim 4$  kcal/mol higher, one can find an Al-guanine complex where the metal atom bridges between the O and N7 atoms. The ionization energy of this species is similar to that of the spectral feature at  $4.65 \pm 0.01$  eV, which is produced under different source conditions.<sup>10</sup> The Dyson orbitals corresponding to the first and second ionization energies calculated with electron propagator theory remain localized on guanine and on the metal atom, respectively. Structural changes in the cations are responses to the removal of negative charge from the C atom nearest to the Al atom.

A tautomer of the lowest structure is the third-most-stable isomer in MP2 calculations, but it is within 1 kcal/mol of the second structure. Ionization energies of this structure are similar to those of the lowest isomer. The distribution of the Dyson orbitals also is qualitatively similar. The observed spectral



**Figure 9.** Dyson orbitals for ionization energies pertaining to singlet ( $\alpha$ ) and triplet ( $\beta$ ) states of the cation of the third-lowest structure.

feature at  $5.6 \pm 0.1$  eV also may have contributions from this structure. Many less-stable tautomeric forms also have been examined.

The Al–guanine complex exhibits considerable charge transfer from Al to guanine in all of its low-lying tautomers. The first two ionization energies in each structure correspond to the removal of electrons from a singly occupied, delocalized  $\pi$  orbital on guanine to produce a closed-shell cation or from a doubly occupied, localized, 3s-like orbital on Al to produce a triplet cation.

**Acknowledgment.** This work was supported by the National Science Foundation (under Grant No. CHE-0135823), DGAPA (No. IN124602), and CONACYT-NSF (No. E120.1778/2001). The authors acknowledge Sara Jiménez Cortés and María Teresa Vázquez for technical support and DGSCA/UNAM (México) for providing computer time.

## References and Notes

- (1) Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, *171*, 737.
- (2) Pichjerra, F.; Hotheinrich, D.; Zangrando, E.; Lipperte, B.; Ranacciao, L. *J. Bio. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 319.
- (3) Spomer, J.; Spomer, J. E.; Gorb, L.; Leszczynski, J.; Lippert, B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11406.
- (4) Muller, J.; Sigel, R. K. O.; Lippert, B. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 261.
- (5) Berlin, Y. A.; Burin, A. L.; Ratner, M. A. *Superlattices Microstruct.* **2000**, *28*, 241.
- (6) Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Jenkins, Y.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S. H.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Science* **1993**, *262*, 1025.
- (7) Spomer, J.; Sabat, M.; Gorb, L.; Leszczynski, J.; Lippert, B.; Hobza, P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7535.
- (8) Burda, J. V.; Spomer, J.; Leszczynski, J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 178.
- (9) Russo, N.; Toscano, M.; Grand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10272.
- (10) Pedersen, D. B.; Simard, B.; Martinez, A.; Moussatova, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6464.
- (11) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.8; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (12) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (13) (a) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. (b) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294. (c) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265. (d) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (14) *Cerius2*, Force Field-Based Simulations, April 1997; Molecular Simulations, Inc.: San Diego, CA, 1997.
- (15) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *MOLEKEL 4.2*; Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, 2000–2002.
- (16) Ortiz, J. V. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *35*, 33.
- (17) Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7599.
- (18) Ferreira, A. M.; Seabra, G.; Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. In *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*; Cioslowski, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2001; Vol. 131.
- (19) (a) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 822. (b) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 1547. (c) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8411. (d) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8782. (e) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12304. (f) Dolgouitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 831.
- (20) Schaftenaar, G. *MOLDEN 3.4*; CAOS/CAMM Center: Nijmegen, The Netherlands, 1998.
- (21) Pedersen, D. B.; Zgierski, M. Z.; Denomme, S.; Simard, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6686.
- (22) Muller, J.; Sigel, R. K. O.; Lippert, B. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 261.