



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**ESTUDIO DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES POR MEDIO DE LA  
APLICACIÓN DE LA TEORÍA MØLLER-PLESSET LOCAL**

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

PRESENTA

Abraham Emmanuel Reyes Pallares



TUTOR: Dr. Sergei Fomine

AÑO: 2007



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.

**Gracias Padre Celestial Jehová, por el don de la vida...**

**A Nin**

Con todo mi amor.

**A mi primo Gabriel (Gaby)  
(Que en paz descansa)**

Tu y yo volveremos a hablar de relatividad y cuantos.  
(Hechos 24:15; San Juan 5:28, 29)

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi tutor, el Dr. Sergei Fomine. Muchas gracias por estar siempre listo para resolver mis dudas, por su acertada guía, por su ejemplo al ser científico comprometido, y sobre todo por la amistad.

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

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

Al CONACYT por el apoyo económico para realizar este trabajo (beca 168593).

A la Dirección General de Estudios de Postgrado por la beca otorgada.

A mis padres, por su amor y apoyo.

# ÍNDICE

	Pág.
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>OBJETIVOS</b>	4
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>MARCO TEÓRICO</b>	6
<b>3.1 INTERACCIONES INTERMOLECULARES</b>	7
<b>3.1.1 NATURALEZA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES</b>	10
<b>3.1.1.1 Puente de Hidrógeno</b>	10
<b>3.1.1.2 Interacciones Electrostáticas</b>	12
<b>3.1.1.3 Interacciones de Transferencia de Carga</b>	12
<b>3.1.1.4 Interacciones de Dispersión</b>	13
<b>3.1.1.5 Fuerzas Repulsivas</b>	13
<b>3.2 ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES</b>	13
<b>3.2.1 MODELOS TEÓRICOS</b>	14
<b>3.2.1.1 Mecánica Molecular</b>	17
<b>3.2.1.2 Estructura Electrónica</b>	18
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>TEORÍA MØLLER-PLESSET CANÓNICA Y LOCAL</b>	21
<b>4.1 CORRELACIÓN ELECTRÓNICA</b>	23
<b>4.1.1 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LA CORRELACIÓN</b>	24
<b>4.2 TEORÍA DE PERTURBACIONES DE MUCHOS CUERPOS</b>	27
<b>4.2.1 VIRTUDES Y DESVENTAJAS DE LA TEORÍA MØLLER-PLESSET</b>	31

<b>4.3 ERROR DE SUPERPOSICIÓN DE LA BASE</b>	33
<b>4.4 TEORÍA MØLLER–PLESSET LOCAL</b>	37
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>ESTUDIO TEÓRICO</b>	41
<b>5.1 COMPARACIÓN DEL MÉTODO LMP2 CON MP2 CANÓNICO</b>	42
<b>5.1.1 DETALLES COMPUTACIONALES</b>	42
<b>5.1.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	43
<b>5.1.2.1 Dímeros de Benceno</b>	43
<b>5.1.2.2 Dímeros de Pirimidina</b>	48
<b>5.1.2.3 Dímeros de Naftaleno</b>	52
<b>5.2 INTERACCIONES AROMÁTICO–H<sub>2</sub>O</b>	57
<b>5.2.1 DETALLES COMPUTACIONALES</b>	58
<b>5.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	61
<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	71
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	74

## Resumen en Español

Este proyecto tiene dos secciones principales. Primero, un detallado estudio comparativo de los métodos Møller–Plesset Local hasta segundo orden (LMP2) y Møller–Plesset Canónico hasta segundo orden (MP2) como dos herramientas para el estudio de interacciones intermoleculares. La segunda sección consiste en el estudio de complejos formados por moléculas aromáticas y el agua. Se respondió la pregunta: ¿Cómo se relaciona la estructura electrónica con la geometría que adoptan estos complejos?

Se utilizó el programa Jaguar 4.2 para las optimizaciones de la geometría y las evaluaciones de energía single point a nivel LMP2. En el caso de MP2, se utilizó el programa Gaussian 98 revisión A9 para llevar a cabo los cálculos.

A diferencia de MP2, las energías de estabilización calculadas con el método LMP2 resultaron estar de acuerdo con las energías calculadas con métodos que toman en cuenta contribuciones a la correlación electrónica de mayor orden. Además, al calcular las energías de estabilización de las geometrías utilizando el método Møller–Plesset de cuarto orden incluyendo excitaciones sencillas, dobles, triples y cuádruples (MP4SDTQ), resultó que las geometrías optimizadas con LMP2 tuvieron una menor energía que las optimizadas con MP2, lo cual implica que LMP2 produjo una mejor descripción de los sistemas. Por lo tanto, LMP2 fue aplicado al estudio de interacciones intermoleculares. Para los sistemas aromático–agua, encontramos que dependiendo de si la molécula aromática contiene sustituyentes electrofílicos o no, se forman dos tipos de complejos: uno con el enlace OH del agua orientado hacia el plano de la molécula aromática, y el segundo con el átomo de oxígeno del agua orientado hacia el plano de la molécula aromática. Se cuantificó este efecto introduciendo el concepto de “electronegatividad molecular”, lo cual se hizo por medio de aplicar el teorema de Koopmans y la definición de electronegatividad de Mulliken, pero en este caso para moléculas.

Palabras Clave:

Local Møller–Plesset  
Interacciones intermoleculares  
Complejos aromático-agua

Tabla de Contenido

CAPITULO 1: INTRODUCCION  
CAPITULO 2: OBJETIVOS  
CAPITULO 3: MARCO TEORICO  
CAPITULO 4: TEORÍA MØLLER-PLESSET CANÓNICA Y LOCAL  
CAPITULO 5: ESTUDIO TEÓRICO  
CAPITULO 6: CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFIA

# Introducción

Ya se ha mencionado que resolver la ecuación de Schrödinger [1] implica encontrar las funciones  $\Psi$  (orbitales moleculares o atómicos para nuestro sistema) y valores de  $E$ . Debemos recordar que para problemas de muchos cuerpos no existe una única solución; es decir, podemos encontrar muchas funciones – con sus respectivos valores de energía – que satisfagan la ecuación [1]. Por lo tanto, requerimos algún medio que nos ayude a decidir si una función de onda es “mejor” que otra. Afortunadamente el teorema variacional nos provee un mecanismo para abordar este problema.

El teorema de variaciones nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental, utilizamos varias funciones de prueba, y buscamos aquella que proporcione el valor más bajo de energía.

El método Hartree-Fock (HF) es el método *ab initio* más sencillo con el que se cuenta para atacar el problema del cálculo de la función de onda y la energía para sistemas polielectrónicos. Podemos encontrar la descripción matemática rigurosa del método, junto con las aproximaciones que toma en cuenta, en un buen número de referencias.<sup>(40-43,49,50)</sup> Para nosotros solamente es necesario mencionar que este método resuelve el problema mediante la técnica del campo autoconsistente (SCF self-consistent field). Para poder aplicar la técnica del campo autoconsistente, que es un cálculo iterativo, primero se hace una aproximación teórica: se supone que cada electrón se mueve en el campo producido por el núcleo y una nube de carga hipotética debida a los electrones. Con esta suposición y la técnica SCF se refinan las soluciones gradualmente hasta obtener los mejores orbitales posibles.<sup>(40)</sup>

Sin embargo, al utilizar una nube de carga hipotética en la técnica SCF, este método toma en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. Como los electrones se repelen entre sí, se deben considerar las interacciones instantáneas entre ellos debido a que sus movimientos están correlacionados.

# OBJETIVOS

Nuestro objetivo se divide en dos partes: primero, llevar a cabo un estudio comparativo de los métodos MP2 y LMP2 en su aplicación al estudio de interacciones intermoleculares entre moléculas aromáticas, para desentrañar las ventajas y desventajas de estas técnicas. En especial, compararemos las energías de estabilización y geometrías que resultan de ambos métodos con los resultados obtenidos a partir de métodos que toman en cuenta contribuciones a la correlación de mayor orden, para así responder a la pregunta: ¿Cuál de los dos provee energías de estabilización y geometrías más confiables?

Como segunda parte, se aplicarán las ventajas del método que resulte ser más ventajoso al estudio de los complejos formados por moléculas aromáticas y el agua. ¿Cómo se relaciona la estructura electrónica con la geometría que adoptan estos complejos? En especial las interacciones de estos complejos son de capital importancia en sistemas biológicos, en los cuales los fenómenos como el reconocimiento molecular, las preferencias conformacionales de las macromoléculas y la selectividad de los fármacos, se ven afectados por el medio acuoso en el que se llevan a cabo.

# Hipótesis

Ya se ha mencionado que resolver la ecuación de Schrödinger [1] implica encontrar las funciones  $\Psi$  (orbitales moleculares o atómicos para nuestro sistema) y valores de  $E$ . Debemos recordar que para problemas de muchos cuerpos no existe una única solución; es decir, podemos encontrar muchas funciones – con sus respectivos valores de energía – que satisfagan la ecuación [1]. Por lo tanto, requerimos algún medio que nos ayude a decidir si una función de onda es “mejor” que otra. Afortunadamente el teorema variacional nos provee un mecanismo para abordar este problema.

El teorema de variaciones nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental, utilizamos varias funciones de prueba, y buscamos aquella que proporcione el valor más bajo de energía.

El método Hartree-Fock (HF) es el método *ab initio* más sencillo con el que se cuenta para atacar el problema del cálculo de la función de onda y la energía para sistemas polielectrónicos. Podemos encontrar la descripción matemática rigurosa del método, junto con las aproximaciones que toma en cuenta, en un buen número de referencias.<sup>(40-43,49,50)</sup> Para nosotros solamente es necesario mencionar que este método resuelve el problema mediante la técnica del campo autoconsistente (SCF self-consistent field). Para poder aplicar la técnica del campo autoconsistente, que es un cálculo iterativo, primero se hace una aproximación teórica: se supone que cada electrón se mueve en el campo producido por el núcleo y una nube de carga hipotética debida a los electrones. Con esta suposición y la técnica SCF se refinan las soluciones gradualmente hasta obtener los mejores orbitales posibles.<sup>(40)</sup>

Sin embargo, al utilizar una nube de carga hipotética en la técnica SCF, este método toma en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. Como los electrones se repelen entre sí, se deben considerar las interacciones instantáneas entre ellos debido a que sus movimientos están correlacionados.

# Marco Teórico

## INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Un fenómeno común que resulta de la interacción de los átomos, bajo ciertas condiciones, es la formación de moléculas. Este tipo de interacción, bien conocido, se denomina covalente, y produce una nueva especie química con propiedades completamente diferentes a las de los sistemas originales. Ya en 1916, mucho antes de que la teoría cuántica del enlace químico fuera establecida, las interacciones covalentes fueron descritas teóricamente por G. N. Lewis.<sup>(17)</sup> Después de más de 80 años, el proceso de formación y rompimiento de los enlaces covalentes es un fenómeno bien entendido, cuyo tratamiento teórico se lleva a cabo en forma directa. Hoy en día se puede obtener información confiable de las características de las interacciones covalentes con diferentes niveles de teoría.

La química moderna se basa en el entendimiento del enlace químico. El enlace químico implica la distribución y deslocalización de los electrones sobre toda la molécula, lo cual resulta en una fuerte interacción, denominada covalente (el enlace iónico se presenta cuando tenemos cargas formales en las especies que interactúan). Ahora bien, los átomos y las moléculas pueden interactuar entre ellos para formar ya sea una nueva molécula (que es el caso de la interacción covalente o iónica, como ya se ha explicado), o un agregado molecular. Este último tipo de interacción, en la cual no se forma ni se rompe un enlace covalente, se denomina interacción no-covalente, interacción intermolecular o interacción de van der Waals (vdW).

La idea de que las moléculas se repelen unas con otras cuando su separación es pequeña, mientras que se atraen a distancias más grandes, fue desarrollada en la segunda parte del siglo XIX, y quien la estableció en forma clara por vez primera fue Clausius en 1857. Estas fuerzas intermoleculares fueron incorporadas en trabajos posteriores sobre el comportamiento cinético de los gases por Maxwell y por Boltzmann. El nombre que se da a estas interacciones (interacciones de van der Waals) proviene del hecho de que en 1873 J. D. van der Waals postuló una ecuación de estado para un gas cuyas moléculas ejercían un campo de fuerza atractivo a distancias grandes.

Su ecuación fue importante porque predijo que las sustancias puras podían presentar transiciones gas-líquido y mostrar puntos críticos, con lo cual quedó demostrado que la existencia de la fase condensada está dada por las fuerzas atractivas entre las moléculas.<sup>(18)</sup> Sin embargo, llamar a todo tipo de interacciones intermoleculares como interacciones de van der Waals (vdW), es una nomenclatura que no está tan bien definida. Así, podemos notar que el término interacción de vdW a veces se utiliza para describir sólo ciertas interacciones no-covalentes (principalmente de dispersión). Las cosas se complican cuando vamos a la ciencia del estado sólido, donde se habla del enlace metálico, que es diferente del enlace covalente. Para evitar estas ambigüedades, en este trabajo utilizaremos el término enlace no-covalente o interacción intermolecular.

Cuando se tiene un agregado molecular, las propiedades de los subsistemas que lo componen permanecen relativamente sin perturbar, comparadas con las moléculas aisladas. Sin embargo, la formación del agregado no-covalente sí afecta las propiedades de los subsistemas, y estos cambios son importantes para la detección, tanto experimental como teórica, de la formación del agregado. Como es de esperarse, a mayor fuerza de la interacción no-covalente, mayor es el cambio que se tiene en las propiedades de los subsistemas debido a los ajustes que hacen para acoplarse. A este respecto, los cambios más pronunciados se presentan en sistemas que tienen enlaces de puente de hidrógeno.

Como se ha mencionado en la introducción, el papel que las interacciones intermoleculares juegan en la naturaleza solamente se ha llegado a reconocer en forma más completa en las últimas dos décadas. Tienen un papel importante en fenómenos químicos y físicos, y más aún, en sistemas biológicos. La estructura de líquidos, fenómenos de solvatación, el empacamiento de cristales aromáticos, la fisisorción, la estructura de las biomoléculas como el DNA y las proteínas, y el reconocimiento molecular, son sólo unos pocos fenómenos que están determinados por las interacciones no-covalentes.

Las interacciones intermoleculares juegan un papel muy importante en la química supramolecular. Hoy día se utilizan procedimientos de síntesis asistidos por estas interacciones para ensamblar diferentes tipos de especies supramoleculares. Este tipo de síntesis se basa en la energía de estabilización provista por la interacción no-covalente

que se produce entre los sitios de reconocimiento que se incorporan a las unidades precursoras. Como sitios de reconocimiento se pueden utilizar diferentes tipos de unidades que promuevan interacciones intermoleculares, como son: puentes de hidrógeno, interacciones de empacamiento, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas e interacciones de transferencia de carga.<sup>(19)</sup> La química supramolecular ofrece aplicaciones increíbles en diferentes campos como la farmacia (especialmente en sistemas de liberación de fármacos),<sup>(20-23)</sup> la química huésped-receptor,<sup>(24)</sup> catálisis<sup>(25-27)</sup> y electrónica molecular.<sup>(28)</sup> Existen polímeros no convencionales compuestos por enlaces covalentes y no-covalentes, los cuales difieren dramáticamente de los polímeros estándar, formados solamente por enlaces covalentes. Estos poseen nuevas propiedades físicas, ópticas, electroquímicas, fotoquímicas, biológicas y catalíticas.

Experimental y teóricamente, uno de los asuntos más complicados de las interacciones intermoleculares es tratar de deducir cómo queda determinada la interacción de dos o más moléculas aisladas por el balance entre las fuerzas de atracción y repulsión. Cuando una de las moléculas involucradas posee enlaces  $\pi$ , ese balance se vuelve crucial, no sólo en la energía de interacción, sino también en la geometría que exhiben estos complejos. Además de la naturaleza difusa de la densidad electrónica de los sistemas  $\pi$ , hay otros factores que adquieren mayor importancia. Estos factores incluyen la naturaleza de los sustituyentes (donadores o aceptores de electrones), la presencia de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno) ya sea como sustituyentes o constituyentes de los anillos aromáticos, y la presencia de anillos adicionales (sistemas  $\pi$  policíclicos).

El espectacular progreso en el desarrollo de algoritmos computacionales altamente eficientes, así como el desarrollo de hardware, han cambiado el escenario de la frontera teórica en el pasado. Así, los complejos que una vez fueron considerados como imposibles de estudiar, ahora pueden ser caracterizados teóricamente con un alto grado de precisión. Ésta caracterización incluye la elucidación de las características geométricas de estos complejos, las cuales no pueden ser obtenidas experimentalmente; la determinación de las energías de interacción, las cuales son importantes para entender su formación y estabilidad, y la interpretación de los espectros vibracionales y rotacionales obtenidos en el experimento. Antes de entrar en los detalles de cómo se estudian teóricamente las interacciones intermoleculares, será útil que repasemos los tipos de interacción y su origen físico.

## NATURALEZA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES

Con base en la teoría de perturbaciones, la energía de estabilización total – dada por las fuerzas atractivas – de complejos no-covalentes se puede dividir en diferentes contribuciones a la energía. Los términos electrostático, de inducción o transferencia de carga y de dispersión, conforman las contribuciones atractivas dominantes. Cada uno de estos componentes tiene un origen físico, una magnitud y direccionalidad diferentes. Las fuerzas repulsivas son generadas principalmente por la repulsión de intercambio. La importancia relativa de estos términos de energía difiere para cada tipo de sistema no-covalente. Típicamente, se tienen contribuciones de varios términos atractivos a la estabilización total, y los complejos unidos por puente de hidrógeno proveen uno de estos ejemplos típicos. Ahora bien, en ciertos casos, sólo un término de energía en particular resulta ser el dominante; por ejemplo, en el caso específico de moléculas polares, es posible identificar a la energía total de estabilización con el término de energía electrostática.<sup>(29)</sup>

### Puente de Hidrógeno

Los complejos unidos por puente de hidrógeno son, por mucho, los más numerosos e importantes de todos los complejos no-covalentes.<sup>(30)</sup> La estabilización de los complejos con puente de hidrógeno viene dada por los términos electrostático, de inducción (transferencia de carga), y de dispersión. El término electrostático, con sus dos contribuciones principales, dadas por la interacción carga-dipolo y dipolo-dipolo, es el más importante, y da al puente de hidrógeno su típica (y muy importante) direccionalidad. La formación del puente de hidrógeno del tipo  $X-H\cdots Y$  está acompañada por la elongación del enlace  $X-H$ , lo que causa un decremento (corrimiento al rojo) de la frecuencia de estiramiento (stretching) respectiva. Este corrimiento al rojo (red-shift) es fácilmente observable y provee evidencia clara sobre la formación de un complejo no-covalente. La mayoría de los puentes de hidrógeno tienen átomos electronegativos como la parte  $X$ , con  $Y$  siendo un átomo electronegativo con uno o dos pares de electrones no compartidos, o un grupo que tiene una región con exceso de densidad electrónica (por ejemplo los electrones  $\pi$  de ciclos aromáticos). Los puentes de hidrógeno donde  $X$  e  $Y = F, O, N$  son los más conocidos.<sup>(30)</sup> El concepto de

punto de hidrógeno ha sido extendido a enlaces tipo C—H•••Y, y tanto el tipo C—H•••Y (Y = átomo electronegativo) como el C—H••• $\pi$  han sido observados.<sup>(31, 32)</sup> Si el átomo de hidrógeno de un grupo CH es ácido, puede formar enlaces de puente bastante fuertes. De otra forma, los enlaces C—H•••Y resultan ser más débiles que los enlaces OH•••Y o NH•••Y.

Las interacciones  $\pi$ —H son interesantes tanto teórica como experimentalmente. Esto es porque pueden ser utilizadas como sistemas modelo para examinar la naturaleza de la hidrofobicidad a nivel molecular y ayudar a distinguir los límites de lo que podríamos o no considerar como “puente de hidrógeno”. Es muy difícil estudiar la estabilidad de esta interacción *in vivo*<sup>33-37</sup>, debido a esto, los cálculos teóricos son el único recurso para obtener estimaciones confiables de su estabilidad y entender su origen. Sin embargo, la falta de investigación de estas interacciones ha dado lugar a diferentes interpretaciones del enlace  $\pi$ —H. Los primeros estudios atribuyeron la formación del enlace a interacciones electrostáticas, con la nube  $\pi$  del sistema olefínico o aromático comportándose como donador de electrones o aceptor de protones. Como resultado de esta interpretación, la fuerza de la interacción  $\pi$ •••HY ha sido relacionada enteramente a la electronegatividad de Y, entendiendo que la naturaleza del sistema  $\pi$  no juega ningún papel. Dada la gran cantidad de estudios recientes que han subrayado la importancia de las fuerzas de dispersión en la fortaleza de las interacciones que involucran complejos de sistemas  $\pi$ , se vuelve relevante obtener estimaciones confiables de estas fuerzas de interacción individuales en las interacciones  $\pi$ —H para diferentes sistemas  $\pi$ . El entendimiento detallado del origen físico de la interacción  $\pi$ —H, aparte de arrojar más luz sobre ésta interacción, también ayudará a desarrollar campos de fuerza capaces de representar en forma adecuada estas interacciones.

Los puentes de hidrógeno determinan la estructura de las biomoléculas como el DNA y las proteínas, y juegan un papel importante en los procesos biofísicos de reconocimiento molecular. Este tipo de enlace es utilizado frecuentemente en la síntesis supramolecular.

### **Interacciones Electroestáticas**

Las fuerzas electroestáticas resultan de la interacción entre los momentos multipolares eléctricos permanentes de las moléculas. La mayoría de los sistemas dipolares contienen

hidrógeno y por tanto, forman puentes de hidrógeno. Las interacciones electrostáticas también son dominantes en la interacción de cuadrupolos, como en el benceno. En el caso del benceno, en un principio se pensaba que el dímero en forma de dos moléculas paralelas sería el más estable; sin embargo, los estudios más recientes muestran que las estructuras en forma T y paralela desplazada (PD) son cuasienergéticas, y son las que toma el dímero de benceno.<sup>(9)</sup> Es importante notar que la interacción cuadrupolo-cuadrupolo es atractiva sólo en estas estructuras (T y PD), toda otra estructura muestra interacciones cuadrupolo-cuadrupolo repulsivas. Estas interacciones también tienen un papel importante en la determinación de las estructuras de bio-macromoléculas.

### **Interacciones de Transferencia de Carga**

Las fuerzas de inducción resultan de la interacción del momento multipolar eléctrico permanente de un monómero, con el momento multipolar eléctrico inducido en el otro monómero. El primero que infirió teóricamente la formación de complejos de transferencia de carga de color intenso en solventes no polares fue Mulliken.<sup>(38)</sup> La condición para la formación de un complejo de transferencia de carga (de dos componentes) requiere que uno de los sistemas sea buen donador de electrones (i.e. que tenga un potencial de ionización bajo) y el otro un buen aceptor de electrones (i.e. tenga una alta afinidad electrónica). La formación de complejos de transferencia de carga (o donador-aceptor como también se les denomina) implica el flujo de electrones del donador al aceptor. Los donadores y aceptores se clasifican de acuerdo al tipo de orbital que dona o acepta los electrones, de la siguiente forma: donadores  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$  ( $n$  = orbital de no enlace), aceptores  $v$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  ( $v$  = orbital vacante). Los complejos de transferencia de carga más fuertes son los  $n-v$  y aquellos  $\pi-\pi^*$  son los más débiles.

### **Interacciones de Dispersión**

Por su parte, las fuerzas de dispersión resultan de la polarización mutua de las densidades electrónicas de las dos moléculas que interactúan. Las interacciones de dispersión son menos específicas en su direccionalidad que las interacciones electrostáticas. Contribuyen mayormente a la estabilidad de los agregados, mientras que la estructura está determinada por las interacciones electrostáticas. Este es el caso, por ejemplo, con los pares de bases del DNA. La energía de dispersión juega un papel importante en la estabilización de agregados de bio-macromoléculas, donde puede ser el

término atractivo dominante. De hecho en el empacamiento de bio-macromoléculas, la energía de dispersión es vital y puede ser más importante que la transferencia de carga en lo que a la estabilización se refiere.

### **Fuerzas Repulsivas**

Las fuerzas repulsivas resultan del principio de exclusión de Pauli, lo cual restringe a los electrones de una molécula de penetrar en el espacio ocupado por el otro monómero. Ésta repulsión incrementa con el incremento del traslapamiento de los orbitales, y siempre es desestabilizante; sin embargo, es tan importante que las geometrías y energías de los complejos son mayormente el resultado de que el sistema trata de minimizar esta interacción repulsiva que desestabiliza, que el tratar de incrementar las interacciones atractivas.

## **ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES**

En el pasado se ha dado un crecimiento exponencial en el desarrollo de estudios, tanto teóricos como experimentales, sobre las interacciones intermoleculares. Este crecimiento explosivo ha sido catalizado por nuestra necesidad de llegar a entender la naturaleza de estas interacciones a nivel fundamental. Ya se ha tenido un progreso considerable hacia esa meta, y la teoría *ab initio* ha jugado un papel central en él. Las primeras aplicaciones de las técnicas *ab initio* a este problema de las interacciones no-covalentes se centraban principalmente en su entendimiento desde un punto de vista cualitativo. Aquellas aplicaciones fueron de gran beneficio, y el análisis de un gran número de complejos modelo llevó a identificar el origen del enlace, su anisotropía, y la partición de la energía de interacción en sus componentes fundamentales, como son: electrostático, de intercambio, inducción y dispersión, los cuales ya hemos descrito. Por otro lado, el progreso en la capacidad de cómputo ha permitido el uso de grupos de funciones base lo suficientemente grandes, junto con métodos altamente correlacionados. Con el apoyo de estos avances, la teoría *ab initio* de las interacciones intermoleculares entró en una nueva etapa, la cuantitativa.

Hasta este momento hemos hablado de la existencia de estudios a nivel teórico de las interacciones intermoleculares, pero no se ha justificado en ningún momento la

existencia de los mismos; por tanto, vale la pena que en este punto presentemos esa justificación, para después pasar a la descripción de los modelos teóricos existentes y su posible aplicación a las interacciones no-covalentes.

## **MODELOS TEÓRICOS**

La observación y la experimentación son la fuente de conocimiento del mundo que nos rodea. Sin embargo, no podemos conformarnos simplemente con acumular los datos que resultan de experimentos, pues en poco tiempo nos perderíamos en el mar de información generado. Lo que hacemos es analizar dichos datos, buscando regularidades en el comportamiento de los sistemas, lo que lleva a la enunciación de leyes. Así, en las leyes acostumbramos resumir una multitud de datos experimentales. Bien sabemos que es mucho más cómodo contar, por ejemplo, con las leyes de los gases que con la información en forma de tablas de datos de presiones, temperaturas y volúmenes para una infinidad de gases.<sup>(39)</sup>

Una vez que se tienen las leyes, la ciencia va más allá. Muchas veces no nos resulta del todo satisfactorio contar con una serie de leyes empíricas, sino que deseamos buscar regularidades entre las mismas, o bien, explicarnos por qué dichas leyes existen y se manifiestan, y hasta encontrar relaciones entre ellas. Para ello construimos teorías y modelos.

Existen modelos de diversos tipos. En los modelos conceptuales se pretende que estos nos proporcionen una imagen de lo real. Para un sistema dado, construimos un objeto modelo o modelo conceptual que lo represente. Una molécula vibrando puede representarse, por ejemplo, como dos masas unidas por un resorte. Sin embargo, un objeto modelo no basta para estudiar un sistema. Es necesario construir una teoría del objeto modelo, que se conoce como modelo teórico.

Un modelo teórico es el conjunto de relaciones, fórmulas y parámetros aplicables a un objeto modelo, y en conjunto, tanto el objeto modelo como el modelo teórico, son utilizados para representar la realidad. En general, en su aplicación específica a un objeto modelo, el modelo teórico permitirá obtener predicciones cuantitativas del sistema real que el objeto modelo representa.

Cuando las predicciones teóricas sobre un sistema real concuerden con los valores experimentales obtenidos, habremos construido un objeto modelo razonable con un soporte teórico adecuado; en caso contrario, necesitamos robustecer ya sea el modelo teórico, o el objeto modelo. Esto pone de relieve un aspecto importante de la Ciencia, y es el siguiente: La teoría no puede prescindir del experimento y viceversa; por lo tanto, experimentación y teoría no son excluyentes, sino complementarias (también se necesita de la teoría para poder entender los resultados experimentales).

El modelo teórico utilizado para el análisis de los fenómenos que se llevan a cabo a nivel atómico y molecular es la bien conocida ecuación de Schrödinger.

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

[1]

Para su aplicación a sistemas de interés químico, ésta ecuación se sujeta a varias aproximaciones, la primera de las cuales es la no dependencia respecto al tiempo. Lo anterior permite trabajar, a partir de la separación de variables, con una versión de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, a la cual – debido a su extensa aplicación – se le conoce simplemente como ecuación de Schrödinger (aunque ha sido simplificada)<sup>(40)</sup>. El símbolo  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, el cual nos devuelve la función de onda (simbolizada con la letra griega psi  $\Psi$ ) sobre la cual actúa, pero multiplicada por un escalar, que en este caso resulta ser la energía del sistema. Resolver esta ecuación implica encontrar las funciones de onda que la satisfacen, las cuales se conocen como funciones propias del operador por la razón de aparecer a ambos lados de la igualdad.

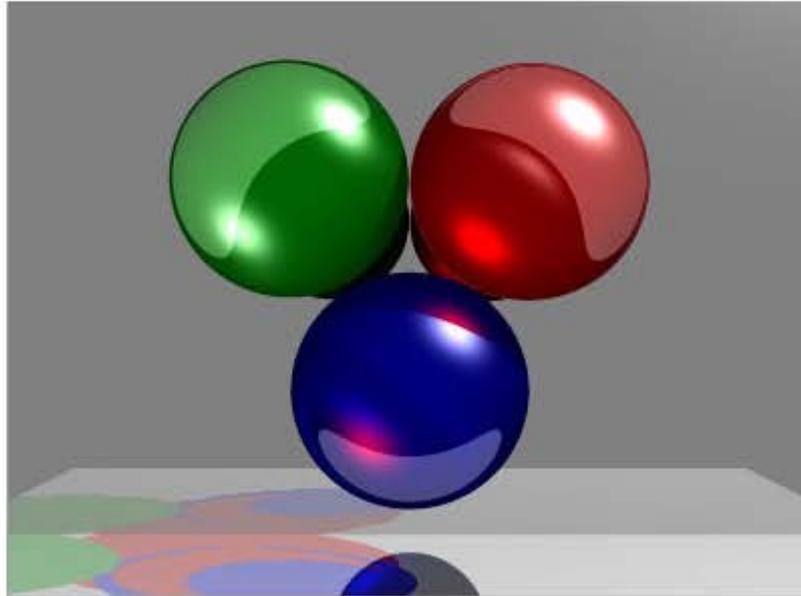
En sí misma, la solución de esta ecuación representa un reto por que sólo se puede resolver en forma analítica para sistemas simples, en los cuales intervienen una o dos partículas como máximo (como es el caso del átomo de Hidrógeno). Como consecuencia, si el sistema consiste de más de dos partículas, como es el caso general, la solución tendrá que ser numérica (ver figura 1).

Esto no quiere decir que una solución numérica sea equivalente a “de mala calidad”, pero sí implica el hecho de tener que hacer muchos cálculos para llegar a un valor que, para el caso, se pueda considerar como una solución exacta también. De hecho esas aproximaciones existen.

Dentro de la química computacional existen dos grandes áreas dedicadas al estudio de la estructura de las moléculas y su reactividad<sup>(41)</sup>: la mecánica molecular (MM) y la teoría de estructura electrónica. Ambas realizan el mismo tipo de cálculos básicos:

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

- Realizan optimizaciones de la geometría, las cuales localizan la estructura molecular con la menor energía.



**Figura 1.** Un sistema de tres cuerpos que interactúan simultáneamente unos con otros no se puede resolver en forma analítica, hay que recurrir a soluciones numéricas.

### **Mecánica Molecular**

Aunque existe esta similitud entre los cálculos que se pueden llevar a cabo con los métodos de mecánica molecular (MM) y los de estructura electrónica, lo cierto es que las simulaciones de mecánica molecular utilizan las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y las propiedades de las moléculas. Así, estos métodos consideran a los átomos como esferas rígidas, y los enlaces como resortes que las unen, lo que tiene como consecuencia un tratamiento no cuántico de los problemas, y además, tampoco se trata a los electrones explícitamente. Esto último quiere decir que los métodos de mecánica molecular no pueden tratar con problemas químicos en los cuales predominan los efectos electrónicos; por ejemplo: no pueden describir procesos que incluyan la formación y el rompimiento de enlaces. Tampoco son reproducibles por los métodos de la mecánica molecular las propiedades moleculares que dependen en alguna forma de detalles electrónicos sutiles.

Otro punto a tomar en cuenta es que se tienen que definir las constantes de fuerza de los resortes, que hacen las veces de enlaces en el modelo. Para ello se necesitan definir parámetros que relacionan las ecuaciones del modelo teórico con los datos experimentales.<sup>(42)</sup> De allí que si no se cuentan con parámetros aplicables al sistema que estamos tratando, entonces estamos imposibilitados para aplicar estos métodos. Por tanto estos métodos están parametrizados.

## **Estructura Electrónica**

Si nos interesa describir la distribución electrónica con detalle, no hay sustituto para la mecánica cuántica. La mecánica cuántica representa a los electrones explícitamente en los cálculos, por ello es posible derivar propiedades que dependen de la distribución electrónica y en particular investigar reacciones químicas en las cuales se forman y rompen enlaces. Estas cualidades son las que diferencian a la mecánica cuántica de los métodos empíricos de mecánica molecular o campo de fuerza.<sup>(43)</sup>

Los métodos de estructura electrónica quedan caracterizados por las diferentes aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger; es decir, encontrar valores de  $E$  y funciones  $\Psi$  tales que la ecuación [1] se cumpla.<sup>(41)</sup> Existen dos clases principales de estos métodos:

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

- Los métodos *ab initio*, que a diferencia de los métodos semiempíricos y de mecánica molecular, no utilizan parámetros experimentales en sus cálculos. En lugar de ello sus cálculos se basan solamente en las leyes de la mecánica cuántica (la frase *ab initio* se refiere a primeros principios) y en los valores de un pequeño número de constantes físicas, tales como la velocidad de la luz, las masas y cargas del electrón y los núcleos, y la constante de Planck. Sin embargo, el término *ab initio* no debe ser

interpretado como “100% correcto”.<sup>(40)</sup> Estos métodos calculan las soluciones a la ecuación de Schrödinger utilizando un serie de aproximaciones matemáticas rigurosas.

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

En contraste, los cálculos *ab initio* proveen una alta calidad en sus predicciones cuantitativas para una amplia gama de sistemas, y no están limitados a una clase específica. En sus comienzos, los programas *ab initio* estuvieron bastante limitados en el tamaño de los sistemas que podían tratar; sin embargo, no es así para los programas modernos. Entre estos métodos se encuentra el Hartree-Fock (HF) y otros más complejos, conocidos como post-Hartree-Fock; entre estos figuran: Møller-Plesset (MP), Cúmulos Acoplados (Coupled Cluster, CC) e Interacción de Configuraciones (Configuration Interaction, CI). Todos ellos son mucho más demandantes que HF en términos de los recursos computacionales que requieren; tanto que a veces no es posible llevar a cabo ciertos cálculos, por eso tradicionalmente se han utilizado para moléculas pequeñas.<sup>(44)</sup>

Recientemente, una tercera clase de métodos de estructura electrónica ha llegado a tener bastante aplicación: los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT Density Functional Theory).<sup>(41, 42)</sup> Estos métodos se parecen a los *ab initio* en muchas formas, y requieren aproximadamente la misma cantidad de recursos computacionales que la teoría Hartree-Fock, que es el menos costoso de los métodos *ab initio*.

La base para estos métodos es el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, que demuestra la existencia de una relación uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema. El problema radica en que no se conoce la forma exacta del funcional.

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

Aunque los métodos DFT – que son menos costosos porque requieren aproximadamente la misma cantidad de recursos computacionales que la teoría Hartree-Fock – han tenido éxito en la predicción de las geometrías para algunos complejos con enlaces de hidrógeno y iónicos<sup>(45)</sup>, no pueden en general reproducir interacciones de dispersión.<sup>(46-48)</sup>

# **CAPÍTULO IV**

## **TEORÍA MØLLER-PLESSET**

Ya se ha mencionado que resolver la ecuación de Schrödinger [1] implica encontrar las funciones  $\psi$  (orbitales moleculares o atómicos para nuestro sistema) y valores de  $E$ . Debemos recordar que para problemas de muchos cuerpos no existe una única solución; es decir, podemos encontrar muchas funciones – con sus respectivos valores de energía – que satisfagan la ecuación [1]. Por lo tanto, requerimos algún medio que nos ayude a decidir si una función de onda es “mejor” que otra. Afortunadamente el teorema variacional nos provee un mecanismo para abordar este problema.

El teorema de variaciones nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental, utilizamos varias funciones de prueba, y buscamos aquélla que proporcione el valor más bajo de energía.

El método Hartree-Fock (HF) es el método *ab initio* más sencillo con el que se cuenta para atacar el problema del cálculo de la función de onda y la energía para sistemas polieletrónicos. Podemos encontrar la descripción matemática rigurosa del método, junto con las aproximaciones que toma en cuenta, en un buen número de referencias.<sup>(40-43,49,50)</sup> Para nosotros solamente es necesario mencionar que este método resuelve el problema mediante la técnica del campo autoconsistente (SCF self-consistent field). Para poder aplicar la técnica del campo autoconsistente, que es un cálculo iterativo, primero se hace una aproximación teórica: se supone que cada electrón se mueve en el campo producido por el núcleo y una nube de carga hipotética debida a los electrones. Con esta suposición y la técnica SCF se refinan las soluciones gradualmente hasta obtener los mejores orbitales posibles.<sup>(40)</sup>

Sin embargo, al utilizar una nube de carga hipotética en la técnica SCF, este método toma en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. Como los electrones se repelen entre sí, se deben considerar las interacciones instantáneas entre ellos debido a que sus movimientos están correlacionados.

## 4.1 CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

En la técnica de campo autoconsistente (SCF) se asume – como ya se ha explicado –, que los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los otros electrones, y por ello, la posición instantánea de un electrón no es influenciada por la presencia de un electrón vecino. En la realidad, los movimientos electrónicos están correlacionados y ellos tienden a repelerse unos a otros más de lo que la teoría Hartree-Fock sugiere, dando ello lugar a una menor energía. La energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía exacta. Debido a que las geometrías Hartree-Fock y las energías relativas para estructuras en equilibrio a menudo están de acuerdo con los experimentos, y debido a que muchas aplicaciones de modelado molecular se centran en especies en equilibrio, podría considerarse que los efectos de correlación no son importantes. Sin embargo, el despreciar la correlación electrónica puede llevarnos a resultados incorrectos. Cada vez hay más evidencia de que la inclusión de la correlación electrónica está justificada, especialmente cuando se requiere información cuantitativa. Más aún, en este trabajo ya hemos hablado de que la correlación electrónica es crucial en el estudio de los efectos de dispersión, los cuales juegan un papel primordial en las interacciones intermoleculares, que son el objeto de nuestro interés.<sup>(50)</sup> Pero queda una pregunta importante, ¿de dónde proviene la correlación?

Como los electrones son partículas con carga negativa, estos se repelen mutuamente de acuerdo a la ley de Coulomb. Dentro de los átomos y moléculas su movimiento está correlacionado, *i.e.*, cada electrón se mueve de tal forma que evita las posiciones instantáneas de los demás electrones. Los métodos *ab initio* pueden ser clasificados de acuerdo a la forma en que tratan el movimiento correlacionado de los electrones. En la teoría HF se considera cada electrón como moviéndose en el espacio de un átomo o molécula bajo la influencia de las cargas positivas de los núcleos y la nube de carga negativa creada por las posiciones promediadas en el tiempo de todos los otros electrones (efecto 1). Esta descripción se mejora si se considera en forma explícita la repulsión coulombica entre los electrones individuales de acuerdo a sus posiciones instantáneas. Por lo tanto, debería haber una probabilidad baja de encontrar un electrón en la vecindad de

otro. Sus movimientos deberían estar correlacionados de tal forma que cualquier acercamiento a otro electrón se evite tanto como sea posible, a fin de mantener la repulsión de Coulomb en un nivel mínimo. (Correlación de Coulomb, efecto 2). Además de esto, los electrones son fermiones, lo que implica que su función de onda es antisimétrica y obedecen el principio de exclusión de Pauli. La probabilidad de que dos electrones con el mismo espín se encuentren en la misma posición es igual a cero; lo cual se denota con el término correlación de intercambio (efecto 3).

Comparada con la energía total de una molécula o átomo, la energía de correlación es típicamente del orden del 0.5%. Como ejemplo tenemos el caso del átomo de Ne, en el cual la energía de correlación es solamente el 0.3% de la energía total, la cual es de -129.06 hartree; ésta energía de correlación corresponde a 238 kcal/mol, la cual es mayor que la mayoría de las energías de enlace y reacción. Debido a que la energía de correlación depende de la estructura electrónica, los efectos de correlación en energías relativas se cancelan sólo en casos excepcionales. De allí que si deseamos estar en el intervalo de la precisión química (1 kcal/mol), las energías de correlación se deben calcular en forma consistente.

Partiendo del modelo Hartree-Fock podemos hacer dos cosas: se pueden llevar a cabo aproximaciones adicionales, lo cual nos lleva a los métodos semiempíricos, o se puede mejorar el procedimiento matemático para así poder generar soluciones que puedan converger hacia la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

#### **4.1.1 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LA CORRELACIÓN**

La mayoría de los estudios de estructura electrónica comienzan con un cálculo Hartree-Fock (HF), el cual provee una descripción razonable de la energía, la función de onda, la distribución de densidad electrónica y otras propiedades de átomos y moléculas. Sin embargo – como ya se ha mencionado, pero es importante recalcar –, debido a la simplificación que lleva a cabo al describir las interacciones entre electrones (cada electrón se mueve en el campo promedio generado por los demás electrones), HF solo trata con

cierta parte de la repulsión electrónica. Si uno desea obtener propiedades atómicas y moleculares más confiables, se debe aplicar un método de correlación electrónica que sea adecuado. Durante la década de los 60 y principios de los años 70 del siglo pasado, la correlación electrónica fue introducida principalmente mediante la teoría de interacción de configuraciones. ¿En qué consiste?

De entre las diversas formas que existen para incorporar los efectos de correlación en un cálculo *ab initio* de orbitales moleculares, una aproximación popular es la interacción de configuración (CI), en la cual se incluyen estados excitados en la descripción de un estado electrónico. Es posible generar un estado excitado al reemplazar uno o más espín orbitales ocupados con espín orbitales virtuales.<sup>1</sup> Se puede reemplazar un espín orbital por un espín orbital virtual, o dos espín orbitales por dos espín orbitales virtuales, y así sucesivamente. En general, la función de onda CI puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \Lambda$$

[2]

$\Psi_0$  es la función de onda que se obtiene al resolver las ecuaciones Hartree-Fock.  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ , y todas las siguientes en la serie, son funciones de onda que representan configuraciones derivadas de reemplazar uno o más espín orbitales ocupados por un espín orbital virtual. La energía del sistema se minimiza para poder determinar los coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ , y los que les siguen. De este modo, un cálculo CI involucra un nivel adicional de complejidad. Cada configuración está descrita en términos de orbitales moleculares, mismos que a su vez, están expresados como una combinación lineal de funciones base, que no son otra cosa que funciones de un electrón. De lo anterior se deduce que es necesario tener más funciones de un electrón que electrones en el sistema para así obtener espín orbitales virtuales y estar en posición de llevar a cabo las excitaciones o interacción de configuraciones (cuando se tiene solamente las funciones necesarias para acomodar a los electrones, i.e. todos los orbitales están ocupados, se dice que tenemos una base mínima.). Cuando se toman en cuenta todas las excitaciones posibles, se tiene el método de interacción de configuraciones completo

---

<sup>1</sup> Cuando se tiene el producto de una función espacial (que describe el lugar donde se mueve el electrón) por una función que depende del espín de las partículas, el producto se conoce como espín orbital. El espín orbital virtual es el que no está ocupado con electrones.

(FCI, Full CI), para el cual se puede demostrar que es equivalente a la solución exacta a la ecuación de Schrödinger.<sup>(49)</sup> Ahora bien, debido al número descomunal de funciones de configuración, los cálculos Full CI son impensables, excepto para moléculas pequeñas y bases pequeñas, de modo que la práctica común es limitar los estados excitados que se consideran.

Por otra parte, el método de Cúmulos Acoplados (Coupled Cluster, CC) es un caso particular del método de Interacciones de Configuración. La idea en los métodos de Cúmulos Acoplados es incluir todas las correcciones de un cierto tipo hasta orden infinito, lo cual se hace mediante generar todas las configuraciones posibles, ya sea para uno, dos, o más electrones excitados. Si se excitan todos los electrones a todos los estados posibles, entonces la función de onda de Cúmulos Acoplados es equivalente a FCI.

De igual forma que en CI, la práctica común es limitar los estados excitados que se consideran. Si solo se incluye el operador de excitación simple en el método CC, no se obtiene ninguna mejora sobre HF debido a que los elementos de matriz entre los estados HF y excitados simples son cero.

Como se ha explicado, los métodos descritos hasta el momento (CI y CC) son muy demandantes en términos de la memoria y la capacidad de cómputo que requieren para su aplicación. De hecho, cuando un sistema químico que se desea estudiar está compuesto por algunas decenas de átomos, físicamente llega a ser imposible tener suficiente memoria para llevar a cabo un cálculo FCI, por esto su aplicación se ha limitado a sistemas pequeños.<sup>(44)</sup>

Ahora bien, los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad, o DFT (Density Functional Theory) – de los cuales hablamos al final del capítulo anterior –, que requieren aproximadamente la misma cantidad de recursos computacionales que la teoría Hartree-Fock, también pueden recuperar correlación electrónica; sin embargo, la conveniencia de utilizar DFT para tratar con interacciones intermoleculares se relaciona con su habilidad para tomar en cuenta todos los componentes fundamentales de la interacción. Debido a que no se conoce con certeza la forma del funcional para el término de intercambio y

correlación, y a que no a que no existe un procedimiento sistemático para mejorar este término – aunque al respecto han habido avances importantes –, aun se tienen dificultades para describir propiamente las interacciones intermoleculares, especialmente las de dispersión, y hasta ahora ninguna de las variantes existentes cubre en forma satisfactoria este requerimiento.<sup>(51)</sup> Esto hace que DFT no sea la mejor opción para el tratamiento de sistemas que están dominados por la dispersión – como es el caso de las moléculas formadas por gases nobles –, o en sistemas donde la dispersión compite fuertemente con otros efectos – que es el caso de los sistemas bioquímicos –.<sup>(47-49)</sup>

Desde la mitad de los años 1970, el método *ab initio* más ampliamente utilizado que incluye correcciones para la correlación es el de Teoría de Perturbaciones<sup>2</sup> de Muchos Cuerpos, con el operador de perturbación Møller-Plesset (a menudo denotado como MP). Por ser el método que en este trabajo utilizamos, es menester dedicar una sección a su análisis.

## 4.2 TEORÍA DE PERTURBACIONES DE MUCHOS CUERPOS

La Teoría de Perturbaciones se refiere a todos los métodos matemáticos utilizados para encontrar una solución aproximada a un problema que no se puede resolver de forma exacta. Esto se hace mediante utilizar como base la solución exacta a un problema relacionado. El método es aplicable si el problema que se quiere resolver se puede formular añadiendo un término pequeño a la descripción matemática del problema que se ha resuelto en forma exacta. La teoría de perturbaciones describe la desviación del problema modelo como una serie de potencias de un parámetro que cuantifica la desviación. Debido a que la energía de correlación típicamente es menor al 0.5% de la energía total de un sistema, este método se puede aplicar de forma confiable a problemas de química cuántica.

Møller y Plesset fueron los primeros en desarrollar una teoría de perturbaciones en la cual la función de onda y la energía HF se toman como las soluciones de orden cero de la función y energía exactas. La diferencia entre el hamiltoniano exacto y el hamiltoniano HF

---

<sup>2</sup> Ver la siguiente sección.

se considera como una pequeña perturbación, la cual corrige la aproximación de campo promedio de la teoría HF de tal forma que el movimiento correlacionado de los electrones se toma en cuenta explícitamente. En 1934 Møller y Plesset publicaron su trabajo en un pequeño documento de tan solo cinco páginas, el cual por unos 40 años tuvo sólo un impacto pequeño en la química cuántica,<sup>(52)</sup> pero después se volvió muy popular entre los químicos cuánticos, y ahora es uno de los documentos principales que tratan con el problema de la correlación electrónica.

El método de Møller y Plesset está basado en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, en la cual, el verdadero operador hamiltoniano  $H$  es expresado como la suma de un hamiltoniano de orden cero  $H_0$  (para el cual se puede obtener un grupo de orbitales moleculares) y una perturbación,  $V$ :

$$H = H_0 + V$$

[3]

Las funciones propias para el operador hamiltoniano verdadero son  $\psi_i$  con energías correspondientes  $E_i$ . Las energías del hamiltoniano de orden cero son escritas  $\psi_i^{(0)}$  con energías  $E_i^{(0)}$ . Entonces la función de onda del estado basal es  $\psi_0^{(0)}$  con energía  $E_0^{(0)}$ . Para desarrollar un esquema mediante el cual sea posible mejorar gradualmente las funciones y valores propios de  $H_0$ , podemos escribir el verdadero hamiltoniano como sigue:

$$H = H_0 + \lambda V$$

[4]

$\lambda$  es un parámetro adimensional que puede variar entre 0 y 1. Cuando  $\lambda$  es cero, entonces  $H$  resulta ser igual al hamiltoniano de orden cero, pero cuando  $\lambda$  es igual a uno entonces  $H$  es igual a su valor verdadero. Las funciones  $\psi_i$  y valores propios  $E_i$  de  $H$  pueden ser expresados en potencias de  $\lambda$  en la siguiente forma:

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

[5]

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

[6]

$E_i^{(1)}$  es la corrección de primer orden a la energía,  $E_i^{(2)}$  es la corrección de segundo orden, y así sucesivamente. Estas energías pueden ser calculadas a partir de las funciones propias como sigue:

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} H_0 \Psi_i^{(0)} d\tau \quad [7]$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(0)} d\tau \quad [8]$$

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(1)} d\tau \quad [9]$$

$$E_i^{(3)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(2)} d\tau \quad [10]$$

Por lo tanto, para determinar las correcciones a la energía es necesario determinar las funciones de onda de un orden determinado. En la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset el hamiltoniano no perturbado es la suma de los  $N$  operadores Fock para un electrón:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{i=1}^N \left( H^{core} + \sum_{j=1}^N (J_j + K_j) \right)$$

[11]

La función de onda Hartree-Fock,  $\Psi_0^{(0)}$  es una función propia de  $H_0$  y la correspondiente energía de orden cero  $E_0^{(0)}$  es igual a la suma de las energías de los orbitales para los orbitales moleculares ocupados:

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i$$

[12]

Para poder calcular funciones de onda de mayor orden, necesitamos conocer la forma de la perturbación,  $V$ . Ésta es la diferencia entre el hamiltoniano real  $H$  y el hamiltoniano de orden cero  $H_0$ . El verdadero hamiltoniano es igual a la suma de los términos de atracciones nucleares y los términos de repulsión electrónica:

$$H = \sum_{i=1}^N (H^{core}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

[13]

En [13],  $H^{core}$  contabiliza las interacciones núcleo electrón y la energía cinética de los electrones. Por lo tanto la perturbación  $V$  está dada por:

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^N (J_j + K_j)$$

[14]

$J_j$  y  $K_j$  en la ecuación [14] representan las interacciones de Coulomb e Intercambio. Así pues, la energía de primer orden sería calculada mediante:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(ii | jj) - (ij | ij)]$$

[15]

En donde se han escrito las integrales en un tipo de notación corta ampliamente utilizada en la literatura química, en la cual se escriben las funciones que dependen de las coordenadas del electrón uno a la derecha, y las del electrón dos a la izquierda; así, podemos escribir la integral de Coulomb como  $(ii|jj)$  y la integral de intercambio como  $(ij|ij)$ . Entonces, la suma de las energías de orden cero y uno corresponde a la energía de Hartree-Fock (para un sistema de capa cerrada):

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(ii | jj) - (ij | ij)]$$

[16]

Por lo tanto, para obtener alguna mejora en la energía de Hartree-Fock es necesario utilizar la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset como mínimo en su segundo orden. A menudo

se hace referencia a este nivel de teoría como MP2<sup>3</sup> e involucra integrales del tipo  $\int \Psi_i^{(0)} \mathcal{V} \Psi_i^{(1)} d\tau$ . La función de onda de orden más alto  $\Psi_0^{(1)}$  está expresada como combinaciones lineales de soluciones del Hamiltoniano de orden cero:

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_j c_j^{(1)} \Psi_j^{(0)}$$

[17]

Estas últimas  $\Psi_j^{(0)}$  incluirían excitaciones simples, dobles, y siguientes, obtenidas mediante promover electrones hacia los orbitales virtuales obtenidos a partir de cálculos Hartree-Fock. La energía de segundo orden está dada mediante:

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

[18]

Las integrales en la ecuación [18] no serán iguales a cero solo en el caso de excitaciones dobles.

Incluso los cálculos de tercero y cuarto ordenes de Møller-Plesset (MP3 y MP4) se pueden encontrar en las opciones estándar de muchos paquetes de software comerciales para cálculos *ab initio*.

#### 4.2.1 VIRTUDES Y DESVENTAJAS DE LA TEORÍA MØLLER-PLESSET

Hoy en día, los métodos MP tienen un lugar bien establecido entre los métodos de correlación electrónica *ab initio* en química cuántica para tratar con el cálculo de los efectos de la correlación electrónica. La teoría MP2 se ha convertido en un método rutinario para obtener información de la estructura electrónica en forma rápida y razonablemente exacta. A este respecto ha logrado reemplazar a los métodos HF cuando se investigan moléculas de

<sup>3</sup> Pople adoptó esta notación al conectar su trabajo directamente con la publicación provista por Møller y Plesset (MP). Existe también la notación de Bartlett, aunque su uso es menos común (MBPT, many-body perturbation theory). Por supuesto, ambas notaciones se pueden intercambiar.<sup>(54)</sup>

tamaño mediano y grande. Actualmente, los cálculos MP2 sobre moléculas tan grandes como los fulerenos no son la excepción. La popularidad de los métodos MP está dada por diferentes razones:

(a) La teoría MP lleva a una jerarquía de métodos bien definidos, la cual provee un incremento en exactitud mediante el incremento del orden  $p$ . La teoría MP2 ( $p=2$ ) introduce una mejora importante sobre HF, debido a que en sí misma cubre los efectos más importantes de la correlación. La teoría MP4 provee una exactitud muy razonable, mientras que MP6 está bastante cerca de los resultados obtenibles con FCI.

(b) Los efectos de la correlación se incluyen por etapas en forma sistemática, lo cual permite el análisis y entendimiento del problema de la correlación. Siendo así, no es difícil visualizar las tendencias al error y predecir los resultados de cálculos MP de mayor orden.

(c) El punto más importante es que, contrario a lo que sucede con los métodos CI, todos los métodos MP se pueden aplicar a sistemas de tamaño cada vez más grande y se obtienen energías que escalan linealmente con el número de electrones involucrado en el sistema. Esta propiedad de algunos métodos se conoce como consistencia en tamaño (*size-extensive*) en la literatura,<sup>(54, 40)</sup> y se puede entender de la siguiente forma: si se tiene un sistema de electrones que no interactúan entre sí, la energía de esos electrones debe ser igual a la suma de la energía individual de cada electrón.<sup>(54)</sup>

(d) Hasta cuarto orden las energías MP pueden ser calculadas con un costo computacional relativamente bajo debido a que los cálculos involucran solamente evaluaciones simples, no iterativas.

Existen también algunas desventajas en la teoría MP que se deben mencionar. (a) Los métodos MP no son variacionales, i.e., las energías MP pueden hacerse más negativas que las FCI obtenidas con el mismo grupo de funciones base y para la misma geometría molecular. Esto se debe a que los cálculos MP no son iterativos; es decir, en lugar de llevar a cabo un proceso iterativo para hacer que la energía converja, la corrección se calcula una

sola vez. (b) Para un orden  $p$  dado de teoría de perturbaciones MP, no existe una función de onda bien definida, lo cual hace imposible calcular únicamente un valor de expectación para una propiedad dada. (c) A menudo se observa un comportamiento errático u oscilatorio en lugar de monótono convergente al ir pasando a mayores niveles  $p$  de energía MP.

Los primeros dos problemas no tienen mayor consecuencia. Actualmente, la consistencia en tamaño se considera un factor más importante que el hecho de ser variacional, para el cálculo de los efectos de la correlación.<sup>(54, 40)</sup> También, se pueden calcular las propiedades moleculares a partir de la energía, sin hacer referencia a la función de onda. Sin embargo, el tercer problema es más serio: desde un principio se observó que la energía MP puede oscilar fuertemente para pequeños valores de  $p$  antes de converger al valor de la energía FCI, el cual es idéntico a la energía MP de orden infinito. En algunos casos, la energía hasta diverge, *i.e.*, no existe energía MP de ningún nivel que nos lleve al valor exacto. De forma clara, estas oscilaciones hacen de los métodos MP algo menos atractivo y por ello, a veces se utilizan los métodos CC cuando se requieren cálculos *ab initio*. A este respecto, lo que se puede hacer es llevar a cabo cálculos MP de mayor nivel cada vez (MP2, MP3, MP4 y siguientes de ser necesario), y hacer el análisis de los efectos de correlación, lo cual nos permite entender el comportamiento de la convergencia de la serie MP. Una vez que se entiende este comportamiento de la convergencia, es posible hacer predicciones confiables de energías FCI con valores pequeños de  $p$ .

### 4.3 ERROR DE SUPERPOSICIÓN DE LA BASE

Una de las aproximaciones inherentes a esencialmente todos los métodos *ab initio* es la introducción de un conjunto de funciones base, las cuales son funciones que describen el comportamiento de un solo electrón en el átomo que le corresponde.<sup>(43,49)</sup> Expandir una función desconocida, como un orbital molecular, en un grupo de funciones conocidas no es una aproximación, si la base está completa. De cualquier manera, una base completa significa que se debe utilizar un número infinito de funciones, lo cual es imposible en los cálculos reales. Un Orbital Molecular (MO, Molecular Orbital) desconocido se puede

pensar como una función en un sistema coordinado infinito expandida por el conjunto base completo. Cuando se utiliza una base finita, sólo se pueden representar los componentes del MO que se encuentran a lo largo de los ejes coordinados que corresponden a la base seleccionada. Entre más pequeña sea la base, más pobre será la representación. El tipo de funciones base utilizado también influirá en la exactitud. Entre más capaz es de reproducir una sola función la función desconocida, se necesitarán menos funciones base para alcanzar un nivel de exactitud dado. Sabiendo que el esfuerzo computacional de los métodos *ab initio* está fuertemente relacionado con el número de funciones base, es de gran importancia escoger el grupo base tan pequeño como sea posible, sin comprometer la exactitud.

El hecho de no poder utilizar un número infinito de funciones base en los cálculos, tiene implicaciones importantes en las estimaciones que se llevan a cabo. En general existen dos aproximaciones diferentes para realizar cálculos *ab initio* de interacciones intermoleculares.<sup>(53)</sup> Estos incluyen el método supramolecular (SM) variacional (dentro del cual la energía de interacción es la diferencia de energía entre el cúmulo molecular y las energías de los subsistemas aislados), y el método perturbacional (dentro del cual la energía se calcula directamente como la suma de distintas contribuciones físicas: electrostática, de intercambio, de dispersión e inducción). Aunque la exactitud de ambas aproximaciones, tanto la supramolecular como la perturbacional, depende del tamaño del grupo de funciones base utilizado y el nivel de correlación empleado, los cuales son factores que – como ya hemos descrito – juegan un papel muy importante, la aproximación perturbacional tiene otros problemas prácticos. Para sistemas grandes, la mayoría de los programas existentes sólo pueden evaluar las contribuciones a la energía más sencillas de todas aquellas que constituyen la energía de interacción total.

Dadas las ventajas prácticas del método supramolecular (SM), éste es el método más extensamente utilizado para el cálculo de energías de interacción, donde esa energía es la energía del cúmulo molecular menos las energías de los subsistemas aislados. Esto introduce un error en los cálculos, mismo que entenderemos con un ejemplo.

Como ejemplo se puede considerar el puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua. La aproximación más simple SM consiste en calcular la energía del dímero y restar dos veces la energía de una molécula sola (asumiendo un método ajustable al tamaño). La distribución electrónica en cada molécula en el dímero es muy parecida a la del monómero. Sin embargo, en el dímero, las funciones base de una molécula pueden ayudar a compensar el hecho de que la base no sea infinita en la otra molécula y viceversa. Así, dentro de nuestro cálculo, la energía del dímero disminuirá artificialmente y la fuerza del puente de hidrógeno será sobreestimada.

El efecto descrito se conoce como error de superposición de la base (Basis Set Superposition Error, BSSE). En el límite de una base completa, el BSSE sería cero porque añadir funciones base no produciría ninguna mejora en el cálculo. La aproximación conceptual más sencilla para eliminar el BSSE sería añadir más y más funciones, hasta que la energía de interacción no cambie más (es cuando se dice que el método ha llegado a la “saturación”), pero desafortunadamente esto requiere grupos base muy grandes.

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

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

[19]

Para estimar qué tanto de esta energía se debe al BSSE, se necesitan cuatro cálculos adicionales de la energía. Utilizando la base  $a$  para A, y la base  $b$  para B, se calculan las

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

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad [20]$$

La energía counterpoise de complejación corregida está dada por:

$$\Delta E_{\text{complejación}} - \Delta E_{CP} \quad [21]$$

Existen variantes a este método. Por ejemplo, se puede argüir que no debería ser utilizado el conjunto completo de orbitales fantasma (recordemos que estos se refieren a las funciones base localizadas en puntos fijos, que describen al segundo fragmento del complejo) debido a que algunas funciones en el complejo son utilizadas para describir los electrones del otro componente, y solo los orbitales virtuales se tienen a mano para la estabilización “artificial”. De cualquier modo, se encuentra que el método de corrección de counterpoise completo (utilizando todas las funciones base de los dos fragmentos) produce los mejores resultados. Notese que  $\Delta E_{CP}$  es una corrección aproximada, nos da una estimación del efecto BSSE, pero no nos provee límites superior ni inferior.

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

Lo ideal en este caso sería contar con métodos en los cuales el BSSE se excluyera explícitamente de las expresiones computacionales.

#### 4.4 TEORÍA MØLLER–PLESSET LOCAL (LMP)

Los cálculos de la teoría Møller-Plesset Canónica<sup>4</sup> (la cual se describió en la sección 4.2), son intensivos – hablando de los recursos computacionales requeridos –, y por ello su uso a menudo se restringe para cálculos de la energía sobre sistemas cuya geometría ya ha sido optimizada utilizando un nivel de teoría menor (estos cálculos se conocen como “single point”).

Específicamente, la teoría de perturbaciones Møller–Plesset de segundo orden (MP2) es tal vez la metodología *ab initio* de correlación electrónica más extensamente utilizada; recupera una gran parte de la energía de correlación con un costo computacional relativamente bajo. El método provee una mejora muy significativa de los resultados Htree-Fock para propiedades tales como los estados de transición, interacciones de dispersión, enlaces por puente de hidrógeno y energías conformacionales. Sin embargo, la escala de un algoritmo convencional MP2 respecto al tamaño del sistema es formalmente  $nN^4$ , donde  $N$  es el número de funciones base y  $n$  el número de orbitales ocupados. Así pues, MP2 en principio se utiliza para moléculas pequeñas o de tamaño regular.<sup>(44)</sup>

Por otro lado, uno de los problemas inherentes a los cálculos de estructura electrónica es la presencia del BSSE, cuya eliminación sigue presentando dificultad porque sólo tenemos métodos aproximados para tratar con él, como es el caso del esquema de counterpoise.

Hace algunos años Pulay y colaboradores<sup>(55,56)</sup> formularon una versión de MP2 en la cual los orbitales ocupados primero son localizados. A diferencia de un orbital molecular convencional, el cual se extiende sobre todos los átomos, un orbital molecular localizado o LMO (Localized Molecular Orbital) se encuentra solo en una pequeña región de la

---

<sup>4</sup> A los orbitales moleculares que son funciones propias del operador de Fock, el cual conmuta con los operadores de simetría molecular, se les conoce como Orbitales Moleculares Canónicos. Cuando la teoría Møller-Plesset hace uso de estos orbitales se le conoce como Møller-Plesset Canónico.

molécula. Casi todo el orbital localizado puede encontrarse en uno, dos o máximo tres átomos. La naturaleza y el comportamiento del LMO estarán regidos por estos pocos átomos, de modo que se puede construir un espacio local a partir de las funciones base que pertenecen a los centros atómicos locales.

La idea física detrás del método LMP2 es que si se transforman los orbitales moleculares de tal manera que estén localizados en los enlaces o pares electrónicos, la correlación entre pares de orbitales ocupados puede entonces ser descrita por el espacio – ahora reducido – de pares de orbitales locales y su respectivo espacio de pares de orbitales virtuales locales (que son los orbitales no ocupados), estando todos definidos a partir de los orbitales atómicos en los átomos o pares de átomos que son relevantes en cada caso, siempre despreciando las contribuciones hechas por sitios lejanos al lugar de interés. Los orbitales localizados se pueden generar mediante cualquier transformación unitaria de los orbitales canónicos (ver nota cuatro). Para LMP2, se utilizan los orbitales de Boys,<sup>(57)</sup> para los cuales se minimiza el término  $\sum_{ij} |\langle f_i | r | f_i \rangle - \langle f_j | r | f_j \rangle|^2$ , lo cual corresponde a determinar un grupo de orbitales atómicos localizados que minimizan la extensión del espacio, *i.e.*, son tan compactos como es posible.

Uno de los puntos críticos en los cuales el método LMP2 proporciona una enorme ventaja, es que se puede controlar en forma precisa la región de la molécula que está correlacionada, reduciendo así el costo computacional enormemente. Por otro lado, aunque este método tiene las mismas desventajas intrínsecas al método MP2 canónico, ya ha sido demostrado que el método LMP2 tiene una exactitud para energías relativas superior a MP2, debido a la eliminación del error de superposición de la base.<sup>(15)</sup>

No obstante, la implementación de LMP2 en los programas convencionales de estructura electrónica no ha reducido el tiempo de cálculo en forma sustancial debido a que los primeros pasos del cálculo no son afectados por la localización de los orbitales ocupados, y por lo tanto estos primeros cálculos se llevan a cabo con orbitales que se extienden por toda la molécula. Ahora bien, una herramienta utilizada para reducir el costo computacional de los cálculos de diversos métodos de estructura electrónica, son los métodos

pseudoespectrales. Se conoce como métodos pseudoespectrales a aquellos métodos numéricos que facilitan la solución a diversas ecuaciones diferenciales parciales mediante llevar a cabo el cambio del sistema de referencia que se utiliza para representar un problema en particular. Por ejemplo, en ocasiones resulta más sencillo encontrar la solución a un problema de mecánica cuántica si se resuelve en el espacio de momentos, que si se resuelve en el espacio cartesiano. En este caso, los métodos pseudoespectrales llevan a cabo el cambio de la representación conocida como espectral – que es el espacio  $N$  dimensional formado por las  $N$  funciones base debido a que todas ellas son ortonormales – y el espacio físico (el espacio tridimensional cartesiano).

La mayoría de las integrales fundamentales que se calculan en el método pseudoespectral se llevan a cabo en el espacio físico, y no en el espacio espectral definido por las funciones base. Cuando se lleva a cabo un cálculo Hartree-Fock, se deben resolver integrales que involucran hasta cuatro diferentes funciones base cuando se trata de los operadores de Intercambio y de Coulomb.<sup>5</sup> En lugar de esto, el método pseudoespectral lleva a cabo cálculos mediante aproximaciones numéricas en el espacio cartesiano, lo que involucra transformar las funciones y también los operadores a este nuevo espacio. Más aún, debido a que el proceso SCF es iterativo por definición, el proceso de transformación es un ir y venir constante entre los dos espacios para generar la función de onda que se toma como inicial en la siguiente iteración.<sup>(58, 44)</sup>

Para moléculas medianas y grandes, la cantidad adicional de datos que requiere el método para calcular la información necesaria y llevar a cabo la transformación entre los espacios físico y espectral, está muy bien compensada con el hecho de poder evaluar las integrales en el espacio físico. Formalmente, la implementación PS (pseudoespectral) de LMP2 escala como  $N^3$ ; sin embargo, aplicando diferentes procedimientos ésta se puede reducir a  $\sim N^2$ . De hecho, para cálculos que involucran la base 6-31G\*\*,<sup>6</sup> se encuentra una escala  $\sim N^{2.7}$  con el tamaño.<sup>(44)</sup>

---

<sup>5</sup> El desarrollo matemático se puede ver en las referencias 40-43, y 49-50.

<sup>6</sup> Para entender ésta y otras nomenclaturas utilizadas para los diferentes tipos de grupos de funciones base, se pueden revisar las referencias 40-43.

Pudiera pensarse que las ventajas hasta el momento descritas del método local MP2 sobre el método MP2 canónico, harían de LMP2 una herramienta ampliamente utilizada para el estudio de la estructura electrónica de muchos sistemas; sin embargo, se encuentra que a pesar de estas evidentes ventajas, el método LMP2 sólo ha sido aplicado muy pocas veces al estudio de las interacciones intermoleculares. Más aún, no existen estudios comparativos de estos dos métodos en esta área. Por otro lado, la ventaja más importante del método LMP2 – aunado al tratamiento pseudoespectral – es el ahorro significativo de recursos y tiempo de procesador, lo cual permite tratar las interacciones entre moléculas más grandes. Siendo así, llevaremos a cabo en este trabajo una comparación detallada de estas dos teorías, para discernir su conveniencia en el estudio de las interacciones intermoleculares entre moléculas aromáticas.

# DISEÑO METODOLÓGICO

## COMPARACIÓN DEL MÉTODO LMP2 CON MP2 CANÓNICO

Para llevar a cabo el estudio comparativo del desempeño de las teorías MP2 y LMP2 en el estudio de interacciones intermoleculares entre moléculas aromáticas, escogimos tres sistemas de este tipo, lo cuales son: el dímero de benceno, el de pirimidina y el dímero de naftaleno. Los detalles computacionales para llevar a cabo los cálculos en este estudio se dan a continuación, y a medida que pasemos por ellos y el trabajo realizado, trataremos con más detalle otros conceptos importantes y detalles que se deben tomar en cuenta en el modelado molecular.

Todas las optimizaciones de la geometría se llevaron a cabo sin imponer restricciones a la simetría del sistema. Las optimizaciones de la geometría con LMP2 y las evaluaciones de energía single point se llevaron a cabo con el paquete de programas Jaguar 4.2.<sup>(44)</sup> Para las optimizaciones de la geometría y cálculos single point con MP2 se utilizó el programa Gaussian 98 revisión A9.<sup>(59)</sup> Por otro lado, las estructuras optimizadas con LMP2 fueron utilizadas como estructuras iniciales para las optimizaciones con MP2. Los cálculos de energía single point con MP4 se obtuvieron con el programa PC-GAMESS versión 6.2,<sup>(60)</sup> de la paquetería GAMESS (U.S).<sup>(61)</sup> Para todas las energías de enlace se calculó la corrección de counterpoise.<sup>1</sup>

Con el fin de llevar a cabo una comparación, en el caso del dímero de benceno, no se llevaron a cabo optimizaciones de la geometría; más bien, las matrices  $Z$ <sup>2</sup> de las estructuras optimizadas a nivel MP2/6-31G\*<sup>3</sup> fueron tomadas de la referencia 9. Las

---

<sup>1</sup> Por definición, a nivel de la localización el método LMP2 no introduce BSSE; sin embargo, este está presente a nivel HF, que es el cálculo previo, y de allí la necesidad de corregir. Se entiende que si se llega a la saturación de la base a nivel HF, no hay necesidad de hacer la corrección por BSSE.

<sup>2</sup> La matriz  $Z$  es la matriz compuesta por las coordenadas en el espacio de todos los átomos que componen el sistema, y por lo tanto, ésta matriz describe la geometría del sistema en cuestión.

<sup>3</sup> Esta nomenclatura es común, y describe tanto el nivel de teoría para llevar a cabo el estudio (MP2 en este caso), como la base utilizada en el cálculo (6-31G\*), ambos términos están separados por una

geometrías en forma T y PD (paralelo desplazado) del dímero de naftaleno optimizadas a nivel LMP2/6-31G\* y que se utilizaron para las evaluaciones de energía single point, se tomaron de la referencia 63 y fueron utilizadas como estructuras iniciales para la optimización MP2/6-31G\* de los dímeros de naftaleno. Las energías MP2 y LMP2 en el límite del grupo base (CBS, complete basis set) fueron estimadas mediante extrapolación de la energía de interacción versus  $1/N$ , donde  $N$  es el número de orbitales atómicos contraídos.<sup>(64)</sup>

---

diagonal. Como se aprecia, la escritura correcta es: teoría / base. La letra G implica que las funciones base son Gaussianas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la estructura electrónica en las geometrías y energías de enlace de los complejos aromático-agua, se escogieron una serie de hidrocarburos aromáticos, que incluye al benceno, naftaleno (Naf), antraceno (An), y coroneno (Cor). El complejo benceno-agua ha sido muy bien estudiado tanto a nivel teórico como experimental,<sup>(69-75)</sup> y por ello se le utilizó como punto de referencia. En contraste, no existen datos teóricos ni experimentales para el resto de los complejos, excepto para el complejo coroneno-agua, que ha sido estudiado teóricamente a nivel MP2.<sup>(76)</sup> Además de estos complejos aromático-agua, otros complejos formados por triacina, 2,3,6,7-tetracianoaftaleno (Tetraciano), 2,6,9,10-tetracianoantraceno (Tetracianoan), y 9-azacoroneno (Aza) fueron estudiados. Este último grupo está formado por hidrocarburos que contienen sustituyentes electrofílicos.

La tabla 7 muestra las energías HF/6-31+G\*\*//LMP2/6-31+G\* para el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de los hidrocarburos, las cuales pueden ser consideradas como el potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA) con signo opuesto de acuerdo al teorema de Koopmans.<sup>(79)</sup> A menudo, los potenciales de ionización del teorema de Koopmans son imprecisos debido a que se desprecia el cambio en la forma de los orbitales moleculares cuando ocurre la ionización; sin embargo, debido a que estamos aplicando la aproximación a moléculas aromáticas cuya estructura es más bien rígida, los resultados se vuelven más confiables para nuestro caso.

**Tabla 7.** Energías HOMO y LUMO de las moléculas aromáticas y el agua a nivel de teoría HF/6-31+G\*//LMP2/6-31+G\* (a.u.).

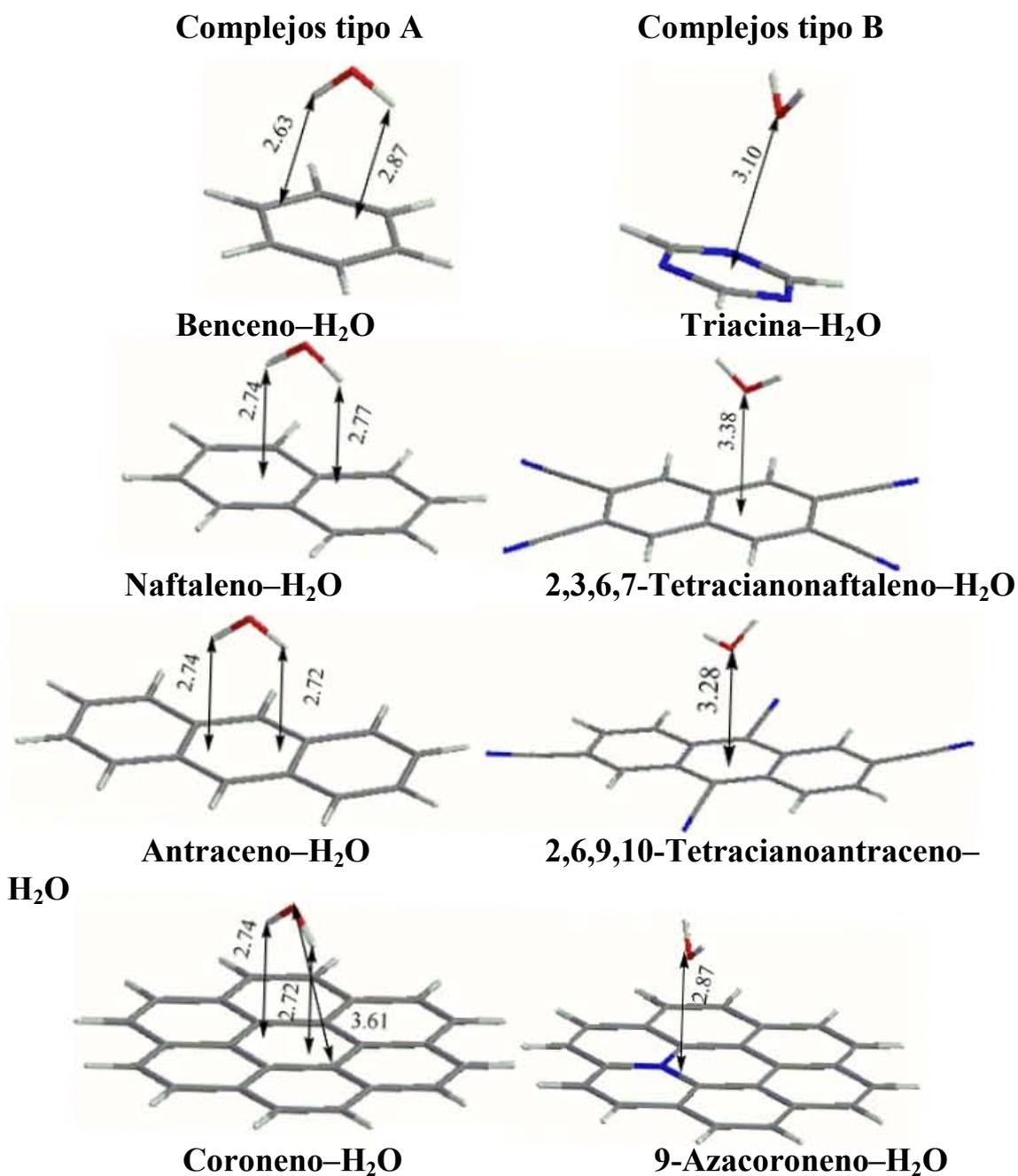
Aromático	HOMO	LUMO	(-HOMO-LUMO)/2 <sup>a</sup>	Agua	H <sub>2</sub> O <sub>LUMO</sub> — Arom <sub>HOMO</sub>	Arom <sub>LUMO</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>HOMO</sub>
Antraceno	-0.25896	0.03540	0.111750		0.40507	0.54339
Azacoroneno	-0.39878	-0.10132	0.250050		0.54489	0.40667
Coroneno	-0.26394	0.05794	0.103000	HOMO	0.41005	0.56593
Naftaleno	-0.28920	0.07413	0.107535	-0.50799	0.43531	0.58212
Tetracianonaftaleno	-0.36832	-0.01553	0.191925	LUMO	0.51443	0.49246
Tetracianoantraceno	-0.33010	-0.04977	0.189935	0.14611	0.47321	0.45822
Triacina	-0.44280	0.07080	0.186000		0.58891	0.57879
Benceno	-0.33509	0.08464	0.125225		0.48120	0.59263

<sup>a</sup> “Electronegatividad Molecular”

Se observa que los potenciales de ionización (IPs) tienen un orden creciente comenzando con el antraceno, y después el coroneno, naftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno, benceno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 9-azacoroneno y hasta la triacina; mientras que las afinidades electrónicas (AE's) incrementan a partir del benceno, naftaleno, triacina, coroneno, antraceno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno, y hasta el 9-azacoroneno. Con esto, uno puede estimar la “electronegatividad molecular” de las moléculas calculando el promedio entre el IP y la EA para cada caso, en forma similar al concepto de Mulliken de la electronegatividad para átomos.<sup>(80)</sup> De esta manera, las moléculas aromáticas pueden ser ordenadas en forma descendente de acuerdo a su electronegatividad en la siguiente forma: 9-azacoroneno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno, triacina, benceno, antraceno, coroneno y naftaleno. Como se muestra en la tabla 7, existen dos grupos de moléculas cuyas electronegatividades son cercanas. El primer grupo incluye a las moléculas donadoras: coroneno, naftaleno y antraceno; el segundo grupo consiste en los aceptores: 9-azacoroneno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno y triacina. El benceno está más cerca al grupo de moléculas donadoras con un valor de  $(-HOMO-LUMO)/2 = 0.125$  a.u.

La figura 5 muestra las geometrías de los complejos obtenidas a nivel LMP2/631+G\*. El primer punto a mencionar es que en todos los casos se encontró que sólo un tipo de conformación es estable para cada complejo, sea que se forme la interacción con el enlace OH (tipo A), o con el átomo de oxígeno (tipo B) orientado al plano de la

molécula aromática. Como se observa de la figura 5 y la tabla 7, las moléculas aromáticas con “electronegatividad molecular” alta forman complejos tipo B, mientras que una baja “electronegatividad molecular” lleva a la formación de complejos de tipo A.



**Figura 5.** Geometrías optimizadas a nivel LMP2/6-31+G\* de los complejos moleculares.

Como mencionó en la sección 5.2 de este trabajo, dos de los complejos analizados aquí han sido estudiados antes: el benceno-agua y el coroneno-agua. Ya hemos visto que el método LMP2 generalmente predice complejos que están más sueltos en comparación con el método MP2 canónico. También ya demostramos que para los dímeros aromáticos, LMP2 produce geometrías más cercanas a un mínimo de aquellas obtenidas con el método MP4(SDTQ), comparadas con lo que MP2 arroja como resultado.

En el caso del complejo coroneno-agua, la geometría LMP2/6-31+G\* es cualitativamente similar a la obtenida con MP2/aug-cc-pVDZ,<sup>(76)</sup> con la diferencia de que la distancia C—O es 0.3 Å más larga (figura 5) para LMP2. El complejo benceno-agua sigue la misma tendencia. Es interesante notar que la distancia entre el centro del anillo de benceno y el hidrógeno involucrado en el puente de hidrógeno crece con el tamaño del grupo de funciones base cuando la optimización se lleva a cabo con el nivel MP2.<sup>(76)</sup> A nivel MP2/aug-cc-pVTZ, esta distancia es 2.41 Å<sup>(76)</sup>, mientras que en el caso del complejo optimizado con la teoría LMP2/6-31+G\* esta distancia es 2.59 Å.

Como se muestra en la figura 5, la distancia entre los átomos de hidrógeno y el plano de la molécula aromática decrece levemente con el incremento del tamaño molecular, y la distancia se vuelve más uniforme, indicando así que ambos hidrógenos de la molécula de agua están involucrados en la formación de puentes de hidrógeno debido a la extensión del sistema  $\pi$ , permitiendo de este modo la interacción de dos hidrógenos al mismo tiempo.

Sería razonable esperar que la energía de enlace se incremente para moléculas donadoras más grandes que el benceno (por la posibilidad de tener más enlaces). La tabla 5 muestra que este es el caso para los complejos con naftaleno y antraceno; sin embargo, en el caso del coroneno se ve una pequeña disminución en la energía de enlace. Se puede entender esta aparente contradicción mediante la inspección de las energías de enlace HF (tabla 6). De la tabla 6 se puede apreciar que a nivel Hartree–Fock todas las moléculas donadoras muestran energías de enlace negativas, a excepción del coroneno. En el caso del complejo coroneno–agua la energía de enlace corregida por BSSE es de 0.2 kcal/mol. En contraste, la energía de correlación (tabla 5) para benceno, naftaleno, antraceno y coroneno está en línea con la evolución geométrica de los dímeros aromático-agua. Desde nuestro punto de vista, la energía de enlace

relativamente baja para el complejo agua-coroneno se debe a la repulsión entre la nube electrónica  $\pi$  y los pares solitarios de electrones del oxígeno.

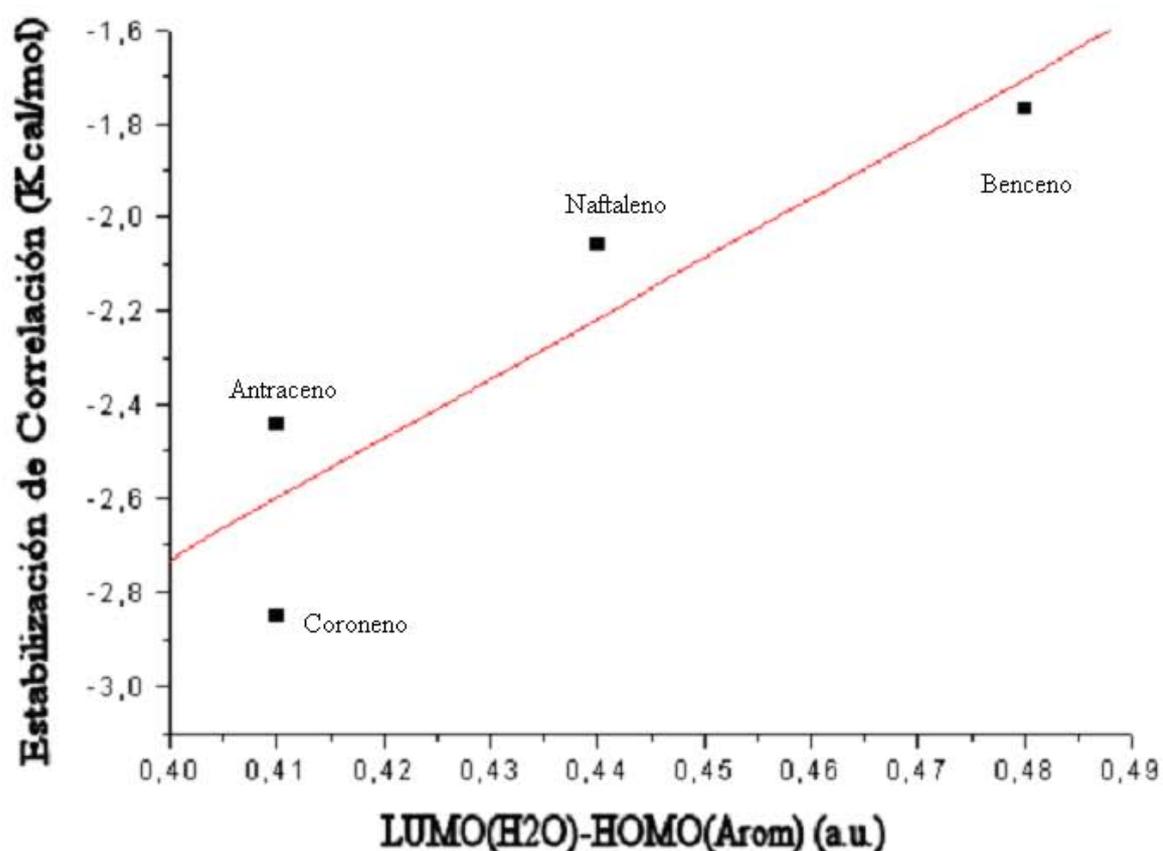
Desafortunadamente, fue imposible llevar a cabo la descomposición Kitaura-Morokuma<sup>(65)</sup> de la contribución de la energía de HF a la energía de enlace debido a un problema técnico que impidió la convergencia de la función de onda; sin embargo, es razonable asumir que todos los otros términos, excepto el de repulsión de intercambio serán similares para los complejos formados por las moléculas aromáticas donadoras, debido a que la única diferencia importante entre el coroneno y las otras moléculas es su forma.

La importancia o impacto de la interacción  $\pi$ -H en la energía de interacción de las moléculas donadoras con agua se puede ver en las figuras 6 y 7. En estas figuras la correlación de estabilización de los complejos se traza contra la diferencia de energía LUMO-HOMO y la “electronegatividad molecular” respectivamente, esto es así debido a que la energía de correlación representa la parte más importante de las energías de estabilización para estos complejos.

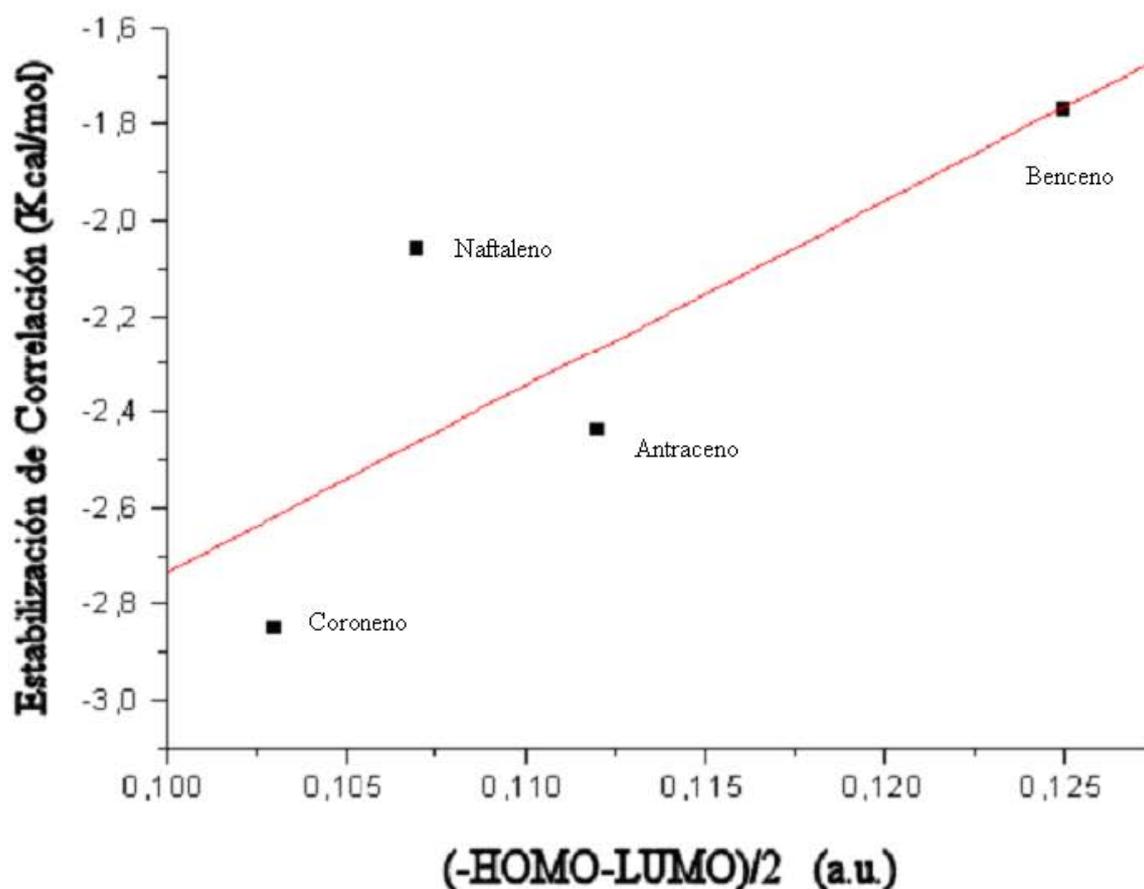
Es obvio que en el caso del benceno, naftaleno, antraceno y coroneno, la interacción entre el LUMO del agua y el HOMO de la parte aromática contribuye en primer lugar a la estabilidad de los complejos; en estos el LUMO de la molécula del agua (orbital  $\sigma^*$  del enlace O-H) interactúa con el HOMO de la molécula aromática (electrones  $\pi$ ). El carácter donador-aceptor de las interacciones agua-aromático para los hidrocarburos donadores se confirma más aun con el incremento de la estabilización de la correlación con el decremento de la “electronegatividad molecular” para los complejos agua-aromático formados por las moléculas donadoras.

Hemos mencionado que la geometría de los complejos agua-aromático formados por las moléculas aceptoras es muy diferente de la que se encuentra para el benceno y otras moléculas donadoras (figura 5); aquí el átomo de oxígeno está orientado al plano de la molécula aromática (complejos tipo B). A diferencia de los complejos tipo A, existe una clara correlación entre la energía de enlace y la distancia del átomo de oxígeno al plano de la molécula aromática. Así pues, el complejo 9-azacoroneno-agua muestra tanto la mayor energía de enlace (siendo de  $-6.21$  kcal/mol), como la menor distancia del O al

plano de la molécula aromática (que en este caso es de 2.87 Å), mientras que el complejo más débil es el de triacina-agua, que tiene una distancia entre el átomo de O y el plano de la molécula de 3.1 Å. También, a diferencia de los complejos del tipo A en los cuales la estabilización de correlación domina, en los complejos formados por moléculas aceptoras existe una contribución significativa de las interacciones electrostáticas, lo cual se desprende de las energías de estabilización negativas a nivel Hartree-Fock. Así pues, para los complejos de 9-azacoroneno y 2,3,6,7-tetracianonaftaleno con agua, la energía de estabilización HF representa más del 50% de la energía total de enlace (tablas 5 y 6).

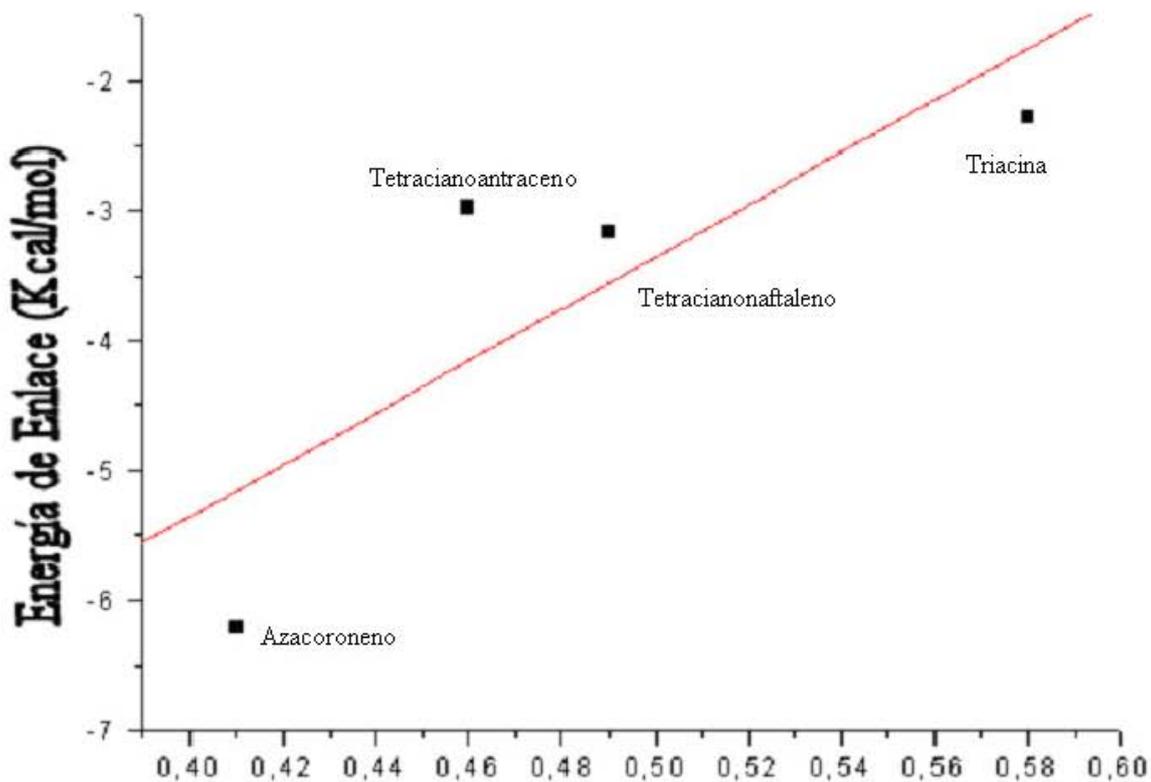


**Figura 6.** Correlación entre la  $E_{corr}$  de (Tabla 5) de los complejos aromático-agua, y la diferencia de energía entre el LUMO-agua y el HOMO-aromático (Tabla 7) de los hidrocarburos aromáticos donadores (benceno, naftaleno, antraceno y coroneno).



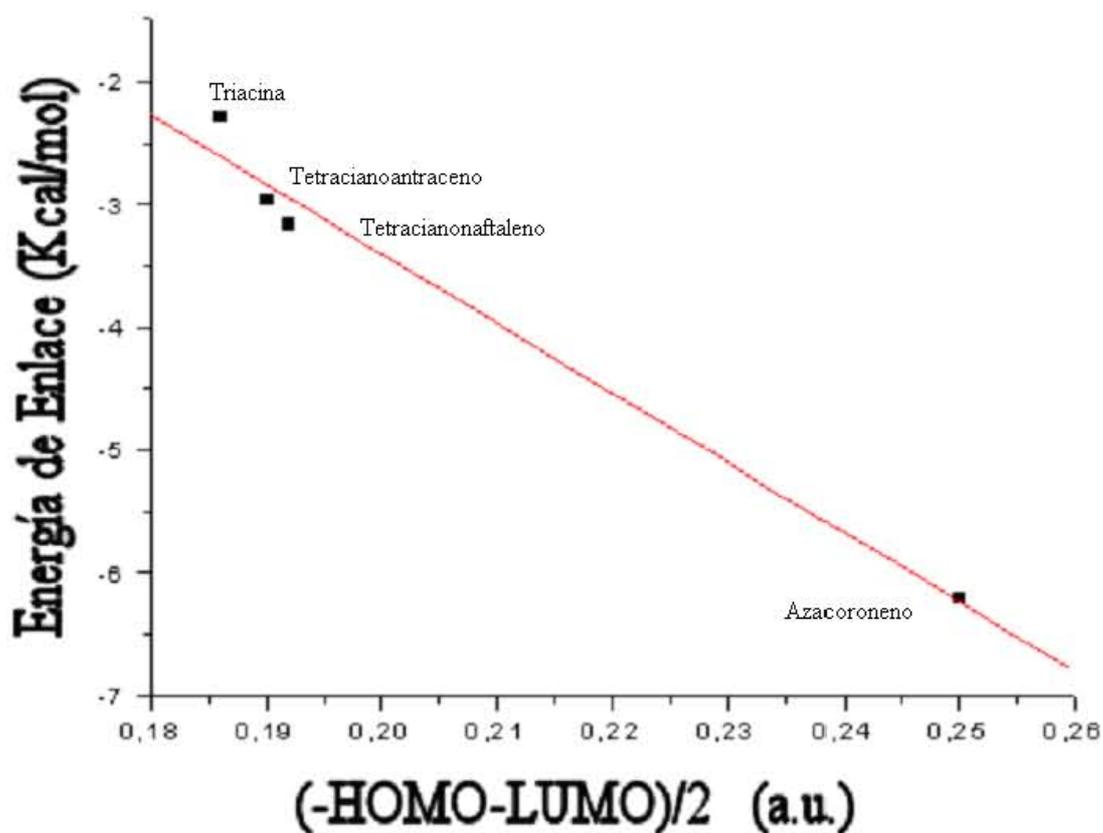
**Figura 7.** Correlación entre la  $E_{corr}$  de (Tabla 5) de los complejos aromático-agua, y la “electronegatividad molecular” (Tabla 7) de los hidrocarburos aromáticos donadores (benceno, naftaleno, antraceno y coroneno).

La diferencia entre los complejos tipo A, característicos de las moléculas aromáticas donadoras, y aquellos complejos formados por moléculas aromáticas que tienen grupos electrofílicos (tipo B), se debe al hecho de que éstos últimos son estabilizados principalmente por medio de la interacción entre el HOMO del agua y el LUMO de la molécula aromática, y no por el LUMO del agua y el HOMO de la parte aromática. El HOMO del agua representa un par solitario del átomo de oxígeno, mientras que el LUMO de la molécula aromática es un orbital  $\pi^*$ . Esta hipótesis puede ser puesta a prueba inspeccionando la figura 8, en la cual la energía de enlace de los complejos de agua con las moléculas aromáticasceptoras se traza contra la diferencia de energía entre el LUMO-aromático y el HOMO del agua.



**Figura 8.** Correlación entre la energía de enlace (Tabla 5) de los complejos aromático-agua y la diferencia de energía entre el LUMO–aromático y el HOMO–agua (Tabla 7), para los hidrocarburos aromáticos aceptores (9-azacoroneno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno y triacina).

Como se ve, existe una clara correlación entre ellos, lo que prueba que en este caso la molécula de agua actúa como donador. Se observa una relación inversa entre la “electronegatividad molecular” y las energías de enlace de los complejos formados por moléculasceptoras (figura 9).



**Figura 9.** Correlación entre la energía de enlace (Tabla 5) de los complejos aromático-agua y la “electronegatividad molecular” (Tabla 7), para los hidrocarburos aromáticos aceptores (9-azacoroneno, 2,3,6,7-tetracianonaftaleno, 2,6,9,10-tetracianoantraceno y triacina).

Si uno compara la dependencia de la energía de enlace y la estabilización de correlación de los complejos agua-aromático formados por las moléculas donadoras yceptoras respectivamente, respecto a la “electronegatividad molecular” (figuras 6 a 9), la diferencia se puede apreciar en forma clara. Mientras que en los complejos formados por moléculas donadoras la estabilización decrece con la “electronegatividad molecular”, los complejos formados por moléculas aromáticasceptoras muestran la tendencia contraria.

Los complejos del tipo A estabilizados por interacciones del tipo  $\pi$ -H están bien caracterizados experimental y teóricamente. En contraste, en este trabajo reportamos por vez primera las energías de enlace y la estructura electrónica de complejos agua-aromático formados por hidrocarburos que contienen grupos electrofílicos, lo cuales presentan una geometría tipo B.

Hasta donde sabemos, sólo un sistema ha sido observado en el cual una molécula aromática forma complejos del tipo B con el agua. Estos complejos son los formados por la hidratación del fulereno,<sup>(81)</sup> lo cual también ha sido confirmado por cálculos teóricos.<sup>(68)</sup>

Se encuentra que la geometría del complejo agua-aromático depende del valor de la “electronegatividad molecular”  $(-HOMO-LUMO)/2$ . Así, los valores bajos corresponden a complejos del tipo A, mientras que cuando se tiene una “electronegatividad molecular” grande, lo que se promueve es la formación de complejos del tipo B. Como se muestra en la tabla 7, las moléculas aromáticas que son menos electronegativas que el benceno (0.125 a.u.) formaron complejos tipo A, mientras que las moléculas aromáticas con “electronegatividad molecular” mayor a 0.186 a.u. formaron complejos tipo B con la molécula de agua.

El fulereno  $C_{60}$  también forma complejos tipo B.<sup>(81)</sup> La “electronegatividad molecular” calculada para el  $C_{60}$  a nivel de teoría HF/6-31+G\* es 0.162 a.u.; por lo tanto, el cambio entre la geometría de los complejos de tipo A y B ocurre en algún punto entre 0.125 y 0.162 a.u. La energía de enlace debería entonces pasar por un mínimo cerca del área del cambio de geometría de acuerdo con las energías de enlace calculadas a nivel LMP2/ sobre geometrías optimizadas con el método ONIOM (el cual consiste en la aplicación de diferentes niveles de teoría en forma de capas al mismo sistema, y está basado en la premisa de que se puede aplicar un nivel elevado de teoría a la parte de la molécula más cercana a la interacción, y la parte lejana se puede tratar – por ejemplo – con un método semiempírico),<sup>(68)</sup> que para el caso se encontró que es de  $-0.64$  kcal/mol.

# Conclusiones

Muchas de las desventajas del método MP2 se relacionan, no con el método en sí mismo, sino con el error de superposición de las funciones base, el cual no es completamente eliminado con los esquemas de corrección actuales. Por otro lado, LMP2 predice energías de estabilización similares para los dímeros de benceno PD y T en el límite de la base o CBS (Complete Basis Set), lo cual está en consonancia con métodos que toman en cuenta contribuciones a la correlación de mayor orden.

Las geometrías optimizadas con LMP2 producen energías de estabilización más negativas a nivel MP4(SDTQ) de lo que las geometrías MP2 muestran como resultado, para todos los dímeros estudiados. De esta manera, el método LMP2 para la optimización de la geometría de dímeros aromáticos se presenta como una mejor alternativa al método MP2 canónico. Esto es así debido a que MP4 contiene términos de excitación triple y cuádruple en el cálculo de correlación que MP2 y LMP2 no tienen, de forma que obtener una energía menor para una determinada geometría en la superficie de potencial MP4 quiere decir que esa geometría es una mejor descripción del sistema. Cuando se aplican correcciones de mayor orden a la correlación con la teoría MP4(SDTQ) a las energías de estabilización LMP2, la energía de estabilización resultante está en consonancia en un intervalo de 0.2-0.3 kcal/mol con las energías calculadas con los mayores niveles de teoría (MP2 con base completa y una corrección por CCSD(T)), pero el costo computacional es significativamente menor. Este método se utilizó para estimar las energías de estabilización de los dímeros de naftaleno y en principio puede ser aplicada a sistemas aromáticos más grandes para obtener energías de interacción precisas a un costo computacional relativamente bajo.

Ahora bien, en lo que respecta a los sistemas aromático-agua hemos visto que, dependiendo de la estructura electrónica, el agua puede formar dos tipos de complejos moleculares con moléculas aromáticas, los cuales pueden ser de tipo A o B. Los complejos de tipo A, que ya han sido bien caracterizados tanto experimental como teóricamente, son estabilizados por interacciones  $\pi$ -H, con el enlace OH orientado hacia el plano de la molécula aromática. Por su parte, los complejos de tipo B presentan una geometría con el átomo de oxígeno orientado hacia el plano de la molécula aromática, y

son estabilizados por la interacción del HOMO de la molécula de agua con los orbitales  $\pi^*$  aromáticos.

Los hidrocarburos donadores forman complejos tipo A, mientras que los aromáticos que contienen sustituyentes electrofílicos forman complejos tipo B, lo cual puede ser cuantificado introduciendo el concepto de “electronegatividad molecular”.

Los hidrocarburos aromáticos con electronegatividad molecular menor a 0.15 a.u. (la cual se calculó utilizando el teorema de Koopmans y aplicando la definición de electronegatividad de Mulliken, pero en este caso para las moléculas) tienden a formar complejos tipo A, mientras que las moléculas aromáticas con electronegatividad molecular mayor a 0.15 a.u. forman complejos del tipo B. La energía de enlace de los complejos aromático-agua pasa por un mínimo en el área del cambio de complejo tipo A a tipo B, lo cuál se puede entender en términos de las interacciones de los orbitales frontera.



# Bibliografía

- (1) Scheiner, S. *Molecular Interactions. From Van der Waals to Strongly Bound Complexes*; Ed. Wiley: Chichester, 1997.
- (2) Hobza, P.; Zahradanik, R. *Intermolecular Complexes*; Academia: Prague, 1988.
- (3) Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Clarendon Press: Oxford, 1996.
- (4) Desiraju, G. R.; Steiner, T. *Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*; Oxford: New York, 1999.
- (5) Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH- $\pi$  Interaction*; Wiley-VCH: New York, 1998.
- (6) Kaplan, I. G. *Molecular Interactions*; Elsevier: Amsterdam, 1986.
- (7) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- (8) Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. *W. J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18790.
- (9) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 104.
- (10) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 547.
- (11) Gonzalez, C.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2953.

(12) Lee, N. K.; Park, S.; Kim, S. K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7910.

- (13) Walsh, T. R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 45.
- (14) Park, H.; Lee, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 487.
- (15) Sæbø, S.; Tong, W.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2170.
- (16) Schutz, M.; Rauhut, G.; Werner, H.-J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5997.
- (17) Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Chemical Catalog Co. New York, 1923; p 109.
- (18) van der Waals, J. D. Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.
- (19) Lehn, J.-M., Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F., Eds *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: Oxford, 1996.
- (20) Duncan, R.; Kopecek, J. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *57*, 51.
- (21) Peppas, N. A.; Nagai, T.; Miyajima, M. *Pharm. Technol. Jpn.* **1994**, *10*, 611.
- (22) Bieniarz, C. *Technology Encyclopedia of Pharmaceutical*; Marcel Dekker: New York, 1999; p 55.
- (23) Akiyoshi, K. *Kagaku (Kyoto)* **1994**, *49*, 442.
- (24) Tzalis, D.; Tor, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8293.
- (25) Huck, W. T. S.; Prins, L. J.; Fokkens, R. H.; Nibbering, N. M.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240.

- (26) Knapen, J. W. J.; van der Made, A. W.; de Wilde, J. C.; van Leeuwen, P. W. W. N. M.; Wijkens, P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Nature* **1994**, *372*, 659.
- (27) Kokufuta, E. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 157.
- (28) Warshel, A.; Papazyan, A.; Kollman, P. A. *Science* **1995**, *269*, 102.
- (29) Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 963.
- (30) Scheiner, S. *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*; Oxford University Press: New York, 1997.
- (31) Steiner, T.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1998**, 891.
- (32) Djafari, S.; Barth, H.-D.; Buchold, K.; Brutschy, B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10573.
- (33) Ben-Naim, A. *Hydrophobic Interactions*; Plenum: New York, 1980.
- (34) Muller, N. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 23.
- (35) Privalov, P.; Gill, S. J. *Adv. Protein Chem.* **1988**, *40*, 191.
- (36) Kim, K. S.; Lee, J. Y.; Lee, S. J.; Ha, T.-K.; Kim, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7399.
- (37) Choi, H. S.; Suh, S. B.; Cho, S. J.; Kim, K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 12094.
- (38) Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*; Wiley: New York, 1969.

- (39) Diana Cruz-Garritz; José A. Chamizo. *Estructura Atómica un Enfoque Químico*, Addison Wesley, 1991
- (40) Ira Levine, *Química Cuántica*, 5ª Edition, Traducción de Alberto Requena; Adolfo Bastida y José Zúñiga; Prentice Hall 2001
- (41) J.B. Foresman, Aileen Frish. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second edition, Gaussian Inc. 1996.
- (42) Andrew R. Leach. *Molecular Modelling Principles and Applications*, Addison Wesley, 1998.
- (43) Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999.
- (44) Julie R. Wright. Jaguar User's Guide Version 4.1, Schrödinger, Inc. 2001.
- (45) D. K.W. Mok, N.C. Handy, R.D. Amos, *Mol. Phys* **1997**, 92, 667.
- (46) E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1976**, B13, 2278.
- (47) Sándor Kristyán and Péter Pulay, *Chem Phys Lett* **1994**, 175, 229.
- (48) José M. Pérez-Jordá and A. D. Becke, *Chem Phys Lett* **1995**, 134, 233.
- (49) Tamás Veszprémi and Miklós Fehér. *Quantum Chemistry Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing 1999.
- (50) P. Tarakeshwar, Hyuk Soon Choi, and Kwang S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3323.
- (51) Grzegorz Chalasiński and Małgorzata M. Szczyśniak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4227.

- (52) C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618.
- (53) Kwang S. Kim, P. Tarakeshwar, and Jin Yong Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145.
- (54) T. H. Dunning, Jr; K. A. Peterson; D. E. Woon; Dieter Cremer; *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, NY, 1998.
- (55) Sæbø, S. and P. Pulay, *Theor. Chim. Acta* **1986**, *69*, 357.
- (56) Sæbø, S.; Tong, W.; Pulay, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 213.
- (57) J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300.
- (58) George A. Kaminski, Jon R. Maple, Robert B. Murphy, Dale A. Braden and Richard A. Friesner, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 248.
- (59) 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.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (60) Alex A. Granovsky, [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)

- (61) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- (62) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (63) Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.; Martinez, S.; Fomina, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3941.
- (64) Hobza, P.; Sponer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11802.
- (65) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325.
- (66) Murphy, R. B.; Beachy, M. D.; Freisner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1481.
- (67) Fomina, L.; Reyes, A.; Fomine, S. *Int J Quantum Chem* **2002**, *89*, 477.
- (68) Fomina, L.; Reyes, A.; Guadarrama, P.; Fomine, S. *Int J. Quantum Chem* **2004**, *97*, 679.
- (69) Karlström, G.; Linse, P.; Wallqvist, A.; Jönsson, B. *J Am Chem Soc* **1983**, *105*, 3777.
- (70) Brédas, J. L.; Street, G. B. *J Chem Phys* **1989**, *90*, 7291.
- (71) Cheny, B. V.; Schulz, M. W. *J Phys Chem* **1990**, *94*, 6268.
- (72) Suzuki, S.; Green, P. G.; Bumgarner, R. E.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A. III.; Blake, G. A. *Science* **1992**, *275*, 942.
- (73) Fredericks, S. Y.; Jordan, K. D.; Zwier, T. S. *J Phys Chem* **1996**, *100*, 7810.

- (74) Gregory, J. K.; Clary, D. C. *Mol Phys* **1996**, *88*, 33.
- (75) Feller, D. *J Phys Chem A* **1999**, *103*, 7558.
- (76) Feller, D.; Jordan, K. D. *J Phys Chem A* **2000**, *104*, 9971.
- (77) Courty, A.; Mons, M.; Dimicoli, I.; Piuuzzi, F.; Gaigeot, M.-P.; Brenner, V.; Pujo, P. d.; Millié, P. *J Phys Chem A* **1998**, *106*, 6590.
- (78) Reyes, A.; Tlenkopatchev, M. A.; Fomina, L.; Guadarrama, P.; Fomine, S. *J Phys Chem A* **2003**, *107*, 7027.
- (79) Koopmans, T. A. *Physica* **1968**, *1*, 104.
- (80) Mulliken, R. S. *J Chem Phys* **1934**, *2*, 782.
- (81) Andrievsky, G. V.; Klochkov, V. K.; Bordyuh, A. B.; Dovbeshko, G. I. *Chem Phys Lett* **2002**, *364*, 8.
- (82) Kwang S. Kim, Jin Yong Lee, Hyuk Soon Choi, Jongseob Kim, Jee Hwan Jang, , *Chem Phys Lett* **1997**, *265*, 497.
- (83) P. Tarakeshwar, Hyuk Soon Choi, Sang Joo Lee, Jin Yong Lee and Kwang S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5838.