

# índice

(los asteriscos indican secciones que pueden saltarse sin afectar la comprensión global del tema)		Página
<b>Sección 1. Introducción</b>		
Capítulo 1. Introducción		1
<b>Sección 2. Descripción de reacciones químicas en fase gaseosa</b>		
Capítulo 2. Obtención de la ecuación de Schrödinger electrónica		5
2.1. Preliminares		5
2.2. Separación del movimiento de traslación (*)		7
2.3. Aproximaciones adiabática y de Born-Oppenheimer		11
Capítulo 3. Cálculo de las superficies de energía potencial (HEP)		23
3.1. Preliminares		23
3.2. Cálculo de la energía interna y de la función de onda		25
3.3. Metodología Hartree-Fock		26
Capítulo 4. Métodos semiempíricos		43
4.1. Preliminares		43
4.2. Descripción de los métodos utilizados		44
4.3. Descripción de los sistemas modelo utilizados		47
4.3.1. Estructura de complejos y potenciales de interacción		50
4.3.2. Solvatación de moléculas poliatómicas		60
4.3.3. Reacciones químicas		61
Capítulo 5. Métodos ab initio		65
5.1. Generalidades		65
5.2. Funciones de base contraídas		69
5.2.1. Las funciones primitivas básicas		70
5.2.1.1. Generalidades		70
5.2.1.2. Conjuntos "even-tempered"		71
5.2.1.3. Conjuntos "well-tempered"		72
5.2.1.4. Conjuntos universales		74
5.2.1.5. Conjuntos geométricos		75
5.2.1.6. Desarrollo de orbitales de Slater		76
5.2.2. Las funciones primitivas adicionales		76
5.2.2.1. Funciones de polarización		76
5.2.2.2. Funciones de enlace		77
5.2.2.3. Funciones difusas		79
5.2.3. Elección de los coeficientes de contracción		80
5.3. Conjuntos especiales de funciones de base		81
5.3.1. Conjuntos de Pople		81
5.3.2. Conjuntos de Huzinaga-Dunning		82
5.3.3. Conjuntos de Latajka-Scheiner		82
5.3.4. Conjuntos de Sadlej		87
5.4. El error de superposición de base (BSSE)		91
5.4.1. La corrección counterpoise		92
5.4.2. El método del hamiltoniano "químico" de Mayer		94
5.4.3. La energía de deformación		96
Capítulo 6. Integrales y derivadas en métodos ab initio (*)		113
6.1. Integrales sobre funciones gaussianas (*)		113
6.1.1. Consideraciones auxiliares (*)		113
6.1.2. Producto de dos gaussianas (*)		113
6.1.3. La función $\Gamma(x)$ e integrales relacionadas (*)		116
6.1.4. Cálculo de las integrales de superposición (*)		118
6.1.5. Cálculo de las integrales de energía cinética (*)		118
6.1.6. Cálculo de las integrales de potencial nuclear (*)		121
6.1.7. Cálculo de las integrales de repulsión electrónica (*)		131
6.2. Derivadas de la energía respecto a las coordenadas nucleares (*)		136
6.2.1. Derivada primera de la energía respecto a las coordenadas nucleares (*)		137
6.2.2. Derivada segunda de la energía respecto a las coordenadas nucleares (*)		148
6.2.3. Ecuaciones perturbadas acopladas de Hartree-Fock de segundo orden (*)		155
6.2.3.1. Teoría general (*)		156
6.2.3.2. Caso de capa cerrada (*)		161
6.2.3.2.1. Ecuaciones CPHF de primer orden (*)		161
6.2.3.2.2. Ecuaciones CPHF de segundo orden (*)		162

	6.2.3.3	Caso general de capa abierta (*)	165
	6.2.3.3.1	Ecuaciones CPHF de primer orden para capa abierta (*)	165
	6.2.3.3.2	Ecuaciones CPHF de segundo orden para capa abierta (*)	167
	6.2.3.3.3	El operador de Fock promedio para capa abierta (*)	171
	6.2.3.3.4	Requisitos para las soluciones para pares dependientes*	173
	6.2.3.4	Consideraciones computacionales (*)	173
	6.2.4	Derivadas terceras de la energía (*)	174
Capítulo 7.		Métodos post Hartree-Fock	179
	7.1	Interacción de configuraciones	184
	7.2	Aproximación de pares acoplados (*)	191
	7.3	SCF multiconfiguracional (MCSCF) (*)	194
	7.4	Teoría de perturbaciones	197
	7.5	Coupled Clusters (*)	202
Capítulo 8.		Análisis teórico de las HEP	205
	8.1	Introducción	205
	8.2	Geometría de las HEP	218
Capítulo 9.		Localización de puntos críticos en las HEP	221
	9.1	Localización de mínimos	223
	9.2	Localización de estados de transición	231
	9.3	Caminos de reacción sobre las HEP	236
Capítulo 10.		Análisis de la función de onda y la densidad electrónica	241
	10.1	Análisis poblacional de Mulliken	241
	10.2	Análisis poblacional de Mayer	247
	10.3	Análisis poblacional sobre orbitales naturales (Weinhold)	248
	10.4	Teoría de Bader (*)	253
Capítulo 11.		Movimientos de rotación y vibración	293
	11.1	Hamiltoniano de rotación-vibración	293
	11.2	Aproximación armónica y anarmonicidad	302
	11.3	Intensidades	304
<b>Sección 3. Hacia la Química macroscópica</b>			
Capítulo 12.		Termodinámica y cinética de reacciones	307
	12.1	Termodinámica estadística	307
	12.2	Equilibrio químico	310
	12.3	Teoría clásica del estado de transición	311
	12.4	Teoría variacional del estado de transición (*)	315
	12.5	Hamiltoniano de camino de reacción (*)	320
Capítulo 13.		Modelos de solvatación	325
	13.1	Interacciones soluto-solvente	325
	13.2	Solvatación	329
	13.3	Modelos computacionales	330
	13.3.1	Métodos discretos	331
	13.3.1.1	Método supermolécula	331
	13.3.1.2	Potenciales de pares	337
	13.3.1.3	Método de Monte Carlo (*)	348
	13.3.1.4	Dinámica Molecular (*)	350
	13.3.2	Métodos continuos	352
	13.3.2.1	Método PCM	353
<b>Sección 4. Problemas estudiados y resultados obtenidos</b>			
Capítulo 14.		Dímeros neutros	357
	14.1	Dímero del agua	357
	14.1.1	Transferencia protónica en el agua bajo el efecto de un campo externo	363
	14.1.2	La estructura del dímero del agua: el caso semiempírico	375
	14.1.3	Determinación ab initio de la estructura y energética del dímero del agua	379
	14.2	El dímero del ácido fluorhídrico	413
	14.3	Corrimientos de las frecuencias por dimerización	430
Capítulo 15.		Reacciones de aldehídos	435
	15.1	Tautomería ceto-enólica	435
	15.1.1	Un modelo simple	435
	15.1.2	Un modelo más realista	443
	15.1.2.1	Mecanismo concertado con el dímero de agua en fase gaseosa	453
	15.1.2.2	Comparación con otros mecanismos en fase gaseosa y solución	454
	15.1.2.3	Catálisis ácida y básica	458
	15.2.	Hidratación	459
	15.2.1	Comparación de metodologías para la adición directa	459

	15.2.2	Catálisis bifuncional por agua	468
Capítulo 16.		Adición de HX a dobles enlaces	481
	16.1	Mecanismos de adición electrofílica	481
	16.2	Sinergia en la adición de HX a olefinas	485
	16.3	Reacción de (HF) <sub>2</sub> con etileno	489
	16.4	Reacción del (HCl) <sub>2</sub> con olefinas	497
	16.5	Comparación entre las adiciones de HF y HCl	502
	16.6	Adición de HX a fluoroetilenos	505
Capítulo 17.		Ácidos hidroxámicos	517
	17.1	Isomerización de los ácidos neutros	517
	17.2	Tautomería ceto-enólica en amidas	521
	17.3	Ácidos hidroxámicos sustituidos	529
	17.4	Acidez, ionización y tautomería de los aniones	532
Capítulo 18.		Cationes radicales	551
	18.1	Cationes radicales del CH <sub>2</sub> O.H <sub>2</sub> O	555
	18.2	Precisión de los resultados MP2	565
	18.3	Cationes radicales del agua	567
	18.4	Los estados excitados del dímero de agua	573
<b>Sección 5. Tesis</b>			
Capítulo 19.		Conclusiones	585
<b>Bibliografía</b>			i-xliii

## Sección 1

### Introducción