

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR PARA LA  
DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y LA AFINIDAD  
ELECTRONICA USANDO EL MÉTODO DE DIFERENCIA DE ENERGÍAS "SCF" Y  
LA TEORÍA ORBITAL MOLECULAR

PAOLA ANDREA LEÓN PLATA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA

2008

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR PARA LA  
DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y LA AFINIDAD  
ELECTRONICA USANDO EL MÉTODO DE DIFERENCIA DE ENERGÍAS "SCF" Y  
LA TEORÍA ORBITAL MOLECULAR

PAOLA ANDREA LEÓN PLATA

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el título como Ingeniero  
Químico

Director

Ph. D. Jorge M. Seminario  
Texas A&M University

Lector

Ph. D. Álvaro Ramírez García

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA

2008

## DEDICATORIA

A mi ángel de la guarda, quien me ha iluminado desde el principio cuando me propuse alcanzar esta meta y se que se sentiría muy orgulloso de nuestros triunfos. A toda mi grandiosa familia que me ha apoyado hasta el final, en especial a mi mamá quien me brindó su amor, apoyo y fortaleza para poder llegar a convertirme en la persona que soy. A mi hermano que con su picardía y espíritu trajo alegría y fortaleza a todos los días de mi vida. Y a ti que me ayudaste a confiar en mí y que desde el día que me conociste has estado conmigo sin desampararme.

*Paola Andrea León Plata*

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias al Dr. Seminario por su continua guía y consejos y por darme la oportunidad de trabajar en su grupo e introducirme al mundo de la investigación.

Gracias a los miembros de 'Moletronics' en especial a Karim Salazar, Luis Jáuregui y Roberto Tovar.

Departamentos de Ingeniería Química de TEXAS A&M UNIVERSITY y la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Gracias al Dr. Álvaro Ramírez García por su gestión como previo director de escuela, por su apoyo y consejo y por aceptar ser el lector de mi tesis.

Gracias al Dr. Ramiro Martínez y al comité de grado de Ingeniería Química por su comprensión y facilitar la sustentación desde la Universidad de Texas A&M.

Gracias a Edwin Ordóñez del CENTIC.

Gracias a todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS por su contribución y aporte a mi formación.

Gracias al profesor Eduardo Sánchez por sus correcciones y sugerencias.

Gracias a Lina, Martha, Guillermo y chucho quienes con su oportuna colaboración en todos los papeleos y trámites.

Finalmente a todos mis amigos que de una u otra forma han estado presente en este camino

## CONTENIDO

	pag.
INTRODUCCIÓN	
1. CONCEPTOS PRELIMINARES	3
1.1 MODELAMIENTO MOLECULAR	3
1.1.1 Niveles de teoría	4
1.1.2 Conjuntos de bases	4
1.1.3 Tipos de cálculos	5
1.2 PROPIEDADES	7
1.2.1 Potencial de ionización	7
1.2.2 Afinidad electrónica	7
1.2.3 Orbitales moleculares HOMO y LUMO	8
1.3 CALIBRACIÓN DE MÉTODOS TEÓRICOS	9
2. METODOLOGÍA	10
2.1 METODOLOGÍA GENERAL DE INVESTIGACIÓN	10
2.2 METODOLOGÍA ESPECÍFICA	11
2.2.1 Optimización	11
2.2.2 Cálculo del IP y la EA por el 'método de diferencia de energías'	12
2.2.3 Cálculo del IP y la EA por la 'teoría orbital molecular'	13
3. RESULTADOS Y ANALISIS	14

3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS GEOMETRÍAS	14
3.2 MÉTODO DE DIFERENCIA DE ENERGÍAS	16
3.2.1 Generalidades del cálculo del IP	16
3.2.2 Generalidades del cálculo de la EA	17
3.3 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR	19
3.3.1 Generalidades del cálculo del IP	19
3.3.2 Generalidades del cálculo de la EA	20
3.3 ANÁLISIS DEL ERROR	20
3.4 FACTORES DE CORRECCIÓN PARA EL IP Y LA EA	22
CONCLUSIONES	25
BIBLIOGRAFÍA	26
ANEXOS	29

## LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Hipersuperficie de energía potencial	6
Figura 2. Representación de HOMO y LUMO	8
Figura 3. Esquema de la metodología de investigación	11
Figura 4. Moléculas CHON	14
Figura 5. Molécula de n-octano	15
Figura 6. Potencial de ionización y afinidad electrónica	16
Figura 7. Efecto del peso molecular sobre el error	21
Figura 8. Efecto de los factores de corrección	23

## LISTA DE TABLAS

	pag.
<b>Tabla 1.</b> Error cuadrático medio por el método de diferencia de energías	17
<b>Tabla 2.</b> Comparación del método G3 y valores experimentales de la EA	18
<b>Tabla 3.</b> Error cuadrático medio por la teoría orbital molecular	19
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de corrección, desviaciones máximas y promedios	24

## LISTA DE ANEXOS

	pag.
<b>ANEXO A.</b> Tablas de resultados	29
<b>ANEXO B.</b> Archivo de entrada para Gaussian 03	39

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR PARA LA DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y LA AFINIDAD ELECTRÓNICA USANDO EL MÉTODO DE DIFERENCIA DE ENERGÍAS “SCF” Y LA TEORÍA ORBITAL MOLECULAR<sup>\*</sup>.

**AUTOR:** PAOLA ANDREA LEÓN PLATA<sup>\*\*</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Potencial de ionización, afinidad electrónica, método de diferencia de energías, teoría orbital molecular, calibración métodos teóricos.

### DESCRIPCIÓN:

El advenimiento de la nanotecnología ha convertido a la simulación molecular en una valiosa herramienta auxiliar para los experimentalistas debido a la dificultad inherente a observar y estudiar sistemas a escala nanométrica. Sin embargo, es necesario la calibración de estos métodos teóricos para que su futuro uso produzca resultados confiables. En el presente trabajo se evalúa la precisión en la predicción del potencial de ionización y la afinidad electrónicas por diferentes niveles de teoría ( Hartree-Fock, Møller-Pleset y la teoría de funcionales de densidad) usando dos métodos distintos: i) diferencia de energías el cual consiste en calcular las energías de la molecula en su estado neutral y del correspondiente cation para calcular el potencial de ionizacion, asi como la del correspondiente anion para calcular la energia de ionizacion; ii) teoría orbital molecular mediante la cual se relaciona la energia de los orbitales frontera de la molecula neutra HOMO y LUMO, donde el primero se relaciona con el potencial de ionizacion y le segundo con la afinidad electronica. Se muestra en este trabajo que la teoría de los funcionales de densidad usando el funcional B3PW91 es la alternativa más precisa para la predicción de dichas propiedades. Sin embargo, gracias a la introducción de correctores, se prefiere el conjunto de bases 6-31G<sup>\*\*</sup> sobre el conjunto de bases cc-pvTZ debido al menor costo computacional del primero.

---

\* Trabajo de investigación.

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD Jorge M. Seminario, Texas A&M. Lector: PhD Alvaro Ramírez García. Universidad Industrial de Santander

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF COMPUTATIONAL METHODS FOR THE PREDICTION OF THE IONIZATION POTENTIAL AND ELECTROAFFINITY BY THE SELF CONSISTENT FIELD THEORY AND THE MOLECULAR ORBITAL THEORY\*

**AUTHOR:** PAOLA ANDREA LEON PLATA\*\*

**KEYWORDS:** Ionization potencial, electroaffinity, self consistent field method, molecular orbital theory, computacional methods calibration.

### DESCRIPTION:

The current nanotechnology boom has turned out the computational chemistry in a valuable tool in helping experimentalists all over the world to overcome the inherent difficulty in observing and studying systems at very small size such as the nanometric scale. However, nowadays, theoretical methods must be evaluated so future of predictions produce reliable outcomes of the distinct properties it would intended to calculate. In the present work, the accuracy to predict the ionization potential and the electroaffinity at different theoretical levels (Hartree-Fock, Møller-Pleset and Density Functional Theory) using either 1) the self consistent method which consist in calculating the energies of the molecule in its neutral state and the corresponding cation in order to calculate the ionization potential as well as calculating the energy of the anion with the purpose of calculating the electron affinity or 2) the molecular orbital theory which relates the energy of the frontier orbital HOMO and LUMO with the values of the corresponding potential of ionization and electron affinity respectively. It is shown that DFT calculations using the B3PW91 functional perform the most accurate predictions. However, with the introduction of correctors, the basis set 6-31G\*\* is preferred over the cc-pvTZ due to computational cost issues.

---

\* Research work.

\*\* Physical-chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D Jorge M. Seminario, Texas A&M University. Text reader: Ph.D Alvaro Ramírez García, Universidad Industrial de Santander.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso de modelamiento y simulación molecular sigue incrementando su importancia en la química moderna. En general, en todas las ramas de la tecnología hay un movimiento hacia el uso de herramientas computacionales en reemplazo de los sistemas físicos. Los cálculos teóricos de mecánica cuántica pueden ser usados con el fin de obtener información acerca de mecanismos de reacción y distribución de productos, tanto a través de cálculos directos, así como modelando la demanda electrónica de los reactivos. La información así obtenida acerca de los distintos sistemas moleculares puede ser útil para complementar datos experimentales o incluso reemplazarlos cuando estos no están disponibles. No obstante, el nivel de confianza en estos modelos debe ser incrementado mediante el entendimiento de los errores en los mecanismos de modelamiento y la sensibilidad de los mismos a los diferentes parámetros y configuraciones.

Es necesario obtener la mayor cantidad de información acerca del mayor número de compuestos para poder utilizarla en el diseño tanto de procesos como de artefactos. En particular, los valores del Potencial de Ionización (IP) y de la afinidad electrónica (EA) son de gran importancia en áreas tales como: química pura, ciencia de los materiales, química ambiental y por supuesto nanotecnología. El IP se relaciona con la información energética de varias reacciones químicas, entre tanto el EA lo hace con respecto a la determinación de caminos biológicos para la transferencia de electrones, fotosíntesis, entre otras aplicaciones biotecnológicas. Otro punto de mayor interés es el cálculo de las energías de los orbitales moleculares, principalmente del menos estable de los orbitales ocupados (HOMO) y del más estable de los orbitales desocupados (LUMO), ya que estos no solo se relacionan a los valores del IP y la EA sino que están involucrados con la conductividad de la molécula.

La determinación experimental del IP y de la EA es algo tediosa e involucra el uso de técnicas complicadas y costosas tales como espectroscopía de masas de ionización por resonancia (RIMS), entre otras. Lo anterior imposibilita realizar un estudio comprensivo a una extensión muy grande de moléculas; además, estos procedimientos no son siempre aplicables. De este modo, la simulación molecular ofrece una alternativa para calcular, mediante métodos computacionales y modelos teóricos, los valores de las propiedades y orbitales anteriormente mencionados.

Existen una cantidad considerable de métodos teóricos relacionados con la simulación molecular. Los distintos métodos difieren por las diferentes consideraciones y aproximaciones que realizan para resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica para dichos sistemas moleculares. Además, los cálculos a través de diferentes métodos resultan en diferentes valores para la misma propiedad. Por tanto, la elección del método teórico más adecuado es crucial para obtener resultados confiables que sean realmente capaces de complementar o suplir a los valores experimentales.

Podría parecer sencillo simplemente escoger aquel nivel de teoría que realice el menor número de aproximaciones, pero esto implica, en la totalidad de los casos, el incremento del tiempo computacional. En consecuencia, es preciso realizar una exploración a través de los diferentes métodos y comparar sus resultados con los datos experimentales disponibles o con los datos obtenidos a través de niveles teóricos más sofisticados, con el objetivo de escoger cual es el método más confiable y factible para futuros cálculos del IP, la EA. En el presente trabajo realizado durante una pasantía de seis meses en la Universidad de Texas A&M, se estudió la aplicabilidad de los siguientes métodos: Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP), teoría de los funcionales de densidad (DFT); en combinación con los conjuntos de bases: 3-21g, 6-31g\* y 6-31g\*\*; en la predicción de propiedades a un grupo de moléculas formadas por carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N).

## 1. CONCEPTOS PRELIMINARES

### 1.1. MODELAMIENTO MOLECULAR

Se basa en la determinación y predicción de las propiedades de un sistema molecular a partir de conceptos teóricos. En el caso de los cálculos teóricos basados en mecánica cuántica [1], estas predicciones dependen del arreglo espacial de los núcleos atómicos y la estructura electrónica del sistema. El cálculo se centra en solucionar la ecuación de Schrödinger (1) para sistemas de varias partículas, donde  $\mathbf{R}$  corresponde a las coordenadas de los núcleos y  $\mathbf{r}$  a las de los electrones:

$$H(\mathbf{r};\mathbf{R})\psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \quad (1)$$

La ecuación (1) modela el sistema en estado estacionario. La ecuación tiene la forma característica de una ecuación de valores propios donde la ‘función de onda’  $\psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$  premultiplicada por  $H(\mathbf{r};\mathbf{R})$  -el operador Hamiltoniano-, da como resultado la misma función de onda multiplicada por un cierto valor de la energía  $E(\mathbf{R})$ . De hecho, la solución de (1) arroja inmediatamente la energía total del sistema.

Una vez se conozca la función de onda, esta se puede utilizar para calcular cualquier propiedad del sistema. Sin embargo, la solución analítica y exacta de (1) es posible solo en casos especiales (átomo de hidrógeno) [2, 3]; por tanto, se recurre a su solución por métodos numéricos. Estos métodos se basan en la analogía de la función de onda con un vector, del Hamiltoniano con una matriz y de la energía con un escalar. Si no se introdujeran aproximaciones, este vector tendría infinitas componentes y el Hamiltoniano sería una matriz con infinitos términos también. La primera consideración hecha para resolver la ecuación (1) es el uso de la aproximación de Bohr-Oppenheimer[4, 5], la cual separa la energía de forma tal que asigna la energía potencial a las posiciones de los

núcleos y la energía cinética al movimiento de los electrones. El conjunto de consideraciones adicionales que se hagan para simplificar la solución de (1) determina el 'nivel de teoría'.

### **1.1.1. Niveles de teoría.**

El nivel de teoría *Hartree-Fock* (HF) [5-7] es el más sencillo. Él asume la aproximación de Borh-Oppenheimer, además de ignorar efectos relativistas. La solución (función de onda) de la ecuación se considera una combinación lineal de 'funciones base' (de modo análogo a como un vector 3-D se forma a partir de tres componentes). Las eigenfunciones de las eigenenergías son compuestas por determinantes de Slater[8, 9] y la correlación entre electrones no es tomada en cuenta. Por otro lado, la teoría de perturbación de Møller-Pleset (MP) [10, 11], introduce la correlación entre los electrones mediante la adición de un Hamiltoniano 'perturbado' al Hamiltoniano original, tal como ocurre en la *teoría de perturbación independiente del tiempo*[12], la solución es más precisa a medida que aumenta el orden de la corrección. Entre tanto, la teoría de los funcionales de densidad (DFT) [13, 14] tiene como objetivo reemplazar la función de onda de varias partículas, la cual depende de  $3N$  variables (tres por cada electrón), con la densidad electrónica (dependiente de 3 variables). De este modo, los electrones se mueven a través de un 'potencial efectivo' que incluye las interacciones de intercambio y correlación de los electrones. En algunas ocasiones una combinación de cálculos a diferentes niveles de teoría forma la base de un nuevo método. La teoría Gausiana 3 (G3) [15, 16] involucra optimización y cálculo de frecuencia a varios niveles de teoría. Junto con unos términos de corrección, las energías obtenidas en estos cálculos son utilizadas para calcular calores de formación de forma bastante precisa.

### **1.1.2. Conjuntos de bases**

De forma análoga a como un vector en el  $n$ -espacio se puede obtener a través de una combinación lineal de un conjunto de  $n$  vectores base linealmente independientes, los orbitales atómicos se pueden construir matemáticamente a partir de unas funciones base [17] A mayor número de funciones base, mejor es la

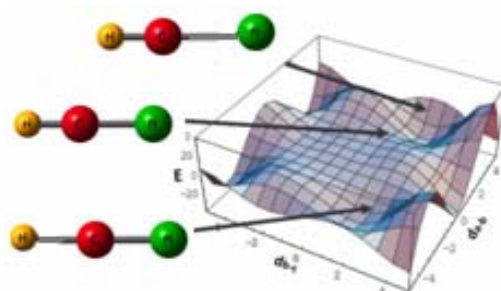
aproximación para construir los orbitales aumentando la precisión de los cálculos (aunque a expensas de costo computacional). A su vez, la función de onda del sistema molecular (orbital molecular) se construye como una combinación lineal de las funciones de onda atómicas (orbitales atómicos). Diferentes conjuntos de bases difieren en qué y cuántas funciones son usadas para aproximar los orbitales. Las funciones usadas como base pueden ser orbitales Slater u orbitales Gaussianos [18, 19]. Los efectos de polarización pueden ser añadidos al conjunto de bases [20] (generalmente denotado por asteriscos en el nombre del conjunto de bases), así como funciones difusas para hacer un tratamiento de los electrones cuando están lejos del núcleo (denotadas por un signo más). Los conjuntos de base más comunes en orden creciente de tamaño son: 3-21g, 3-21g\*, 3-21+g, 3-21+g\*, 6-31g, 6-31g\*, 6-31+g\*, 6-311g; el número antes del guión indica la cantidad de funciones primitivas Gaussianas usadas para representar cada orbital interno; entre tanto, los números después del guión denotan el tipo de combinación lineal de primitivas Gaussianas usadas para representar los orbitales de valencia.

### 1.1.3. Tipos de cálculos

El tipo de cálculo más sencillo consiste en resolver (1) para una configuración específica (geometría constante) de átomos en un sistema molecular y se le conoce con el nombre de 'punto único' (SP) ya que corresponde a un valor particular de la energía entre todos los valores de energía que se encuentran en la hipersuperficie de energía potencial. Imagínese una molécula triatómica lineal A-B-C, la geometría del sistema es definida por la distancia entre A y B ( $d_{AB}$ ), y por la distancia entre B y C ( $d_{BC}$ ). Es posible construir un diagrama en un sistema coordenado 'xyz' y asignar el eje 'x' a los valores de  $d_{AB}$  y el eje 'y' a los valores de  $d_{BC}$ ; es evidente que hay un valor de energía 'E' para cada combinación posible ( $d_{AB}$ ,  $d_{BC}$ ), al asignar el eje 'z' a los valores de E, y graficar los puntos (E,  $d_{AB}$ ,  $d_{BC}$ ), el resultado es una 'superficie de energía potencial' en el espacio 3D. La 'hipersuperficie de energía potencial' no es otra cosa que la extensión de este

concepto 3D al espacio n-dimensional. La dimensión de este espacio depende del número de grados de libertad del sistema molecular.

**Figura 1.** Hipersuperficie de energía potencial para el cianuro de hidrógeno, donde la energía varía de acuerdo a las diferentes posibilidades de la distancia entre los átomos.



Otro tipo de cálculo, quizás el más común, es la ‘optimización’ (OPT), el cual busca un mínimo en la hipersuperficie anteriormente mencionada. La secuencia de pasos necesarios para optimizar un sistema consisten en: resolver (1) para la geometría inicial, calcular el gradiente de la energía, modificar la geometría en base a ese gradiente, resolver (1) para la nueva geometría y continuar hasta que el sistema este optimizado. El criterio de parada de la optimización se basa en el cálculo, en cada paso, de las fuerzas (F) y los desplazamientos (D) para cada átomo. La raíz de la media cuadrática de las fuerzas (RMSF) y de los desplazamientos (RMSD) es calculada junto con los valores máximos de fuerza ( $F_{\max}$ ) y desplazamiento ( $D_{\max}$ ), para ser comparados con las tolerancias de referencia.

El último tipo de cálculo consiste en la obtención de las frecuencias de vibración del sistema molecular (FREQ) e involucra hallar las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas atómicas. Una gran cantidad de información termodinámica se puede obtener a partir de este cálculo, entre las cuales se destaca la ‘corrección de energía del nivel cero’.

## 1.2. PROPIEDADES

### 1.2.1 Potencial de Ionización

Es la mínima energía necesaria para sustraer el electrón más externo y débilmente unido a una molécula en su forma neutra (primera energía de ionización). Para el retiro de un segundo electrón se requiere una energía diferente y mayor denominada 'segundo potencial de ionización'.

Es común calcular aproximadamente el IP como la diferencia entre las energías obtenidas, por medio de cálculos de mecánica cuántica, para la molécula neutra y su correspondiente ión positivo; Esta técnica es llamada comúnmente como  $\Delta$ SCF. Recientes estudios sistemáticos del comportamiento de los métodos de densidad funcional han validado esta aproximación, mostrando una precisión 0.1-0.2 eV con respecto a los valores experimentales[21-23].

Además de la técnica  $\Delta$ SCF, el primer potencial de ionización se puede estimar a partir de las energías de los orbitales moleculares usando la teoría orbital molecular en la forma del 'Teorema de Koopmans'[24, 25]. Usando este teorema, el IP se considera igual a la energía del orbital molecular ocupado menos estable (HOMO) de la molécula neutra.

### 1.2.2 Afinidad electrónica

Es la cantidad de energía absorbida, por una especie química para poder formar un ión con carga negativa (-). Por convención, un valor positivo de la EA indica que el anión resultante después de la adición del electrón es estable, mientras que un valor negativo de EA muestra la inestabilidad del anión.

De forma análoga al cálculo del IP, la afinidad electrónica (EA) puede ser calculada como la diferencia de las energías entre la molécula neutra y el ión negativo a través de la técnica  $\Delta$ SCF. De modo similar, usando la teoría orbital molecular, la EA puede calcularse como el negativo del valor de la energía del orbital desocupado más estable (LUMO) en la molécula neutra.

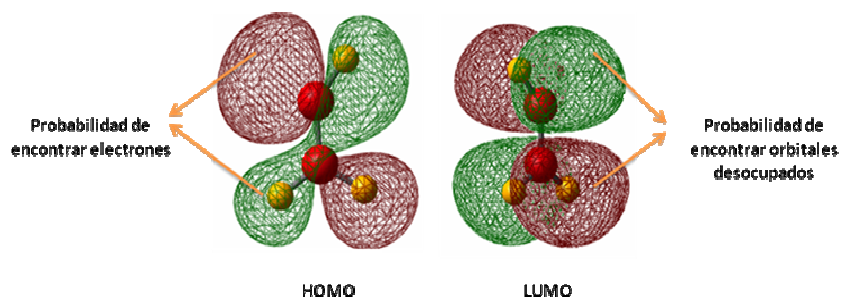
### 1.2.3 Orbitales moleculares HOMO y LUMO

Una vez la ecuación (1) es resuelta, se obtiene como resultado un conjunto de parejas, estas parejas consisten en una eigenfunción que es solución de (1) y su correspondiente eigenvalor. Cada eigenfunción es una función de onda que describe un orbital (el eigenvalor es la energía de dicho orbital). Puesto que el orbital es la función de onda de un electrón, él se relaciona con la probabilidad de encontrar un electrón en un espacio de volumen  $V$  mediante la ecuación:

$$P_i(r_i) = \int_V \psi^* \cdot \psi \, dv \quad (2)$$

Los orbitales en artículos y trabajos científicos generalmente se muestran en forma de isosuperficies que encierran regiones con igual probabilidad de encontrar un electrón en ellas (ver figura 2).

**Figura 2.** Representación de HOMO y LUMO para el radical vinilo ( $C_2H_3$ ). El color rojo y verde representa la fase positiva y negativa respectivamente del orbital.



Los orbitales más importantes son el orbital ocupado menos estable (HOMO) y el orbital desocupado más estable (LUMO) -de ahora en adelante llamados simplemente HOMO y LUMO-. Estos orbitales son importantes porque determinan la reactividad del sistema molecular al igual que su respuesta eléctrica. Por otro lado, como se mencionó en la sección anterior sus energías se pueden relacionar a otra propiedad del sistema como el IP y la EA.

### 1.3. CALIBRACIÓN DE MÉTODOS TEÓRICOS

La simulación molecular es aún sujeto de cierto escepticismo, principalmente por parte de experimentalistas tradicionales. Sin embargo, el advenimiento de la nanotecnología ha convertido a la simulación molecular en una herramienta auxiliar para los experimentalistas debido a la dificultad inherente a trabajar y observar sistemas a escala nanométrica. Acorde a esto, es importante que las predicciones teóricas de ciertas propiedades sean confiables.

Las aproximaciones hechas en cada combinación de nivel de teoría y conjunto de bases afectan distintamente a diferentes propiedades. En algunos casos, las aproximaciones hechas en un cierto nivel de teoría no tienen nada que ver con cierta propiedad, de modo que un nivel bajo de teoría puede resultar ser apropiado para calcularla; en otras ocasiones, una favorable superposición de errores hace que cierto método funcione correctamente en su predicción. Por ejemplo, HF es conocido por predecir geometrías similares a los valores experimentales [5]; y es adecuado si el único interés es conocer dichas geometrías. En otras ocasiones, un método puede funcionar bien para cierto tipo de moléculas pero no hacerlo con otras.

Numerosos estudios se han dedicado a explorar el uso de los diferentes métodos de simulación para calcular distintas propiedades [26-36]. Generalmente, se escoge un grupo de métodos de variable costo computacional y con ellos se calcula la propiedad de interés; acto seguido, se comparan los resultados con los valores experimentales o con un método teórico previamente establecido como preciso para la predicción de la propiedad de interés. El grupo de moléculas escogido para realizar la evaluación es idealmente un grupo de moléculas con ciertas similitudes, y para las cuales los métodos deberían funcionar de forma uniforme en todas ellas. Las moléculas CHON son de gran importancia ya que la mayoría de compuestos existentes están hechos a partir de esos cuatro elementos, por tanto la calibración de métodos teóricos basados en su aplicación a este grupo de moléculas tiene gran valor científico.

## 2. METODOLOGÍA

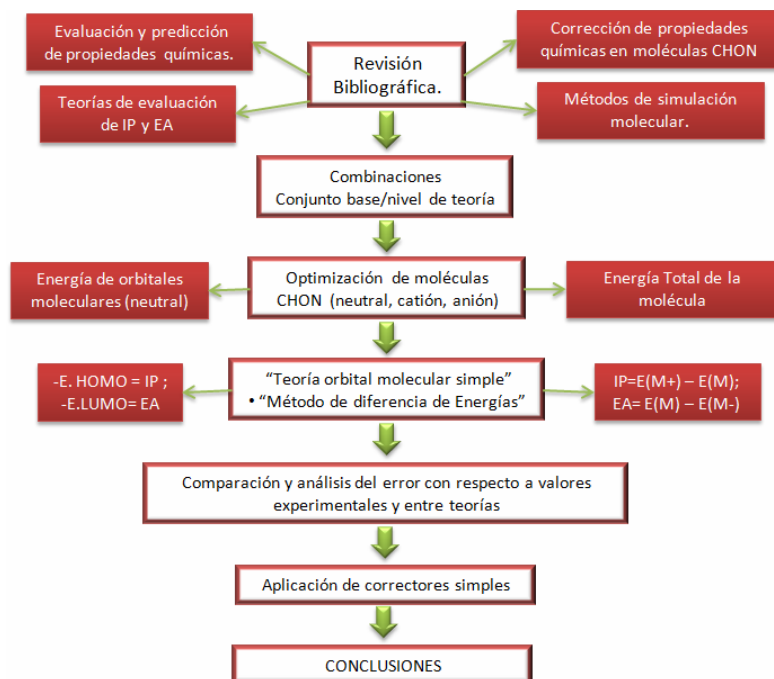
### 2.1 METODOLOGÍA GENERAL DE INVESTIGACIÓN

El presente estudio, esquematizado en la figura 3, se inicia con una revisión bibliográfica de métodos computacionales de simulación, estudios del cálculo correctivo y predictivo de propiedades de sistemas moleculares [37-39]. Para dar continuidad a estudios previos realizados en el grupo de investigación [40] se seleccionó un tercio del grupo de moléculas CHON previamente estudiadas [41]. Posteriormente, se propuso estudiar la precisión de cinco combinaciones “nivel de teoría/conjunto de bases” para calcular el IP y la EA, usando el método  $\Delta$ SCF así como la teoría de orbital molecular.

El nivel de teoría HF fue usado en combinación con los conjuntos de bases 3-21g [42] y 6-31g [43] (HF/3-21g y HF/6-31g). La teoría de perturbación fue evaluada en su aproximación de segundo orden acoplada con el conjunto de bases 6-31g\* (MP2(full/6-31g\*). La teoría DFT fue usada con los funcionales híbridos de tres parámetros de Becke [44], junto con la correlación no local provista por Perdew/Wang 91[45], en combinación con los conjuntos de bases 6-31g\*\* y cc-PVTZ [46] (B3PW91/6-31g\*\*y B3PW91/cc-PVTZ).

El estudio prosiguió con la optimización de cada molécula en sus estados neutro, catiónico (+1) y aniónico (-1). Una vez la configuración electrónica/geométrica más estable para cada caso fue determinada, se extrajo la información concerniente a la energía total de la molécula y a la energía de sus orbitales. Esta información fue usada para calcular las propiedades propuestas (IP, EA) a través de los distintos métodos y usada para propósitos de comparación. La forma en que esto se llevó a cabo es explicado en más detalle en las secciones precedentes. En general, los resultados para el IP se compararon con resultados experimentales, mientras que los resultados para la EA se compararon con respecto a los resultados obtenidos por la altamente costosa teoría G3.

**Figura 3.** Esquema de la metodología de investigación del presente trabajo



Los resultados obtenidos con el método  $\Delta$ SCF son comparados con los resultados de la teoría orbital molecular. Con el fin de mejorar la precisión de los resultados de las simulaciones se propuso el uso de correctores simples post-cálculo. Los métodos y detalles computacionales específicos a cada paso son explicados en la siguiente sección.

## 2.2 METODOLOGÍA ESPECÍFICA.

### 2.2.1. Optimización

La optimización de las moléculas estudiadas se realizó usando el paquete computacional Gaussian 03[47]. El cálculo de la geometría se hizo de manera sistemática: i) se optimizó con la combinación más sencilla (HF/3-21g), ii) se usó la geometría final de dicha simulación como geometría inicial para la siguiente combinación (HF/6-31g), iii) se procedió de forma similar hasta lograr la optimización exitosa con el método más costoso (MP2(full)/6-31g\*). Las geometrías de las moléculas neutras son el punto de partida para la optimización de los iones.

No obstante, la primera geometría inicial usada en el archivo de entrada (Anexo B) para HF/3-21g fue hecha manualmente usando el software *Gaussview 3.11*[48]. Las longitudes de enlace, y otras especificaciones geométricas fueron obtenidas a partir de datos experimentales y simulaciones previas. La multiplicidad de la molécula  $(2S+1)$ , - donde  $S$  es  $\frac{1}{2}$  multiplicado por el número de electrones desapareados- fue determinada por prueba y error, es decir, se realizó la optimización con diferentes multiplicidades y se escogió el resultado que dio mayor estabilidad a la molécula (menor energía  $E$ ).

### 2.2.2 Cálculo del IP y la EA por el “método de diferencia de energías”

Una vez los valores de energía para la molécula neutra, el catión y el anión son determinados, los valores del IP y la EA son calculados como diferencias de energías mediante las siguientes ecuaciones:

$$IP = E_{\text{catión}} - E_{\text{neutral}} \quad (2)$$

$$EA = E_{\text{neutral}} - E_{\text{anión}} \quad (3)$$

Los resultados obtenidos para IP son comparados con resultados experimentales [49]. Entre tanto, los valores de EA son comparados con los valores obtenidos con la teoría G3. Lo anterior es justificado en la alta precisión de la teoría G3 para calcular propiedades termoquímicas, y a la escasez de datos experimentales de la EA. No obstante, en el presente trabajo se evaluó la precisión de la teoría G3, comparando sus resultados con los valores experimentales de la EA para aquellas moléculas que tenían datos disponibles.

El desempeño de las diferentes combinaciones (nivel de teoría/conjunto de bases) fue evaluado mediante el análisis de los errores máximos, errores mínimos, y principalmente el error cuadrático medio ( $\sigma$ ) de los valores obtenidos con las simulaciones ( $x_i$ ) con respecto a los valores de referencia ( $x_{oi}$ ) (experimentales para el IP y teóricos para la EA). El error cuadrático medio (ecuación (4)) nos permite comparar el grado de dispersión general de cada combinación.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{oi} - X_i)^2}{N-1}} \quad (4)$$

Adicionalmente, se buscó una posible relación entre el error de la predicción y factores como: tipo y número de átomos de cada molécula, peso molecular, y grupos funcionales. Lo anterior con el objetivo de buscar determinar para que tipo de moléculas cada combinación funcionaba mejor y qué tipo de corrector usar. Los correctores se propusieron con el fin de mejorar las predicciones del IP y la EA. Estas correcciones simples sirven como prueba de inicio para la creación de correctores más complejos que provean mayor exactitud. La corrección se basa de dos parámetros: i) un factor y ii) un sumando, que modifican el valor teórico obtenido en cada caso. Esto es ilustrado por las siguientes ecuaciones:

$$IP_{\text{corregido}} = A \cdot IP_{\text{calculado}} + B \quad (5)$$

$$EA_{\text{corregido}} = C \cdot EA_{\text{calculado}} + D \quad (6)$$

Los parámetros A, B, C y D son propios para cada método y se ajustan de tal forma que el error absoluto promedio es minimizado.

### 2.2.3. Cálculo del IP y el EA por la 'teoría orbital molecular'

La teoría orbital molecular relaciona la energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la molécula neutra con el IP y la EA mediante las ecuaciones:

$$-E_{HOMO} = IP \quad (7)$$

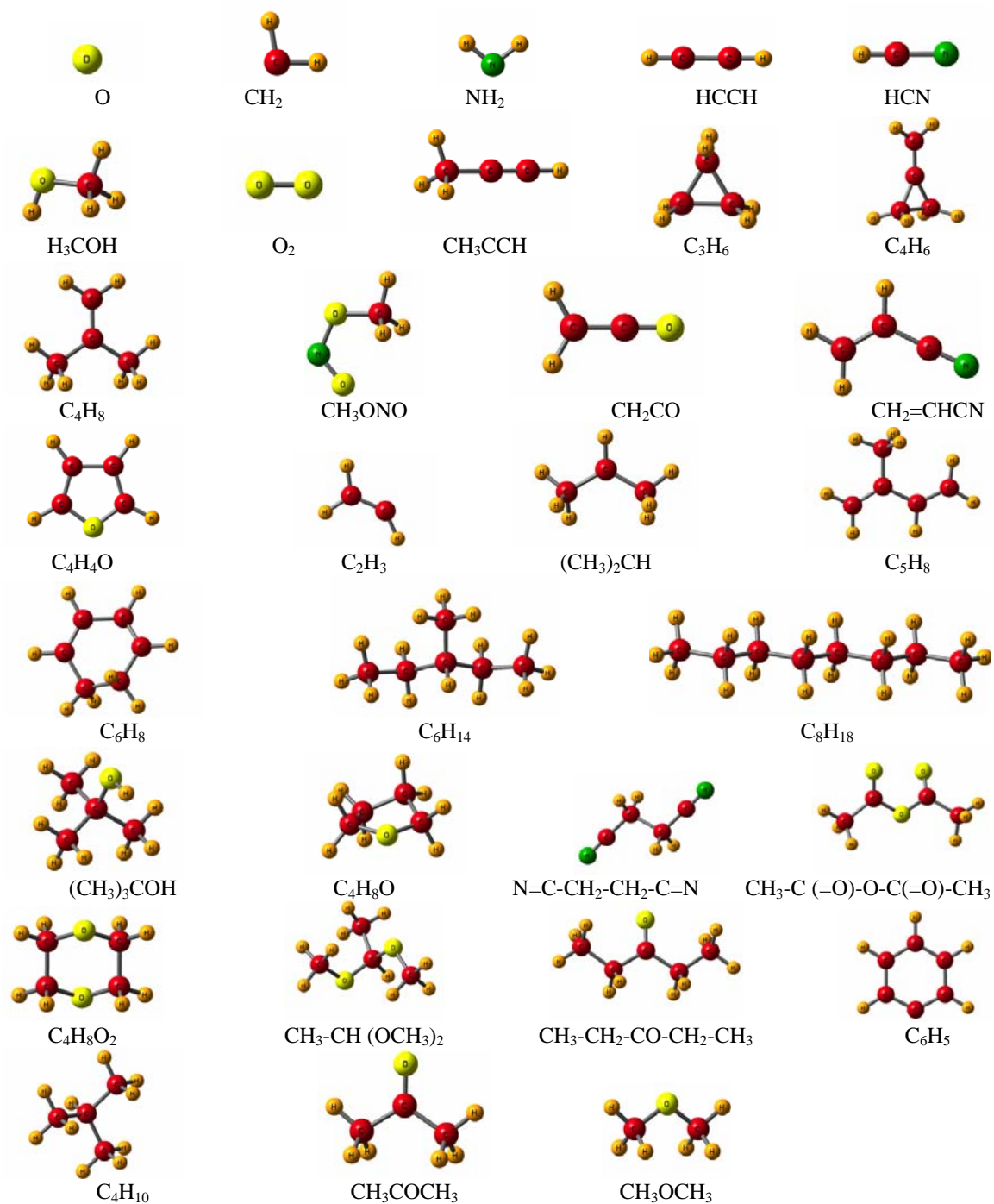
$$-E_{LUMO} = EA \quad (8)$$

Nuevamente, los resultados del IP y la EA se comparan con los valores experimentales y los obtenidos con la teoría G3 respectivamente. La precisión es evaluada usando el error máximo, mínimo y cuadrático medio (ecuación 4). Otros análisis son llevados a cabo de forma similar a la sección anterior. Los resultados obtenidos por ambas teorías fueron comparados entre sí, y de esta manera verificar la teoría más acertada para la predicción del IP y la EA para todas las combinaciones.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS GEOMETRÍAS MOLECULARES

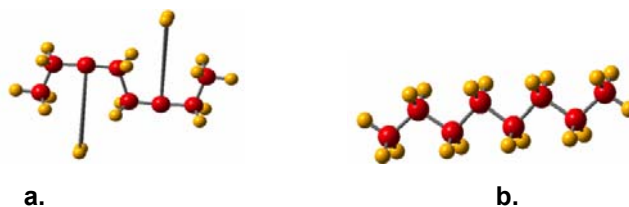
Figura 4. Moléculas CHON. C (rojo), H (naranja), O (amarillo), N (verde).



La optimización de las moléculas produjo las geometrías mostradas en la figura 4, además de arrojar la información necesaria para el cálculo del IP y el EA. Dicha información consiste en: i) Las energías de los orbitales HOMO y LUMO (tabla A.1) usadas en la teoría orbital, ii) la energía total de las moléculas en estado iónico --la energía de la molécula neutra es reportada en otro trabajo [41]- y sus correspondientes multiplicidades (tabla A.2).

Cabe notar que algunas veces, la geometría de las moléculas CHON en estado iónico difiere drásticamente de la geometría neutra. La figura 5 muestra el diferente arreglo espacial de los átomos entre el anión y el catión de una molécula de octano. Estos cambios de geometría son debido a una nueva organización de los electrones libres y su interacción con los núcleos. Debido a esta dramática reorganización, es posible que la energía de remoción o adición de un electrón no sea calculada exactamente.

**Figura 5.** Molécula de n-octano ( $C_8H_{18}$ ). a) Catión b) Anión.



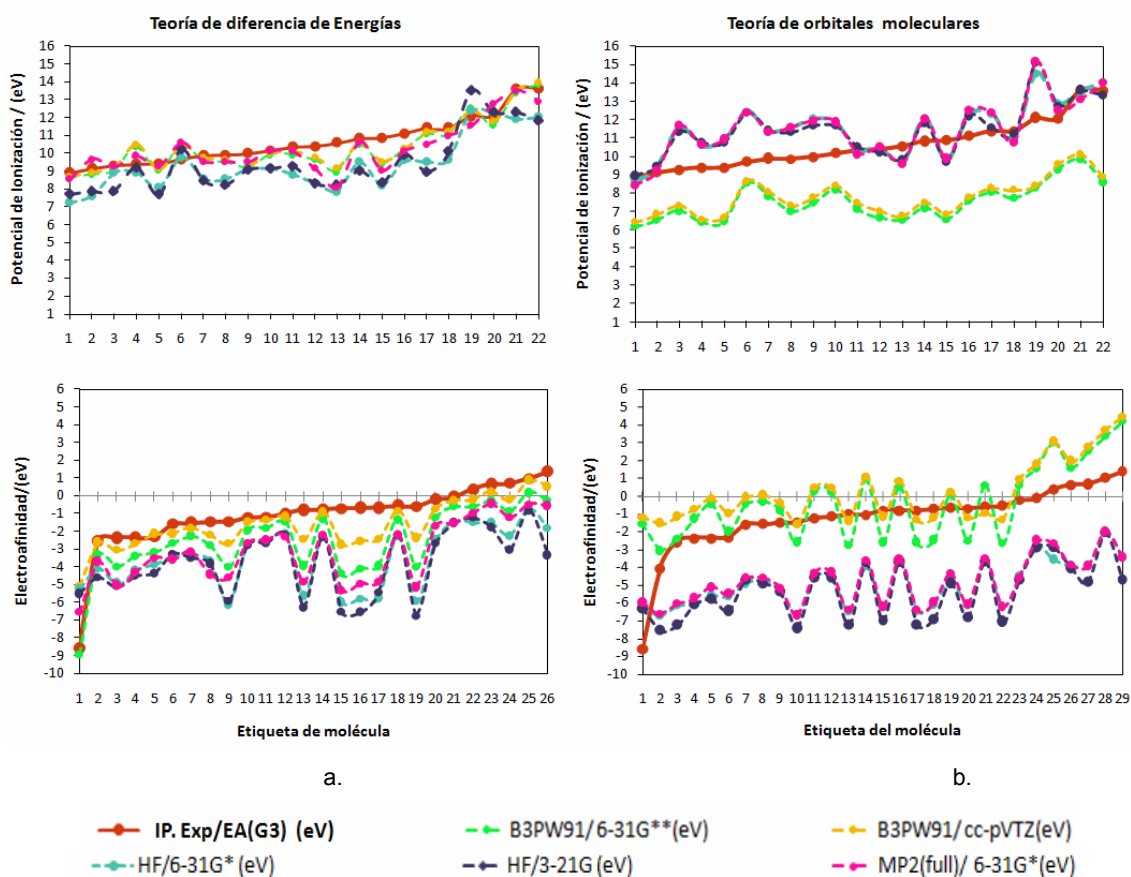
Sin embargo, este hecho puede tener uno de dos efectos: i) Cancelar el efecto de otras aproximaciones inherentes al nivel de teoría y producir en definitiva un valor del IP o la EA acertado, ii) Acentuar y propagar el error de estas aproximaciones. Aunque en principio se puede establecer un factor de corrección debido a cambios drásticos de geometría, este no es el único factor que se necesita tomar en cuenta. De hecho, en secciones siguientes, cuando se proponen factores de corrección, estos llevan a cabo una corrección global, debido a que es más sencillo y directo. En las siguientes secciones, se podrá observar la precisión de cada nivel de teoría para calcular las propiedades de interés.

## 3.2. MÉTODO DE DIFERENCIA DE ENERGÍAS $\Delta$ SCF.

### 3.2.1. Generalidades del cálculo del IP

El método de diferencias de energías hace uso de (2) y (3) para el cálculo del IP y la EA. Restricciones de espacio obligan a presentar estos resultados en la tabla A.3. Sin embargo, las tendencias generales son presentadas en la figura 6a (arriba), cada número en el eje horizontal representa una de las moléculas, las cuales son organizadas de tal forma que sus valores experimentales del IP y la EA presenten tendencias monotónicamente ascendentes.

**Figura 6.** Potencial de ionización y electroafinidad, a. Teoría de diferencia de energías, b. Teoría de orbitales moleculares. Las moléculas son etiquetadas con números enteros.



En la figura 6a (arriba) se observa el grado similar de precisión en la predicción del IP por parte de todas las combinaciones. Incluso se puede notar que, para cada molécula en particular, cada combinación se comporta de forma similar (nótese

que el patrón de oscilación de las curvas es similar). No obstante estas observaciones cualitativas, la precisión de cada combinación debe ser cuantificada. Con este fin, el error cuadrático medio de cada combinación es mostrado en la tabla 1. Allí se observa que el error máximo en la predicción del IP corresponde a la combinación HF/3-21g; entretanto, el error mínimo corresponde a B3PW91/cc-pvTZ. El error cuadrático medio revela que las predicciones de las combinaciones DFT se acercan más al valor experimental del IP. Como es de esperarse, a nivel de teoría equivalente, la elección de un conjunto de bases más grande mejora la precisión. Por ejemplo, la adición de efectos de polarización en el nivel de teoría HF resulta en un ~2% de reducción en el error (un cambio similar ocurre usando cc-pvTZ en lugar de 6-31g\*\*). Sin embargo, el incremento del nivel de teoría de DFT a Teoría de Perturbación de segundo orden no resulta en un mejoramiento de la predicción, es probable que incrementando el orden de la corrección (a cuarto orden) aumente la precisión, aunque esto ocurriría a expensas de un altísimo costo computacional.

**Tabla 1.** Error cuadrático medio por el método de diferencia de energías. (eV)

Energía	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pvTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
IP	0.70	0.63	1.57	1.61	0.90
EA	1.82	1.14	3.01	3.19	2.51

### 3.2.2. Generalidades cálculo de la EA

Como se mencionó previamente, la escasez de datos experimentales de la EA es significativa. La figura 6a (abajo) –*construida en base a la tabla A.4-* usa como reemplazo del valor experimental de EA el valor obtenido con la teoría G3 usando el método de diferencias de energías. La validez de este intercambio es evaluada en la tabla 2 con respecto a valores experimentales disponibles. Nótese que el error máximo obtenido fue 2.8kcal/mol (0.12 eV), e incluso hay predicciones muy buenas con errores de tan solo 0.2 kcal/mol (0.008 eV). En este punto el lector puede preguntarse porque evaluar otros métodos de predicción de la EA, si G3 es bastante preciso; sin embargo, cabe notar G3 es de 15 a 20 veces

computacionalmente más costoso que la teoría de perturbación. Así, es de gran interés encontrar una combinación nivel de teoría/conjunto de bases que tenga un grado de predicción similar pero con mucho menor costo.

**Tabla 2.** Comparación del método **G3** con los valores experimentales para la Electroafinidad de algunas moléculas, m: multiplicidad, \*: estado neutral, - : anión.

nombre	molécula	m		EA Teo. (kcal/mol)	EA Exp. (kcal/mol)	error (kcal/mol)
		*	-			
oxígeno gas	O( <sup>3</sup> P)	3	2	30.8	33.7	2.8
Amino radical	NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	2	1	16.1	17.2	1.1
oxígeno gas	O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	3	2	9.2	10.1	0.9
vinilo	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	2	1	15.2	15.4	0.2

La mayoría de EA calculados son negativos *–figura 7a (abajo)*-, indicando inestabilidad del anión. Un punto crítico que se debe considerar es la incongruencia en la predicción de la EA para ciertas moléculas, donde la teoría G3 predice un valor positivo, otras combinaciones predicen un valor negativo. Un criterio de confianza para un método teórico es que logre describir al menos en forma cualitativa un sistema dado. Acorde a este criterio, la combinación B3PW91/cc-pvTZ es la única que predice correctamente si el estado aniónico de una molécula es estable o no. Es decir, el signo de la EA concuerda con el obtenido con la teoría G3. Nótese que esto ocurre debido a que los valores de la EA predichos por todas las combinaciones son subestimados. A medida que la EA alcanza valores positivos en la vecindad de cero, la predicción de cierta combinación puede fácilmente tomar valores negativos.

Comparando las curvas de predicción del IP y la EA en la figura 6a, es evidente que la predicción del IP es más precisa que para la EA. El IP es calculado con precisión razonable incluso por niveles de teoría bajos como HF, con lo cual se concluye que el cálculo de la EA es más exigente en términos de nivel de teoría. La curva para la EA presenta caídas súbitas para ciertas moléculas, estas moléculas corresponden a éteres (tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetiléter) y

algunos hidrocarburos (isobutano, 3-metilpentano, n-octano). En consecuencia, se debe tener cuidado con la selección del método teórico en futuros cálculos de la EA en moléculas similares (particularmente éteres), ya que para ellas la brecha entre las predicciones de cada método es más amplia. La combinación B3PW91/cc-pvTZ es la que mejor predice esta propiedad, mientras que HF es el que hace predicciones más pobres, especialmente en las moléculas anteriormente mencionadas.

### 3.3 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

#### 3.3.1 Generalidades cálculo del IP

La ecuación (7) se usó para calcular el IP usando la teoría de orbital molecular. Los resultados son reportados en la tabla A.5, y en la figura 6b (arriba) de modo análogo a lo mostrado en la figura 6a. Esto facilita la comparación visual con el desempeño del método de diferencia de energías. La cuantificación de las desviaciones es mostrada con el error cuadrático medio en tabla 3. Contrario a las tendencias observadas en el método de diferencia de energías, las predicciones de las combinaciones DFT (B3PW91/...) presentan la desviación más alta con respecto a los valores experimentales, y continuamente subestiman el valor del IP. Entretanto, el estimado del IP de las combinaciones HF/... y de teoría de perturbación (MP2(full)/...) tienen errores similares alrededor de un 40% del error de DFT. Basados en este criterio, HF/3-21g hace la mejor predicción del IP; además, su error máximo es 3,09 eV (oxígeno (O<sub>2</sub>)) *–el mismo orden del error cuadrático medio de DFT–* y uno mínimo de 0,02 eV (HCN). Así, calcular el IP usando el valor del HOMO puede convertirse en una alternativa cuando el uso de niveles de teoría más alto es prohibitivo.

**Tabla 3.** Errores cuadráticos medios para las combinaciones por la teoría del orbital molecular. (eV)

	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pvTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
IP	3.21	2.96	1.38	1.33	1.46
EA	2.04	2.13	4.08	4.50	3.95

### 3.3.2. Generalidades cálculo de la EA

En la figura 6b (abajo) –*basada en tabla A.6*- se observa que los resultados de EA arrojados por las combinaciones DFT (B3PW91/...) están dispersos alrededor de los valores obtenidos usando la teoría G3. Por ejemplo, la curva para B3PW91/cc-pvTZ pareciera concordar con la curva de G3, sin embargo, nótese que la oscilación de la curva es bastante notoria, lo cual en principio hace difícil la futura introducción de correctores. Por otro lado, el comportamiento de los resultados es demasiado aleatoria (unas veces subestima, otras sobrestima) como para ser implementado como método estándar para la predicción de la EA.

Las predicciones a los niveles de teoría HF y MP(full) yacen claramente lejos (por debajo) de los valores de EA calculados por la teoría G3, con lo que podemos concluir que no hay una combinación adecuada para predecir el EA usando la teoría del orbital molecular. Un vistazo a la tabla 3 deja ver que los errores en la predicción de la EA son mucho mayores para la predicción del IP. Esto revela la débil relación del LUMO con la EA, tal vez debido a que la adición de un electrón al sistema fuerza la acomodación de los electrones más que lo que lo hace la remoción de uno. Es más, una comparación con la tabla 2 claramente muestra que no hay forma de obtener una predicción tan buena usando el método de la teoría orbital, como la obtenida con el método de diferencia de energías.

En resumen, la notable dispersión respecto a los datos experimentales, dificulta la reproducción de forma sistemática de valores de IP y EA, y la implementación de factores de corrección. Esto descarta el uso del método del orbital molecular (excepto en el uso de HF como alternativa para predecir el IP) en la predicción de dichas propiedades.

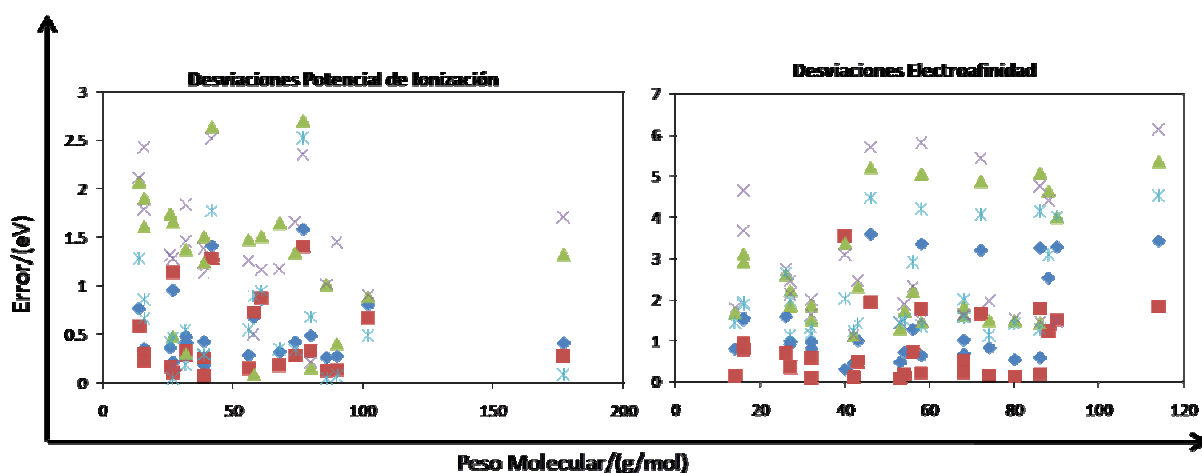
### 3.3 ANÁLISIS DEL ERROR

La implementación de factores de corrección requiere primero un análisis del modulo de desviación de la predicción de dada propiedad, de tal forma que se

pueda escoger correctamente que tipo de corrector usar, y en que basar la corrección. Por ejemplo, la predicción del valor del IP por cada una de las combinaciones yace en general por debajo del valor experimental. Es decir, el patrón de la desviación es regular. Por otro lado, las combinaciones DFT hacen una buena descripción cualitativa, en el sentido que el ordenamiento en orden ascendente del IP predicho corresponde al hecho usando el IP experimental, además de alcanzar a tener módulos de desviación  $|x_i - x_o|$  tan bajos 0,18eV (6-31g\*\*) y 0,07eV (cc-pvTZ). De cualquier modo, la media del modulo de desviación presenta valores razonables en todos los casos: B3PW91/6-31g\*\*(0,55 eV), B3PW91/cc-pvTZ (0,45 eV), HF/6-31g\* (1,32 eV), HF/3-21g (1,40 eV) y MP2(full)/6-31g\* (0,63 eV). Es decir, las mismas tendencias obtenidas para el error cuadrático medio y concluimos que la desviación es pequeña y negativa.

Por otro lado, se hicieron varias diagramas graficando el modulo de desviación vs. cierta característica de las moléculas tales como: grupo funcional, peso molecular, número de ciertos elementos. Esto, con el fin de buscar una correlación entre el error y el tipo de molécula. En la figura 7 (izquierda), se muestra la topología típica de estas gráficas.

**Figura 7.** Efecto del peso molecular sobre el error de IP y EA. A: B3PW91/6-31g\*\*, B: B3PW91/cc-pvTZ, C: HF/6-31g\*, D: HF/3-21g, E: MP2(full)/6-31g\*.



Observando la figura 7 –recordando que los otros diagramas son similares- es claro que no hay una correlación clara entre el modulo de desviación y alguna característica de las moléculas. Es decir, el peso de la molécula, el tamaño y la cantidad de componentes como C, H, O y N, no afectan de manera especial la exactitud de cada método. Únicamente se pudo observar que el CH<sub>2</sub>CO (ceteno) y el C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (radical fenil) fueron los casos con el error máximo usando cualquier combinación. Por otro lado, el error mínimo nunca correspondió a una molécula que tuviera oxígeno o nitrógeno en su estructura, sino a ciertos tipos de hidrocarburo lineales.

En el cálculo del EA, las desviaciones son mayores que para el IP, llegando a ser 6,14eV para el n-octano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) (HF/3-21g). Cabe notar que la molécula con el error máximo en el IP (CH<sub>2</sub>CO), es la que tiene el error mínimo en la EA. Alcanzando una precisión de 0,12 eV usando B3PW91/cc-pvTZ. Las desviaciones absolutas medias fueron 1,54eV (B3PW91/6-31g\*\*), 0,72eV (B3PW91/cc-pvTZ), 2,69eV (HF/6-31g\*), 2,84eV (HF/3-21g) y 2.29 eV (MP2(full)/6-31g\*). Las desviaciones absolutas para la EA se graficaron de forma análoga a lo hecho con el IP. La dependencia del error en el cálculo del EA es observado en la figura 7 (derecha), donde nuevamente no aparece una correlación. En conclusión, no hay una dependencia clara de error con las características de la molécula, lo cual sugiere tomar factores de corrección globales; la magnitud de las desviaciones, por otro lado, justifica el uso de una simple corrección lineal

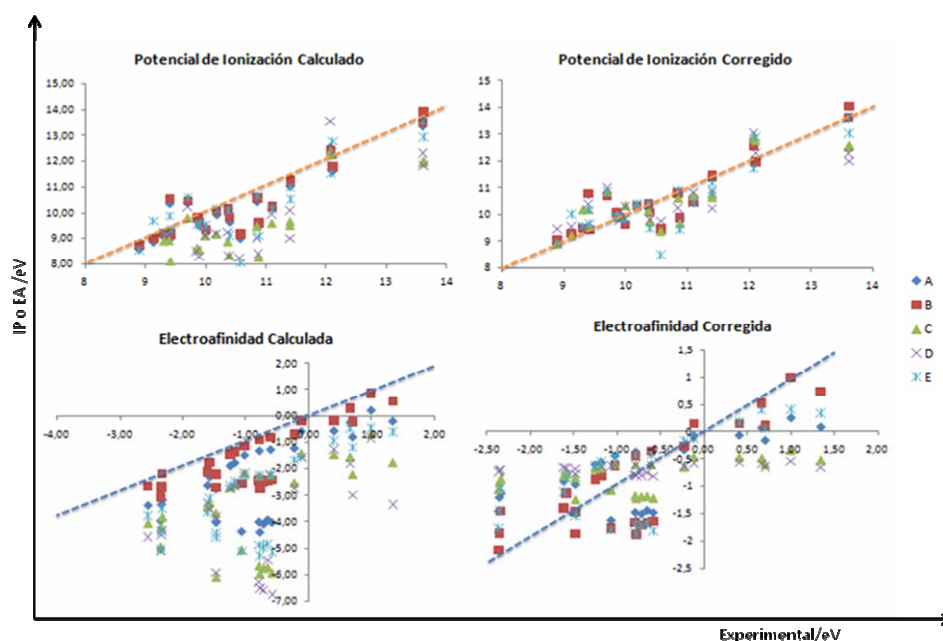
### **3.4 FACTORES DE CORRECCIÓN PARA EL IP Y LA EA**

La corrección del IP y la EA se hace usando las ecuaciones (7) y (8), disminuyendo el módulo de desviación promedio entre el valor teórico y el experimental. El efecto de la corrección es mostrado en la figura 8 (basada en las tablas A.3, A.4, A.7 y A.8) donde se gráfica IP/EA vs. IP/EA experimental. La inspección de las gráficas antes y después de la corrección, muestra el aumento

del factor de correlación lineal entre los valores experimentales y los predichos (revelado por la mayor cercanía a la línea  $y=x$ ).

Esta corrección empírica, mejora significativamente la precisión de algunos valores que tenían grandes diferencias con los experimentales. Aunque el ajuste provocó que la predicción para algunas moléculas que ya poseían algo de precisión desmejorara, el efecto global es deseable puesto que es mayor el número de moléculas que mejoraron su desviación absoluta. En consecuencia, la desviación media absoluta disminuyó para todos los métodos y para ambas propiedades (IP y EA).

**Figura 8.** Correlación entre los valores teóricos y experimentales para el IP y EA antes y después de la corrección. La línea punteada indica una correlación ideal de 1 entre los valores teóricos y experimentales. A: B3PW91/6-31g\*\*, B: B3PW91/cc-pvTZ, C: HF/6-31g\*, D: HF/3-21g, E: MP2(full)/6-31g\*.



La tabla 4 enlista los parámetros de corrección obtenidos, además de las desviaciones máximas y promedio para cada método antes y después de la corrección. El error absoluto promedio para el IP ahora se encuentra en el rango de 0,35eV (B3PW91/cc-pvTZ) a 0,60eV (HF/3-21g). Entre tanto, para el EA, este se encuentra entre 0,68eV (B3PW91/cc-pvTZ) y 0,80eV (HF/3-21g).

**Tabla 4.** Parámetros de corrección, desviaciones máximas y promedio (eV)

	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/6-31G*	HF/3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
A	0,94	0,96	0,77	0,62	0,93
B	0,98	0,63	3,32	4,61	0,96
módulo de desviación del IP antes de la corrección					
máximo	1,58	1,41	2,70	2,52	2,53
promedio	0,55	0,45	1,32	1,40	0,63
módulo de desviación del IP después de la corrección					
máximo	1,35	1,36	1,22	1,63	2,11
promedio	0,37	0,35	0,57	0,60	0,52
C	0,41	0,81	0,16	0,05	0,48
D	0,18	0,30	-0,24	-0,51	0,62
módulo de desviación de la EA antes de la corrección					
máximo	3,60	1,93	5,36	6,14	4,54
promedio	1,54	0,72	2,69	2,84	2,29
módulo de la desviación de la EA después de la corrección					
máximo	1,35	1,11	1,87	2,00	1,40
promedio	0,68	0,49	0,76	0,80	0,64

Nótese que el uso de los correctores no afecta que combinación es más o menos precisa; sin embargo, sí logra un mejoramiento significativo de la capacidad predictiva de las combinaciones de menor precisión. Por ejemplo, HF presentó una disminución del error de hasta  $\sim 1.0$  eV. De este modo, los errores máximos para calcular el IP están alrededor de  $\sim 1.5$  eV para DFT y HF, y el error promedio se mantiene por debajo de 0.6 eV para todas las combinaciones. El efecto sobre la predicción de la EA es aún más significativo, puesto que se presentan mejoras de hasta  $\sim 4$  eV (HF/3-21g) en el error máximo, y el error promedio se mantiene por debajo de 0.8 eV aún cuando presentaba valores de hasta  $\sim 3$  eV (HF/3-21g) antes de la corrección.

B3PW91/cc-pvTZ posee mayor exactitud para el cálculo del IP y EA frente al valor experimental. Sin embargo, es más costoso computacionalmente que B3PW91/6-31g\*\* (30 min. de tiempo computacional frente a 6 min. para el segundo, en una molécula de tamaño medio) el cual posee un grado de predicción similar. Este efecto del costo computacional incrementa con el tamaño del sistema, por lo cual es más adecuado el uso de B3PW91/6-31g\*\*, junto con el uso de los correctores.

## CONCLUSIONES.

- De las dos teorías usadas para la predicción del potencial de ionización y la electroafinidad, la teoría de diferencia de energías es la que mejor se comporta para predecir ambas propiedades. Sin embargo, fue evidente que las distintas combinaciones nivel de teoría/conjunto de bases se desempeñan mejor calculando el IP que la EA.
- Para predecir el potencial de ionización (IP) haciendo uso de la teoría de orbital molecular, el nivel de teoría HF fue el de mejor desempeño, y se deja como alternativa cuando el uso de métodos más sofisticados sea prohibitivo.
- La falta de correlación entre las características de las moléculas y el error hizo adecuado el uso de factores de correlación globales en lugar de factores de corrección en base a distintos factores de las moléculas. Además de ser sencillos de implementar, estos factores mostraron su efectividad al disminuir considerablemente el error de las predicciones.
- Una vez más, se reconoció la alta efectividad de la teoría DFT, incluso sobre niveles de teoría más costosos como la teoría de perturbación. DFT produce resultados muy valiosos por su bajo error con respecto a los valores experimentales, lo cual además favorece la implementación de correcciones leves para su mejoramiento.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Schrodinger, E., *On the connection of Heisenberg-Born-Jordan's quantum mechanics with mine*. Annalen Der Physik, 1926. 79(8): p. 734-756.
2. Martinez, A., S. Nakamura, and V. Sordoni, *Analytic singularities for long range Schrodinger equations*. Comptes Rendus Mathematique, 2008. 346(15-16): p. 849-852.
3. Fraga, S. and E.S. Fraga, *The Schrodinger-Riccati equation. An application to the hydrogen and helium atoms*. Polish Journal of Chemistry, 1998. 72(7): p. 1313-1322.
4. Turbner, A.V. and N.L. Guevara, *A note about the ground state of the hydrogen molecule*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 2007. 72(2): p. 164-170.
5. Leach, A.R., *Molecular Modelling: Principles and applications*. 1996: Longman Group United Kingdom.
6. Frisch, J.B.F.A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second ed. 1993: Gaussian, Inc. Pittsburg,PA.
7. Amusia, M.Y., A.Z. Msezane, and V.R. Shaginyan, *Density functional theory versus the Hartree-Fock method: Comparative assessment*. Physica Scripta, 2003. 68(6): p. C133-C140.
8. Beylkin, G., M.J. Mohlenkamp, and F. Perez, *Approximating a wavefunction as an unconstrained sum of Slater determinants*. Journal of Mathematical Physics, 2008. 49(3): p. 032107.
9. Landsberg, P.T., *A NOTE ON BASIC PRINCIPLES OF QUANTUM STATISTICAL MECHANICS*. Physical Review, 1954. 94(5): p. 1442-1442.
10. Saebo, S. and P. Pulay, *LOCAL TREATMENT OF ELECTRON CORRELATION*. Annual Review of Physical Chemistry, 1993. 44: p. 213-236.
11. Saebo, S. and P. Pulay, *A low-scaling method for second order Moller-Plesset calculations*. Journal of Chemical Physics, 2001. 115(9): p. 3975-3983.
12. Li, S.M. and W.H. Thompson, *How accurate is time-independent perturbation theory for calculating frequency shifts of diatomic: molecules in rare gas fluids?* Chemical Physics Letters, 2005. 405(4-6): p. 304-309.
13. Politzer, J.M.S.P., *Modern Density Functional Theory: A Tool For Chemistry*. 1995, Elsevier: Amsterdam.
14. Seminario, J.M., *Advances in Quantum Chemistry: Density Functional Theory*. Vol. 33. 1998, New York: Academic Press.
15. Curtiss, L.A. and K. Raghavachari, *Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms*. Journal of Chemical Physics, 1998. 109(18): p. 7764.
16. Curtiss, L.A., *Extension of Gaussian-3 theory to molecules containing third-row atoms K, Ca, Ga-Kr*. Chemical Physics Letters, 2001. 114(21).
17. Trotter, R.E.W.H.F., *Multivariable Mathematics*. 2003, Prentice Hall.

18. Slater, J.C., *Atomic shielding constants*. Physical Review, 1930. 36(1): p. 0057-0064.
19. Moffat, J.B., *A quantum-mechanical study of the peptide molecule using Gaussian orbitals*. Journal of Theoretical Biology, 1970. 26(3): p. 437-443.
20. Frisch, M.J., J.A. Pople, and J.S. Binkley, J. Chem. Phys., 1984. 80.
21. Rienstra-Kiracofe, J.C., et al., *Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations*. Chem. Rev., 2002. 102(1): p. 231-282.
22. Glushkov, V.N., *Asymptotic method of building restricted open-shell wavefunctions satisfying the generalized Brillouin's theorem*. Chemical Physics Letters, 1997. 273(3-4): p. 122-128.
23. Wang, Z.L. and J.S. Yin, *Graphitic hollow carbon calabashes*. Chemical Physics Letters, 1998. 289(1-2): p. 189-192.
24. Ostlund, A.S.a.N.S., *Modern Quantum Chemistry*. 1989, New York: McGraw-Hill.
25. Diestler, D.J., D.G. Truhlar, and A. Kuppermann, *Comparison of boundary-value and initial-value methods for the accurate quantum-mechanical solution of the collinear reactive scattering problem*. Chemical Physics Letters, 1972. 13(1): p. 1-5.
26. Zhan, C.-G., J.A. Nichols, and D.A. Dixon, *Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies*. J. Phys. Chem. A, 2003. 107(20): p. 4184-4195.
27. Zhang, G. and C.B. Musgrave, *Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations*. J. Phys. Chem. A, 2007. 111(8): p. 1554-1561.
28. Glushkov, V.N. and S.I. Fesenko, *Density-functional theory with effective potential expressed as a direct mapping of the external potential: Applications to atomization energies and ionization potentials*. Journal of Chemical Physics, 2006. 125(23).
29. De Proft, F., et al. *Calculation of negative electron affinity and aqueous anion hardness using Kohn-Sham HOMO and LUMO energies*. 2007: Royal Soc Chemistry.
30. Tschumper, G.S. and H.F. Schaefer, *Predicting electron affinities with density functional theory: Some positive results for negative ions*. Journal of Chemical Physics, 1997. 107(7): p. 2529-2541.
31. Teale, A.M., F. De Proft, and D.J. Tozer, *Orbital energies and negative electron affinities from density functional theory: Insight from the integer discontinuity*. Journal of Chemical Physics, 2008. 129(4).
32. Tozer, D.J. and F. De Proft, *Computation of the hardness and the problem of negative electron affinities in density functional theory*. Journal of Physical Chemistry A, 2005. 109(39): p. 8923-8929.
33. Puiatti, M., D.M.A. Vera, and A.B. Pierini, *Species with negative electron affinity and standard DFT methods. Finding the valence anions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. 10(10): p. 1394-1399.

34. Riley, K.E., B.T. Op'tHolt, and K.M. Merz, *Critical Assessment of the Performance of Density Functional Methods for Several Atomic and Molecular Properties*. J. Chem. Theory Comput., 2007. 3(2): p. 407-433.
35. Vydrov, O.A. and G.E. Scuseria, *Ionization potentials and electron affinities in the Perdew-Zunger self-interaction corrected density-functional theory*. Journal of Chemical Physics, 2005. 122(18).
36. Li, P., Y. Bu, and H. Ai, *Theoretical Determinations of Ionization Potential and Electron Affinity of Glycinamide Using Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. A, 2004. 108(7): p. 1200-1207.
37. Seminario, J.M., et al., *Energy Correctors for Accurate Prediction of Molecular Energies*. J. Phys. Chem. A, 2006. 110(3): p. 1060-1064.
38. Duan, X.M., et al., *Accurate prediction of heat of formation by combining Hartree-Fock/density functional theory calculation with linear regression correction approach*. Journal of Chemical Physics, 2004. 121(15): p. 7086-7095.
39. Agapito, L.A., et al., *Performance of Multiplicity-Based Energy Correctors for Molecules Containing Second-Row Elements*. J. Phys. Chem. A, 2006. 110(12): p. 4260-4265.
40. Seminario, J.M. *Molecular- and nano-technology group*. Available from: <http://che.tamu.edu/orgs/groups/Seminario/research/default.htm>.
41. Salazar, P.F. and J.M. Seminario, *Simple Energy Corrections for Precise Atomization Energies of CHON Molecules*. J. Phys. Chem. A, 2007. 111(43): p. 11160-11165.
42. Binkley, J.S., J.A. Pople, and W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc, 1980. 102.
43. Ditchfield, R., W.J. Hehre, and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 1971. 54.
44. Becke, A.D., J. Chem. Phys., 1993. 98.
45. Perdew, J.P., et al., Phys. Rev. B, 1992. 46.
46. Kendall, R.A., T.H.D. Jr, and R.J. Harrison, J. Chem. Phys., 1992. 96.
47. M. J. Frisch, G.W.T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02* 2004, Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
48. Roy Dennington II, T.K.a.J.M., *GaussView, Version 4.1*. 2007, Semichem, Inc., Shawnee Mission: KS.
49. Francis, T.a., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition)*,. 2007: Boca Raton, FL.

## Anexo A

**Tabla A1.** Energía de HOMO-LUMO para las moléculas neutras y los diferentes métodos.

molécula	nombre	energía	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/6-31G*	HF/3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
O( <sup>3</sup> P)	oxígeno gas	H	-0.317	-0.329	-0.515	-0.491	-0.515
		L	-0.155	-0.166	0.128	0.171	0.128
CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	metileno	H	-0.245	-0.259	-0.384	-0.375	-0.386
		L	-0.124	-0.137	0.072	0.075	0.072
NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	amino radical	H	-0.297	-0.306	-0.454	-0.425	-0.455
		L	-0.093	-0.104	0.145	0.177	0.145
HCCH	acetileno	H	-0.286	-0.301	-0.404	-0.412	-0.397
		L	0.048	0.027	0.222	0.225	0.212
HCN	cianuro de hidrógeno	H	-0.363	-0.373	-0.497	-0.499	-0.483
		L	0.017	0.005	0.204	0.213	0.187
H <sub>3</sub> COH	metanol	H	-0.266	-0.277	-0.443	-0.434	-0.445
		L	0.087	0.043	0.226	0.266	0.222
O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	oxígeno gas	H	-0.307	-0.31	-0.535	-0.557	-0.558
		L	-0.11	-0.112	0.132	0.106	0.098
CH <sub>3</sub> CCH	propileno	H	-0.262	-0.275	-0.38	-0.386	-0.373
		L	0.058	0.042	0.228	0.232	0.218
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ciclopropano	H	-0.29	-0.299	-0.417	-0.42	-0.416
		L	0.112	0.057	0.246	0.278	0.244
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Ciclopropano metileno	H	-0.255	-0.264	-0.359	-0.366	-0.355
		L	0.012	-0.001	0.174	0.179	0.169
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Isobuteno	H	-0.242	-0.251	-0.345	-0.348	-0.34
		L	0.028	0.014	0.193	0.196	0.188
CH <sub>3</sub> ONO	metil nitrito	H	-0.28	-0.285	-0.449	-0.45	-0.46
		L	-0.074	-0.078	0.128	0.101	0.099
CH <sub>2</sub> CO	cetena	H	-0.243	-0.253	-0.358	-0.359	-0.362
		L	-0.036	-0.042	0.143	0.137	0.131
CH <sub>2</sub> =CHCN	Acilonitrilo	H	-0.293	-0.302	-0.397	-0.396	-0.389
		L	-0.06	-0.069	0.102	0.104	0.092
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	furano	H	-0.228	-0.237	-0.318	-0.33	-0.312
		L	0.017	0.004	0.179	0.171	0.168
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	vinilo	H	-0.237	-0.244	-0.391	-0.398	-0.394
		L	-0.059	-0.072	0.142	0.147	0.142
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	radical de isopropilo	H	-0.181	-0.188	-0.33	-0.329	-0.327
		L	-0.022	-0.035	0.167	0.171	0.166
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	isopreno	H	-0.229	-0.239	-0.318	-0.321	-0.313
		L	-0.022	0.034	0.135	0.134	0.129

**Continuación Tabla A1**

molécula	nombre	energía	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/6-31G*	HF/3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	1,3 ciclohexadieno	H	-0.208	-0.218	-0.299	-0.302	-0.293
		L	-0.02	-0.031	0.137	0.136	0.13
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3-metilpentano	H	-0.304	-0.31	-0.436	-0.429	-0.437
		L	0.091	0.045	0.223	0.252	0.223
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-octano	H	-0.298	-0.303	-0.426	-0.417	-0.427
		L	0.098	0.047	0.228	0.26	0.227
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	tert-butil alcohol	H	-0.26	-0.272	-0.425	-0.416	-0.428
		L	0.074	0.033	0.207	0.238	0.203
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	tetrahidrofurano	H	-0.238	-0.247	-0.4	-0.396	-0.403
		L	0.094	0.043	0.228	0.257	0.227
N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	butanodinitrilo	H	-0.343	-0.352	-0.475	-0.47	-0.462
		L	-0.004	-0.011	0.173	0.178	0.158
CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub>	Anhidro acetico	H	-0.275	-0.285	-0.443	-0.431	-0.441
		L	-0.028	-0.035	-0.154	0.149	0.141
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,4-dioxano	H	-0.236	-0.244	-0.387	-0.386	-0.393
		L	0.097	0.055	0.247	0.271	0.245
CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dimetilacetal	H	-0.261	-0.27	-0.426	-0.417	-0.429
		L	0.1	0.05	0.236	0.266	0.235
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Dietil cetona	H	-0.243	-0.251	-0.399	-0.396	-0.404
		L	-0.009	-0.017	0.17	0.168	0.159
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	fenil radical	H	-0.242	-0.249	-0.355	-0.364	-0.355
		L	-0.009	-0.021	0.137	0.14	0.138
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	isobutano	H	-0.316	-0.321	-0.458	-0.455	-0.457
		L	0.092	0.044	0.223	0.254	0.221
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	acetona	H	-0.245	-0.254	-0.406	-0.401	-0.411
		L	-0.012	-0.02	0.168	0.166	0.157
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	dimetil eter	H	-0.252	-0.261	-0.417	-0.409	-0.42
		L	0.097	0.049	0.236	0.264	0.233

**Tabla A2.** Energía total para los cationes y aniones por los diferentes métodos (Ha), paréntesis la multiplicidad

molécula	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/6-31G*	HF/3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
O <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> )	-74.52257	-74.54975	-74.34264	-73.95895	-74.40617
O <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-75.02331	-75.08136	-74.71870	-74.27194	-74.85987
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-38.75675	-38.76685	-38.56619	-38.34747	-38.63919
CH <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-39.11759	-39.15885	-38.84690	-38.62210	-38.95760
NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> )	-55.45125	-55.46932	-55.20852	-54.91551	-55.30657
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> )	-55.82728	-55.87171	-55.47608	-55.13599	-55.64994
HCCH <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-76.88901	-76.91225	-76.46287	-76.02554	-76.67287
HCCH <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-77.14935	-77.21262	-76.63559	-76.20856	-76.89215
HCN <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-92.89112	-92.92097	-92.43632	-91.90148	-92.66903
HCN <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-93.26015	-93.31824	-92.72037	-92.18938	-93.00770
H <sub>3</sub> COH <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-115.29727	-115.33794	-114.68722	-114.06669	-114.96169
H <sub>3</sub> COH <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-115.55667	-115.62873	-114.88594	-114.23072	-115.21589
O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-149.80142	-149.86601	-149.16315	-148.27179	-149.53103
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-150.24119	-150.31495	-149.56398	-148.72363	-149.92022
CH <sub>3</sub> CCH <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-116.24550	-116.27939	-115.53856	-114.88599	-115.88560
CH <sub>3</sub> CCH <sup>-</sup> ( <sup>6</sup> )	-116.28381	-116.46562	-115.67255	-115.02329	-116.01513
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-117.50841	-117.53916	-116.74204	-116.08977	-117.11135
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-117.17202	-117.79043	-116.79235	-116.14407	-117.20982
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-155.57328	-155.61482	-154.59406	-153.71303	-155.07528
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-155.82990	-155.89692	-154.76569	-153.89104	-155.30224
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-156.85392	-156.89567	-155.82934	-154.95800	-156.32051
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-157.07745	-157.14472	-155.97514	-155.10765	-156.51453
CH <sub>3</sub> ONO <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-244.54131	-244.63142	-243.31618	-241.92146	-243.96612
CH <sub>3</sub> ONO <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-244.91699	-245.01219	-243.64687	-242.27846	-244.31015
CH <sub>2</sub> CO <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-152.19269	-152.24621	-151.42157	-150.56921	-151.82548
CH <sub>2</sub> CO <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-152.48580	-152.55666	-151.64527	-150.79753	-152.07665
CH <sub>2</sub> =CHCN <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-170.37958	-170.13020	-169.42678	-168.76296	-169.91139
CH <sub>2</sub> =CHCN <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-170.74159	-170.81286	-169.71569	-168.76296	-170.25888
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> )	-229.62500	-229.69673	-228.35890	-227.06652	-229.01919
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> )	-229.84343	-229.93899	-228.49872	-227.23084	-229.19959
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> )	-77.49351	-77.51369	-77.06258	-76.62394	-77.25042
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> )	-77.86454	-77.91145	-77.33289	-76.89670	-77.59586
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup> ( <sup>5</sup> )	-117.84707	-117.85790	-117.09334	-116.37581	-117.42880

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{\cdot(1)}$	-118.39985	-118.45383	-117.54267	-116.88681	-117.95835
<b>Continuación Tabla A2.</b>					
molécula	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/6-31G*	HF/3-21G	MP2(full)/ 6-31G*
$\text{C}_6\text{H}_8^+(^4)$	-232.91969	-232.98127	-231.47486	-230.17350	-232.17824
$\text{C}_6\text{H}_8^{\cdot(2)}$	-233.29460	-233.37821	-231.74809	-230.45814	-232.54128
$\text{C}_6\text{H}_{14}^+(^2)$	-236.65362	-236.71306	-235.02741	-233.73263	-235.81430
$\text{C}_6\text{H}_{14}^{\cdot(2)}$	-236.87418	-236.99304	-235.15362	-233.87026	-236.00980
$\text{C}_8\text{H}_{18}^+(^4)$	-315.02505	-315.12673	-312.84832	-311.11716	-313.76830
$\text{C}_8\text{H}_{18}^{\cdot(2)}$	-315.47787	-315.62267	-313.21866	-311.46167	-314.33905
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}^+(^2)$	-233.25566	-233.32620	-231.83890	-230.57090	-232.53351
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}^{\cdot(2)}$	-233.48766	-233.59945	-232.01268	-230.71558	-232.75745
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+(^2)$	-232.04527	-232.11396	-230.67878	-229.41570	-231.34963
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\cdot(2)}$	-232.22947	-232.36012	-230.76802	-229.47005	-231.51367
$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}^+(^2)$	-263.77093	-263.85077	-262.23989	-260.77077	-263.06390
$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}^{\cdot(2)}$	-263.80538	-263.90139	-262.19229	-260.72898	-263.44115
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3^+(^2)$	-381.25149	-381.38072	-379.24866	-377.12451	-380.29709
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3^{\cdot(2)}$	-381.54790	-381.69335	-379.48381	-377.35986	-380.57355
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+(^2)$	-307.23982	-307.33751	-305.50700	-303.81612	-306.40974
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^{\cdot(2)}$	-307.40650	-307.55717	-305.60081	-303.91378	-306.55081
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2^+(^2)$	-308.43529	-308.53368	-306.66677	-305.01865	-307.55700
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2^{\cdot(2)}$	-308.60737	-308.77658	-306.80755	-305.21368	-307.70921
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+(^2)$	-271.36505	-271.44666	-269.73813	-268.23811	-270.53566
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3^{\cdot(2)}$	-271.63231	-271.73179	-269.93750	-268.43441	-270.79301
$\text{C}_6\text{H}_5^+(^3)$	-231.14916	-231.21188	-229.77577	-228.48138	-230.48238
$\text{C}_6\text{H}_5^{\cdot(1)}$	-231.48946	-231.57503	-230.01999	-228.73291	-230.81023
$\text{C}_4\text{H}_{10}^+(^2)$	-158.03438	-158.07641	-156.93907	-156.05926	-157.45820
$\text{C}_4\text{H}_{10}^{\cdot(2)}$	-158.26610	-158.36803	-157.08657	-156.19413	-157.66677
$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+(^2)$	-192.74536	-192.80634	-191.64992	-190.58874	-192.18519
$\text{CH}_3\text{COCH}_3^{\cdot(2)}$	-193.02086	-193.10103	-191.86277	-190.78652	-192.44441
$\text{CH}_3\text{OCH}_3^+(^4)$	-154.39822	-154.44693	-153.56400	-152.75213	-153.92112
$\text{CH}_3\text{OCH}_3^{\cdot(2)}$	-154.81253	-154.92776	-153.84469	-152.97486	-154.32204

**Tabla A3.** Potencial de ionización por teoría de diferencia de energías, y experimental, (eV)

Etiqueta	moléculas	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*	IP.exp
1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	8.57	8.71	7.25	7.72	8.53	8.89
2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	8.84	8.98	7.66	7.87	9.68	9.13
3	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.03	9.18	8.90	7.85	9.23	9.31± 0.01
4	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	10.36	10.54	8.92	9.22	9.87	9.4
5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9.01	9.14	8.10	7.71	9.32	9.42
6	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10.38	10.43	9.79	10.21	10.60	9.703± 0.006
7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9.68	9.79	8.62	8.47	9.56	9.86
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	9.48	9.62	8.56	8.24	9.56	9.90± 0.02
9	CH <sub>3</sub> -C(=O)-O- C(=O)-CH <sub>3</sub>	9.19	9.33	9.11	9.10	9.50	10
10	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	9.92	10.06	9.17	9.16	10.13	10.18
11	CH <sub>3</sub> CCH	9.94	10.11	8.86	9.24	10.09	10.37±0.01
12	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	9.63	9.81	8.33	8.28	9.11	10.396
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	8.99	9.16	7.87	8.22	8.04	10.57
14	H <sub>3</sub> COH	10.43	10.57	9.48	9.02	10.66	10.85±0.01
15	CH <sub>2</sub> CO	9.47	9.59	8.25	8.36	9.10	10.88
16	CH <sub>3</sub> ONO	10.24	10.22	9.59	9.93	10.15	11.1
17	NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	11.04	11.18	9.50	8.98	10.54	11.4
18	HCCH	11.03	11.23	9.66	10.08	10.98	11.4±0.002
19	O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	12.55	12.40	12.37	13.53	11.52	12.069±0.0002
20	N=C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -C=N	11.61	11.77	12.25	12.32	12.79	12.1
21	HCN	13.38	13.49	11.94	12.32	13.55	13.6±0.01
22	O( <sup>3</sup> P)	13.84	13.92	12.01	11.83	12.95	13.618
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	9.29	9.45	7.98	8.32	9.27	----
	CH <sub>2</sub> =CHCN	10.45	18.77	9.29	1.56	11.01	----
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	16.28	16.93	14.77	16.61	16.07	----
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	8.33	8.52	7.05	7.20	8.48	----
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	11.53	11.72	9.72	10.06	12.10	----
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	16.34	15.90	16.02	16.10	20.65	----
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8.54	8.68	8.66	8.54	8.40	----
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO- CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	9.05	9.13	8.04	7.97	9.49	----
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	9.39	9.48	8.50	8.12	9.68	----
	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	15.65	15.79	13.63	12.55	16.18	----

**Tabla A4.** Electroafinidad por teoría de diferencia de energías y por el método **G3**, (eV)

Etiqueta	molécula	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*	EA.(G3)
1	CH <sub>3</sub> CCH	-8.90	-5.05	-5.22	-5.50	-6.56	-8.59
2	H <sub>3</sub> COH	-3.37	-2.66	-4.07	-4.55	-3.74	-2.56
3	HCCH	-3.95	-3.06	-4.96	-5.10	-5.01	-2.36
4	HCN	-3.34	-2.68	-4.21	-4.48	-4.33	-2.35
5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-3.16	-2.18	-3.83	-4.30	-3.46	-2.33
6	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	-2.63	-2.11	-3.44	-3.24	-3.62	-1.61
7	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-2.31	-1.77	-3.31	-3.47	-3.10	-1.58
8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-2.76	-2.20	-3.69	-3.80	-4.40	-1.48
9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-4.01	-2.70	-6.11	-5.88	-4.56	-1.48
10	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-1.89	-1.46	-2.71	-2.74	-2.62	-1.25
11	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-1.78	-1.37	-2.62	-2.63	-2.48	-1.18
12	CH <sub>2</sub> CO	-1.49	-1.14	-2.16	-2.15	-2.27	-1.02
13	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	-4.00	-2.44	-5.67	-6.23	-4.86	-0.79
14	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	-1.33	-0.92	-2.28	-2.32	-2.22	-0.79
15	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-4.38	-2.71	-5.99	-6.49	-5.27	-0.78
16	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-4.07	-2.49	-5.78	-6.54	-4.93	-0.72
17	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-3.91	-2.44	-5.73	-5.42	-4.81	-0.65
18	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	-1.28	-0.82	-2.23	-2.21	-2.19	-0.61
19	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	-4.02	-2.41	-5.95	-6.73	-5.12	-0.58
20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	-1.23	-0.71	-2.54	-2.70	-1.66	-0.23
21	CH <sub>2</sub> =CHCN	-0.60	-0.20	-1.42	-1.56	-1.56	-0.12
22	O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	-0.58	-0.19	-1.47	-1.24	-0.93	0.40
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	-0.26	0.28	-1.56	-1.80	-0.47	0.66
24	NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	-0.81	-0.23	-2.22	-2.98	-1.19	0.70
25	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	0.19	0.86	-0.69	-0.81	-0.45	1.00
26	O( <sup>3</sup> P)	-0.22	0.55	-1.77	-3.31	-0.60	1.34
	CH <sub>3</sub> ONO	-0.02	0.14	-0.59	-0.22	-0.79	---
	CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)- CH <sub>3</sub>	-1.13	-0.82	-2.71	-2.69	-1.98	---
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	0.27	0.72	-1.23	-1.37	0.88	---
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-18.83	-19.63	-20.17	-20.87	-20.82	-4.04
	CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-4.35	-2.57	-5.07	-2.55	-5.09	-1.07
	N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	-10.67	-10.39	-13.55	-13.46	-12.95	-0.70

**Tabla A5.** Potenciales de ionización por el método de la teoría de orbital, y valor experimental, (eV)

Etiqueta	moléculas	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*	IP.exp
1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	6.20	6.45	8.65	8.98	8.49	8.89
2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.59	6.83	9.39	9.47	9.25	9.13
3	CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.10	7.35	11.59	11.35	11.67	9.31± 0.01
4	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	6.45	6.64	10.64	10.83	10.72	9.4
5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	6.48	6.72	10.88	10.78	10.97	9.42
6	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.60	8.73	12.46	12.38	12.44	9.703± 0.006
7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.89	8.14	11.35	11.43	11.32	9.86
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	7.07	7.40	11.56	11.32	11.65	9.90± 0.02
9	CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)- CH <sub>3</sub>	7.48	7.76	12.05	11.73	12.00	10
10	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	8.27	8.44	11.86	11.67	11.89	10.18
11	CH <sub>3</sub> CCH	7.13	7.48	10.34	10.50	10.15	10.37±0.01
12	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	6.67	7.05	10.45	10.20	10.50	10.396
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	6.59	6.78	9.66	9.90	9.66	10.57
14	H <sub>3</sub> COH	7.24	7.54	12.05	11.81	12.11	10.85±0.01
15	CH <sub>2</sub> CO	6.61	6.88	9.74	9.77	9.85	10.88
16	CH <sub>3</sub> ONO	7.62	7.76	12.22	12.25	12.52	11.1
17	NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	8.08	8.33	12.35	11.56	12.38	11.4
18	HCCH	7.78	8.19	10.99	11.21	10.80	11.4±0.002
19	O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	8.35	8.44	14.56	15.16	15.18	12.069±0.0002
20	N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	9.33	9.58	12.93	12.79	12.57	12.1
21	HCN	9.88	10.15	13.52	13.58	13.14	13.6±0.01
22	O( <sup>3</sup> P)	8.63	8.95	14.01	13.36	14.01	13.618
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	6.94	7.18	9.77	9.96	9.66	----
	CH <sub>2</sub> =CHCN	7.97	8.22	10.80	10.78	10.59	----
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	4.93	5.12	8.98	8.95	8.90	----
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	6.23	6.50	8.65	8.73	8.52	----
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	5.66	5.93	8.14	8.22	7.97	----
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	8.11	8.25	11.59	11.35	11.62	----
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	6.42	6.64	10.53	10.50	10.69	----
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	6.61	6.83	10.86	10.78	10.99	----
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	6.67	6.91	11.05	10.91	11.18	----
	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	6.86	7.10	11.35	11.13	11.43	----

**Tabla A6.** Electroafinidad por el método de teoría de orbital molecular, y electroafinidad por **G3**, (eV)

Etiqueta	moléculas	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*	EA.(G3)
1	CH <sub>3</sub> CCH	-1.58	-1.14	-6.20	-6.31	-5.93	-8.59
2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-3.05	-1.55	-6.69	-7.56	-6.64	-4.04
3	H <sub>3</sub> COH	-2.37	-1.17	-6.15	-7.24	-6.04	-2.56
4	HCCH	-1.31	-0.73	-6.04	-6.12	-5.77	-2.36
5	HCN	-0.46	-0.14	-5.55	-5.80	-5.09	-2.35
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-2.01	-0.90	-5.63	-6.48	-5.52	-2.33
7	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	-0.46	-0.11	-4.87	-4.65	-4.57	-1.61
8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-0.33	0.03	-4.73	-4.87	-4.60	-1.58
9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-0.76	-0.38	-5.25	-5.33	-5.12	-1.48
10	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-2.64	-1.50	-6.72	-7.37	-6.67	-1.48
11	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.33	0.54	-4.57	-4.52	-4.27	-1.25
12	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.24	0.46	-4.63	-4.57	-4.33	-1.18
13	CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.72	-1.36	-6.42	-7.24	-6.39	-1.07
14	CH <sub>2</sub> CO	0.98	1.14	-3.89	-3.73	-3.56	-1.02
15	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	-2.56	-1.17	-6.20	-6.99	-6.18	-0.79
16	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	0.54	0.84	-3.73	-3.70	-3.54	-0.79
17	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-2.64	-1.33	-6.42	-7.18	-6.34	-0.78
18	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-2.50	-1.20	-6.07	-6.91	-6.01	-0.72
19	N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	0.11	0.30	-4.71	-4.84	-4.30	-0.70
20	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-2.48	-1.22	-6.07	-6.86	-6.07	-0.65
21	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	0.60	-0.93	-3.67	-3.65	-3.51	-0.61
22	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-2.67	-1.28	-6.20	-7.07	-6.18	-0.58
23	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.60	0.95	-4.54	-4.65	-4.52	-0.23
24	CH <sub>2</sub> =CHCN	1.63	1.88	-2.78	-2.83	-2.50	-0.12
25	O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	2.99	3.05	-3.59	-2.88	-2.67	0.40
26	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	1.61	1.96	-3.86	-4.00	-3.86	0.66
27	NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	2.53	2.83	-3.95	-4.82	-3.95	0.70
28	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	3.37	3.73	-1.96	-2.04	-1.96	1.00
29	O( <sup>3</sup> P)	4.22	4.52	-3.48	-4.65	-3.48	1.34
	CH <sub>3</sub> ONO	2.01	2.12	-3.48	-2.75	-2.69	----
	CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)- CH <sub>3</sub>	0.76	0.95	4.19	-4.05	-3.84	----
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	0.24	0.57	-3.73	-3.81	-3.76	----

**Tabla A7.** Potencial de ionización por el método de diferencia de energías después de la corrección, (eV)

molécula	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G*	HF/ 3-21G	MP2(full)/ 6-31G*	IP.exp
O( <sup>3</sup> P)	14,04	14,01	12,55	11,99	13,04	13,62
CH2 ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	10,06	10,06	9,72	9,78	9,46	10,40
NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	11,40	11,38	10,62	10,21	10,79	11,40
HCCH	11,39	11,43	10,75	10,90	11,20	11,40
HCN	13,60	13,60	12,50	12,29	13,60	13,60
H <sub>3</sub> COH	10,82	10,79	10,60	10,23	10,90	10,85
O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	12,82	12,55	12,83	13,05	11,71	12,07
CH <sub>3</sub> CCH	10,36	10,35	10,13	10,37	10,37	10,37
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10,11	10,04	9,95	9,90	9,88	9,86
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9,32	9,26	9,20	9,52	9,99	9,13
CH <sub>3</sub> ONO	10,64	10,46	10,69	10,80	10,43	11,10
CH <sub>2</sub> CO	9,91	9,85	9,66	9,83	9,45	10,88
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	9,07	9,00	8,89	9,42	8,92	8,89
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	10,75	10,76	10,18	10,36	10,17	9,40
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10,33	10,30	10,37	10,32	10,41	10,18
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	9,92	9,88	9,90	9,75	9,88	9,90
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9,48	9,42	9,55	9,42	9,66	9,42
N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	11,93	11,95	12,74	12,29	12,89	12,10
CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub>	9,65	9,60	10,32	10,28	9,83	10,00
CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,50	9,45	10,17	9,51	9,57	9,31
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	9,46	9,44	9,37	9,73	8,46	10,57
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10,77	10,66	10,85	10,98	10,85	9,70

**Tabla A8.** Electroafinidad por el método de diferencia de energías después de la corrección.

molécula	B3PW91/ 6-31G**(eV)	B3PW91/ cc-pVTZ(eV)	HF/6-31G* (eV)	HF/3-21G (eV)	MP2(full)/ 6-31G*(eV)	Ea(G3) (eV)
O( <sup>3</sup> P)	0,09	0,75	-0,53	-0,66	0,34	1,34
CH2 ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	0,26	1,00	-0,35	-0,55	0,41	1,00
NH2( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	-0,16	0,12	-0,60	-0,64	0,06	0,70
HCCH	-1,45	-2,17	-1,05	-0,74	-1,77	-2,36
HCN	-1,20	-1,87	-0,93	-0,71	-1,44	-2,35
H <sub>3</sub> COH	-1,21	-1,84	-0,90	-0,72	-1,16	-2,56
O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> S <sub>gg</sub> )	-0,06	0,15	-0,48	-0,57	0,18	0,40
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-0,77	-1,13	-0,78	-0,67	-0,85	-1,58
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-0,96	-1,48	-0,84	-0,68	-1,48	-1,48
CH <sub>2</sub> CO	-0,44	-0,62	-0,59	-0,61	-0,46	-1,02
CH <sub>2</sub> =CHCN	-0,07	0,15	-0,47	-0,58	-0,12	-0,12
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	-0,91	-1,41	-0,80	-0,66	-1,11	-1,61
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> A')	0,07	0,53	-0,49	-0,59	0,40	0,66
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	-0,33	-0,27	-0,66	-0,63	-0,17	-0,23
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	-0,35	-0,36	-0,60	-0,61	-0,42	-0,61
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	-0,37	-0,44	-0,61	-0,61	-0,43	-0,79
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-1,44	-1,67	-1,18	-0,76	-1,67	-0,65
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-1,48	-1,64	-1,21	-0,81	-1,82	-0,58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-1,13	-1,46	-0,87	-0,70	-1,03	-2,33
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	-1,47	-1,67	-1,17	-0,79	-1,69	-0,79
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-1,48	-1,88	-1,24	-0,78	-1,55	-1,48
CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1,62	-1,77	-1,07	-0,63	-1,80	-1,07
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-0,56	-0,81	-0,67	-0,63	-0,56	-1,18
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-1,50	-1,71	-1,18	-0,81	-1,73	-0,72
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-0,60	-0,88	-0,68	-0,63	-0,63	-1,25
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-1,63	-1,89	-1,22	-0,80	-1,89	-0,78

## Anexo B

- Archivo de entrada a Gaussian 03 en coordenadas cartesianas

```
%mem=2gb
%nproc=2
%chk=methylnitrite_cc-pVTZ.chk
#P B3PW91/cc-pVTZ opt

methylnitrite_cc-pVTZ

0 1
6      -1.316208      .309247      .000000
8      .000000      .896852      .000000
1      -1.985538      1.166013      .000000
1      -1.464336      -.304637      .890672
1      -1.464336      -.304637      -.890672
7      1.045334      -.022815      .000000
8      .686764      -1.178416      .000000
```

- Archivo de entrada Gaussian 03 usando matriz Z

```
%mem=2gb
%nproc=2
%chk=phenylradicalB.chk
#p b3pw91/6-31g* opt

phenylradical

0 2
c1
c2  1 1.4
c3  2 1.4  1 120.0
c4  3 1.4  2 120.0  1 0.0
c5  4 1.4  3 120.0  2 0.0
c6  5 1.4  4 120.0  3 0.0
h7  2 1.0  1 120.0  6 180.0
h8  3 1.0  2 120.0  1 180.0
h9  4 1.0  3 120.0  2 180.0
h10 5 1.0  4 120.0  3 180.0
h11 6 1.0  5 120.0  4 180.0
```