Informe de trabajo

Uso de recursos de supercómputo en la DGTIC, UNAM

Proyecto de investigación:

Análisis de interacciones intra- e intermoleculares en términos de la densidad electrónica

(Clave SC16-1-IR-71)

31 de enero de 2017

Responsable: Dr. J Jesús Hernández Trujillo

Prof. Titular C de Tiempo Completo

Departamento de Física y Química Teórica

Facultad de Química, UNAM

Tel: 5622 3867

Email: jesusht@unam.mx

Resumen.

Durante el periodo de febrero de 2016 a enero de 2017, se realizaron actividades de investigación con el uso de la supercomputadora Miztli que condujeron a la publicación de 2 artículos y la aceptación de 1 más. Adicionalmente, un alumno de doctorado cuenta con los votos para la realización de su examen de doctorado en el mes de febrero. También, se participó en eventos académicos en los que se presentaron resultados de la investigación realizada. En todos los casos, se incluyeron agradecimientos explícitos a la DGTIC por proporcionar recursos de supercómputo.

Avances de investigación.

Durante este periodo, las actividades se centraron en el estudio de las propiedades de la densidad electrónica en moléculas en estado basal y excitados y sólidos moleculares. Aunque se tienen avances en otros temas, y por cuestiones del espacio disponible para reportarlos, sólo se presentan aquellos que culminaron en una publicación.

Densidad electrónica de moléculas aromáticas tensionadas. Se analizó la distribución electrónica de las siguientes moléculas con anillos aromáticos distorsionados en el estado basal: benceno de Dewar, [n]paraciclofanos (n = 2, ..., 6) y [1.1] y [2.2]paraciclofano. Mediante las propiedades topológicas de la densidad electrónica se encontró que el benceno de Dewar y el [2]paraciclofano, los sistemas con la mayor distorsión anular, forman una familia separada de las demás moléculas. En el caso de las moléculas restantes, la distorsión del anillo aromático provoca una transferencia de carga a los fenilenos asociados. Esta distorsión, la cual disminuye con la longitud de la cadena alifática asociada, conduce una moderada disminución en la aromaticidad. Adicionalmente, se obtuvieron las fuerzas de Ehrenfest, aquellas que actúan sobre la densidad electrónica molecular, con el objeto de cuantificar la tensión anular. Este análisis no arrojó evidencia alguna que indicara alguna repulsión transanular en [1.1] o [2.2]paraciclofano; al contrario, las fuerzas netas son de naturaleza atractiva entre los anillos bencénicos de las moléculas.

Interacciones intermoleculares en aductos cristalinos del tipo areno-perhaloareno. Se estudió el efecto de la sustitución de halógeno en las interacciones intermoleculares y el empaquetamiento cristalino en sistemas areno-perhanloareno. Se caracterizaron las interacciones específicas mediante las propiedades de campos escalares asociados a la densidad electrónica en los puntos críticos intermoleculares definidos en la teoría cuántica de átomos en moléculas. Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis energético que permitió estimar las energías de cohesión mediante las densidades de energía electrónica intermoleculares. Mediante esta investigación, se identificaron seis tipos de contactos intermoleculares que fueron encontrados también en cúmulos moleculares asociados a los sistemas bajo estudio. Una conclusión fue que las propiedades de la densidad electrónica y el análisis energético proporcionan información complementaria para la comprensión de las interacciones intermoleculares este tipo de sistemas.

Transferencia de energía y redistribución de carga en estados excitados. Se concluyó el estudio de la formación de enlace químico en H₂ y LiF, la formación de excímeros de He₂ y las intersecciones cónicas en la rotación interna y la piramidalización del etileno. En todos los casos se analizó tanto el estado basal como estados electrónicos excitados mediante el método de los átomos cuánticos interactuantes para obtener una interpretación novedosa de procesos fotofísicos elementales desde el punto de vista de la densidad electrónica. Adicionalmente, mediante el análisis de las funciones dependientes de las densidades mono- y bielectrónicas, se exploraron mecanismos que involucran estados cercanamente degenerados para cuantificar la transferencia energética y de carga en estos sistemas modelo.

Cálculos realizados.

Dada la diversidad de sistemas estudiados, se realizaron cálculos de diferentes tipos. En el estudio de los paraciclofanos y ante la importancia que significan en este campo los sistemas [1.1] y [2.2]paraciclofano por las posibles interacciones aromático-aromático intramoleculares, fue necesario utilizar métodos altamente correlacionados, en este caso, QCISD/6-31++G(d,p) sin restricciones de simetría. Cabe mencionar que la obtención de frecuencias en estos sistemas a este nivel de teoría para la caracterización de los puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial resulta ser muy demandante desde el punto de vista computacional.

En el caso de las interacciones intermoleculares en estado sólido, se realizaron optimizaciones de las estructuras cristalinas de los sistemas pireno-hexafluorobenceno, pireno-hexaclorobenceno, trifenileno-hexafluorobenceno y trifenileno-hexaclorobenceno mediante el método LAPW con el funcional de la densidad PBEsol y una corrección de dispersión, DFT-D3. Se mantuvieron fijos los parámetros de red en los valores experimentales determinados en nuestro grupo de investigación. Debido al interés en obtener las densidades electrónicas correspondientes a estos compuestos cristalinos, se realizaron cálculos de punto simple, esta vez utilizando bases localizadas para obtener factores de estructura teóricos que permitieron realizar un refinamiento multipolar y, por lo tanto, obtener una densidad electrónica modelo para cada sistema. Adicionalmente, se realizaron cálculos moleculares de punto simple para hexámeros selectos tomados de las estructuras cristalinas, esta vez al nivel de teoría PBE/6-311++G(d,p).

Para el estudio de la transferencia de energía y carga en estados excitados, fue necesario utilizar métodos multiconfiguraciones. En particular, se obtuvieron funciones de la densidad electrónica al nivel MRCI-SD usando como referencia funciones de onda SA-CASSCF y la base orbital d-aug-cc-pVDZ. En todos los casos se utilizaron iguales pesos para los cálculos de promedio de estados, restringiendo la simetría a grupos abelianos. En el caso del estudio de las intersecciones cónicas de etileno, se obtuvieron además algunos estados de Rydberg.

Software utilizado.

Para la realización de los cálculos descritos en la sección anterior se utilizaron los programas de estructura electrónica: Gaussian09, Wien2K, Crystal14, Columbus y Molpro. Adicionalmente, para el análisis de la densidad electrónica y de átomos cuánticos interactiantes, se utilizaron los programas: AIMAll, promolden, XD2006, WinXPRO y Moliso.

Recursos utilizados.

Al 26 de enero de 2016, se utilizaron 453199.11 h del total de 500000 h asignadas.

Colaboradores.

- 1. Los siguientes alumnos tienen cuenta en la supercomputadora Miztli:
 - M. C. Bruno Christian Landeros Rivera.
 - M. C. José de Jesús Jara Cortés.
 - Q. María del Mar Estévez Fregoso.
 - M. C. Oscar Aguilar Cuevas.
 - I. Q. Ulises Torres Herrera.

De estos, los dos primeros son coautores en alguna de las publicaciones reportadas en este informe.

- 2. Los siguientes profesores son coautores en alguna de las publicaciones y no tienen cuenta en Miztli:
 - Dr. Rafael Moreno Esparza, Facultad de Química, UNAM.
 - Dr. Ángel Martín Pendás, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, España.

Publicaciones.

- 1. Theoretical study of intermolecular interactions in crystalline arene-perhaloarene adducts in terms of the electron density. Bruno Landeros-Rivera, Rafael Moreno-Esparza, Jesús Hernández-Trujillo,* *RSC Adv.* <u>6</u>, 77301-77309 (2016).
- 2. Electron density analysis of bent aromatic molecules: intramolecular interactions of small paracyclophanes. J. Hernández Trujillo*. *Theor. Chem. Acc.* 135, art. 198 (2016).
- 3. Chemical bonding in excited states: Energy transfer and charge redistribution from a real space perspective.
 - Jesús Jara-Cortés, José Manuel Guevara-Vela, Ángel Martín Pendás, Jesús Hernández-Trujillo*. *J. Comput. Chem.*, Aceptado, 2017.

Cabe mencionar que el siguiente artículo, en el que aparece la alumna participante en el proyecto, fue reportado como *aceptado* en el informe anterior y su referencia bibliográfica completa es:

Electron delocalization and electron density of small polycyclic aromatic hydrocarbons in singlet excited states. Mar Estévez-Fregoso, Jesús Hernández-Trujillo,* *Phys. Chem. Chem. Phys.* <u>18</u>, 11792-11799 (2016).

Congresos.

- 1. Energetic analysis of polycyclic conjugated hydrocarbos by means of the interacting quantum atoms method.
 - José de Jesús Jara Cortés, Jesús Hernández-Trujillo. Frontiers in Computational Chemistry, Facultad de Química, UNAM, agosto de 2016.
- Theoretical study of high spin energetic stability of extended metal atom chains of the type M3(dipyridyl-amide)4(CN)2; M=Sc, Ti, ..., Zn.
 Ulises Torres Herrera, Jesús Hernández-Trujillo. Frontiers in Computational Chemistry, Facultad de Química, UNAM, agosto de 2016.
- 3. Theoretical study of electron delocalization and electron density of small polycyclic aromatic hydrocarbons in singlet excited states.
 María del Mar Estévez Fregoso, Jesús Hernández-Trujillo. Frontiers in Computational Chemistry, Facultad de Química, UNAM, agosto de 2016.
- 4. Theoretical study of intermolecular interactions in crystalline arene- perhaloarene adducts in terms of the electron density.Bruno Christian Landeros Rivera, Rafael Moreno Esparza, Jesús Hernández-Trujillo. Frontiers in Computational Chemistry, Facultad de Química, UNAM, agosto de 2016.
- 5. Estudio teórico de las interacciones intermoleculares de aductos cristalinos perhaloarenoareno en términos de la densidad electrónica. Bruno Christian Landeros Rivera, Rafael Moreno Esparza, Jesús Hernández-Trujillo. XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Mérida, Yucatán, noviembre de 2016.
- 6. Análisis energético de hidrocarburos conjugados policíclicos mediante el método de átomos cuánticos interactuantes. José de Jesús Jara Cortés, Jesús Hernández-Trujillo. XV Reunión Mexicana de Fisicoquí-

mica Teórica, Mérida, Yucatán, noviembre de 2016.