# CIENCIA BÁSICA Y CULTURA

Boletín de Ciencias Básicas

Año 2024 Número 11 20 de agosto

# Cálculo teórico de la energía de ionización con herramientas de la química computacional

Karla Suemy Campos Vera y Arturo García Flores
(Departamento de Física y Química de la DCB)

La Química Computacional es una disciplina que combina los principios de la Química y de la Informática para simular, estudiar y predecir el comportamiento de diversos sistemas químicos (moléculas, átomos o iones). Surgió como una extensión de la Teoría Cuántica, que permite describir de forma matemática el comportamiento de un sistema químico a nivel subatómico, lo que proporciona una base teórica para entender las interacciones entre las distintas formas de materia.

El desarrollo de la Química Computacional se aceleró con el desarrollo de potentes computadoras, de laboratorios de supercómputo y visualización en paralelo y de algoritmos eficientes. En la actualidad, existen diversas paqueterías o programas diseñados para realizar cálculos de estructura electrónica, que nos permiten predecir las propiedades de un sistema químico o de una reacción química. Entre los más conocidos se encuentran NWChem, Gaussian, GAMESS, MOLPRO, ORCA, y VASP, cada uno con sus propias características y aplicaciones especializadas. Estos programas utilizan modelos matemáticos e iterativos que se derivan de la Teoría del Orbital Molecular, como los Métodos Semiempíricos, el Método de Hartree-Fock y la Teoría de la Perturbación de Møller-Plesset, o de la Teoría del Funcional de la Densidad, para resolver ecuaciones complejas que describen a los sistemas químicos.

La necesidad de la Química Computacional radica en su capacidad para ahorrar tiempo y recursos en la investigación. Por lo general, los experimentos químicos pueden ser costosos y llevar mucho tiempo, además de que algunos pueden ser difíciles de realizar. Por otro lado, sus aplicaciones son diversas y abarcan múltiples campos. En la Química de materiales, por ejemplo, se usan simulaciones para diseñar nuevos materiales con propiedades específicas, como alta resistencia, conductividad eléctrica o propiedades catalíticas. En la Biología, permite modelar interacciones entre proteínas y ligandos, además de ser útil en el diseño de nuevos fármacos.

## Energía de ionización y la Teoría del Funcional de la Densidad

En Química, la energía de ionización es la cantidad de energía necesaria para remover un electrón de un átomo o de una molécula en su estado gaseoso. Este concepto es fundamental para comprender la reactividad y las propiedades químicas de un sistema químico.

$$X(g) \uparrow X^{*}(g) + e^{-}$$

Desde luego, la Química Computacional permite obtener una buena aproximación de esta propiedad. Uno de los métodos que más se usan es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la cual se basa en la idea de que las propiedades de un sistema químico pueden determinarse por su densidad electrónica.

La base de la DFT son los teoremas de Hohenberg y Kohn. El primer teorema establece que la energía total de un sistema electrónico, $E_v[p]$, es un funcional de la densidad electrónica $(\rho(r))$:

$$E_v[p] = T[p] + V_{ee}[p] + \int drp\,(r)v(r)$$

donde $T[p]$ representa la energía cinética; $V_{ee}[p]$, la energía de las interacciones electrón-electrón; y $\int drp\,(r)v(r)$, la energía de las interacciones electrón-núcleo.

El segundo teorema proporciona una forma de obtener la densidad electrónica que minimiza la energía total:

$$E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho]$$

donde $\rho_0$ representa la densidad electrónica del estado fundamental, y cualquier aproximación a esta cantidad, $\rho(r)$ , dará una mayor energía de este estado.

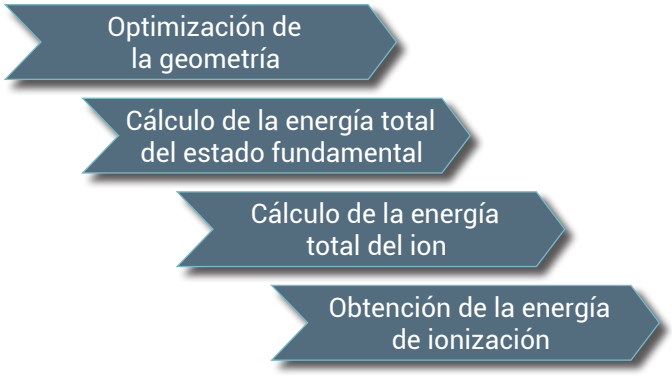
Diseño y formación editorial: L.D.G. Luis Enrique Vite Rangel

## Cálculo de la energía de ionización con GAMESS

**GAMESS** (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) es un software que se usa en Química Computacional para realizar cálculos de estructura electrónica. Este programa permite estudiar una amplia variedad de propiedades de un sistema químico y realizar cálculos complejos, como la optimización de su geometría o la obtención de su energía total. **GAMESS** soporta múltiples métodos de la Teoría Cuántica, incluyendo la Teoría del Funcional de la Densidad.

La versión en línea de **GAMESS** está disponible a través de ChemCompute.org, una plataforma que ofrece acceso gratuito a diversas herramientas de la Química Computacional. Este sitio web permite a estudiantes e investigadores realizar cálculos de estructura electrónica a través de **GAMESS**, sin necesidad de instalar el software de forma local. Los usuarios pueden cargar estructuras moleculares, configurar y ejecutar cálculos, y analizar los resultados desde un navegador (Firefox, Chrome, etcétera). Esta plataforma facilita el acceso a algunas herramientas de la Química Computacional, en particular para aquellos que no tienen acceso a recursos computacionales avanzados.

Para calcular la energía de ionización en **GAMESS** (**https://chemcompute.org/gamess/submit**) se sigue el procedimiento siguiente:




1. Inicia con una conjetura inicial (basada en estimaciones razonables) y la optimización de la estructura (geometría) del sistema químico de estudio en su estado fundamental. Esto significa encontrar la disposición de las partículas que lo conforman (átomos, iones o partículas subatómicas) que minimiza la energía total del sistema.

2. Calcula la energía total del sistema químico en su estado fundamental, una vez que optimizaste su geometría. Esta energía es la energía mínima del sistema con todos sus electrones presentes.

**GAMESS** (en línea) ofrece un editor (**Choose your Molecule**) con el que puedes proponer la estructura de un sistema químico en dos dimensiones (2D); además, cuenta con un buscador (**Search for a molecule**) que, tras introducir el nombre de una molécula, de un átomo o de un ion, te ofrece una aproximación de su geometría. Para trazar la conjetura inicial de un átomo de carbono (C, Z=6), por ejemplo, escribe su nombre en inglés (carbon) en el buscador y da clic en **Search**. Luego **GAMESS** te mostrará su geometría en tres dimensiones (**3D Panel**).

A partir de esta estructura inicial, **GAMESS** calcula la energía total del sistema químico y las fuerzas que actúan sobre cada partícula que lo conforma. Las fuerzas son los gradientes de la energía con respecto a las posiciones de las partículas constituyentes. Basándose en estas fuerzas, **GAMESS** ajusta las posiciones de las partículas constituyentes para reducir la energía del sistema por medio de un algoritmo de optimización. Esta metodología se repite de forma iterativa, de manera que en cada iteración se calculan una nueva energía y nuevas fuerzas para optimizar la geometría, hasta que las fuerzas sobre las partículas constituyentes sean suficientemente pequeñas y la energía total se haya minimizado.

Para que **GAMESS** pueda optimizar la geometría de un átomo de carbono y calcular su energía total en el estado fundamental, a partir de la DFT, en la interfaz gráfica (**Set Parameters for Quantum Mechanical Calculation**) debes marcar o llenar las casillas con los parámetros que se indican en la tabla siguiente:

| Select your package | GAMESS | Add-Ons | None |
|---|---|---|---|
| Name for input file: | Carbono (Opcional) | Basis Set | 6-311G** |
| Coment: | (Opcional) | Molecular Orbital Method | UHF |
| Charge | 0 | DFT Functional | B3LYP |
| Multiplicity | 3 | PCM Solvent | None |
| Type | Geometry Optimization | Computer Cluster | Jetstream2 |

Las casillas Processor Cores, Memory (Advanced) y Time Limit se mantienen con los valores predeterminados.

Aunque en ambos casos es opcional, en la celda **Name for input file** te sugerimos insertar el nombre del sistema químico de estudio: carbono (para este ejemplo), y en la celda **Comment**, el título de la actividad que se realizará:

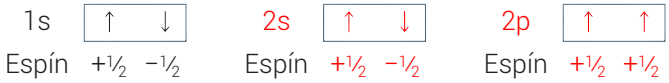
Diseño y formación editorial: L.D.G. Luis Enrique Vite Rangel

optimización y energía total del carbono. Por otro lado, en la celda **Charge** debes colocar la carga del sistema químico, que en este ejemplo es igual a 0, debido a que estás trabajando con un átomo de carbono neutro. En el caso de los iones debes insertar el valor de la carga del ion que corresponde; por ejemplo, para el catión C+ la carga es +1 y para el anión C2- la carga es -2.

En la celda Multiplicity debes insertar el número que corresponde con la multiplicidad del sistema químico. La multiplicidad se refiere al número de posibles orientaciones espaciales del espín total de un sistema; además, es fundamental para entender sus propiedades magnéticas y su reactividad. Se relaciona con el número de electrones desapareados y se expresa como 2S+1, donde S es el espín total (la suma de todos los números cuánticos de espín) del sistema químico.

| Multiplicidad de espín | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Singlete | Doblete | Triplete | Cuartete | Quintete | Sextete | Septete |

En el caso de las moléculas estables con una capa sin electrones desapareados la multiplicidad es igual 1, mientras que para la molécula de oxígeno (O2) es igual a 3; sin embargo, la multiplicidad de un átomo y de sus iones puede variar y para determinarla debemos conocer su configuración electrónica, en particular la parte que corresponde con la **capa externa o de valencia** del átomo, debido a que la suma de los números cuánticos de espín en la capa interna es igual a 0. Para el átomo de carbono se sabe que su configuración electrónica, representada con un diagrama de orbitales atómicos, es:




De acuerdo con lo anterior, el átomo de carbono tiene un espín total **S=1**:

$$S=\left(+\frac{1}{2}\right)+\left(-\frac{1}{2}\right)+\left(+\frac{1}{2}\right)+\left(+\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$$

Por tanto, su multiplicidad es 3 (triplete):

$2S+1=2(1)+1=2+1=3$

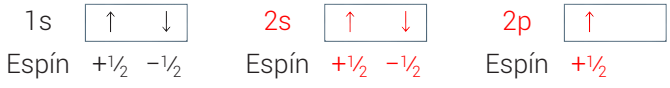
Ya que introdujiste los parámetros en **GAMESS**, ejecuta el programa para optimizar la geometría y obtener la energía total del sistema químico. Para ello, da clic en el botón **Submit Job** y espera a que aparezca una "nueva ventana" con el valor de la energía (**Electronic Energy**). Para el átomo de carbono, la energía total es igual a **-37.83523 a.u.**

3. Remueve un electrón del sistema químico y optimiza la geometría del ion resultante. A continuación, calcula la energía total del ion de acuerdo con los pasos 1 y 2.

Para optimizar la geometría y determinar la energía total del ion del carbono, que en este caso es el catión C+ (ion carbonio), introduce en **GAMESS** los mismos parámetros que usaste con el átomo neutro, aunque los valores de la carga (**Charge**) y de la multiplicidad (**Multiplicity**) serán diferentes: +1 y 2, respectivamente.

| Select your package | GAMESS | Add-Ons | None |
|---|---|---|---|
| Name for input file: | Carbono (Opcional) | Basis Set | 6-311G** |
| Coment: | (Opcional) | Molecular Orbital Method | UHF |
| Charge | +1 | DFT Functional | B3LYP |
| Multiplicity | 2 | PCM Solvent | None |
| Type | Geometry Optimization | Computer Cluster | Jetstream2 |
| Las casillas Processor Cores, Memory (Advanced) y Time Limit se mantienen con los valores predeterminados. | | | |

Lo anterior se debe a que la configuración electrónica del ion carbonio, representada en un diagrama de orbi-tales atómicos, es:




Por tanto, el ion carbonio tiene un espín total **S=1⁄2**:

$$S=\left(+\frac{1}{2}\right)+\left(-\frac{1}{2}\right)+\left(+\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$$

Y su multiplicidad es 2 (doblete): $2S+1=2\left(\frac{1}{2}\right)+1=1+1=2$

Luego de que introduzcas y ejecutes los nuevos parámetros, obtendrás una energía total para el ion carbonio igual a **-37.41474 a.u.**

4. Determina la energía de ionización del sistema químico. La energía de ionización (EI) se obtiene a través de la diferencia entre la energía total del ion (Eion) y la energía total del sistema (Esistema) en su estado fundamental:

$$EI = E_{ion} - E_{sistema}$$

Diseño y formación editorial: L.D.G. Luis Enrique Vite Rangel

Por tanto, la primera energía de ionización del carbono es igual a **0.42049 u.a.**, o bien, **11.35323 eV**:

$$EI = -37.41474u.a. - (-37.83523u.a.) = (-37.41474 + 37.83523)u.a. = 0.42049u.a.$$

$$EI = 0.42049u.a. \times \frac{27eV}{1u.a.} = 11.35323eV$$

Si comparas el valor de la primera energía de ionización del carbono que obtuviste con **GAMESS**, con el dato experimental que reporta el National Institute of Standards and Technology (NIST), que es igual a **11.2602880 eV**, puedes notar que a partir de la Teoría Cuántica es posible obtener una buena aproximación de la energía de ionización de un sistema químico. De hecho, el porcentaje de error en este caso es mínimo, alrededor de 0.82 %.

$$\text{Porcentaje de error} = \frac{\text{Valor estimado} - \text{Valor real}}{\text{Valor real}} \times 100\% = \frac{11.35323eV - 11.2602880eV}{11.2602880eV} \times 100\%$$

$$\text{Porcentaje de error} = \frac{0.092940eV}{11.2602880eV} \times 100\% \approx 0.82\%$$

Esta alta precisión en los cálculos teóricos con herramientas de la Química Computacional demuestra su eficacia y su utilidad para predecir propiedades fundamentales de los sistemas químicos. El pequeño porcentaje de error confirma que los métodos de la Teoría Cuántica que se implementan en programas como **GAMESS** pueden proporcionar resultados confiables, ahorrando tiempo y recursos en comparación con los métodos experimentales tradicionales.

## Ejercicios

1. Traza el diagrama de orbitales atómicos y determina la multiplicidad de los iones de carbono C2+ y C3+.

2. Obtén la segunda y la tercera energía de ionización del átomo de carbono. Para ello, considera las ecuaciones siguientes y los parámetros que usaste en el ejemplo.

$X^{+}(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^{-}$ — Segunda energía de ionización

$X^{2+}(g) \rightarrow X^{3+}(g) + e^{-}$ — Tercera energía de ionización

3. Compara los valores que generaste de la segunda y de la tercera energía de ionización del carbono con los datos experimentales del NIST (https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html).

4. Calcula el porcentaje de error de los datos que obtuviste.

## Referencias


- GARZA OLGUÍN, Jorge, "El impacto del supercómputo en la química cuántica", Revista Digital Universita-ria (en línea), 1 de marzo de 2010, Vol. 11, Núm. 3. Disponible en https://www.revista.unam.mx/vol.11/num3/art29/art29.pdf (consulta: 22 de julio de 2024).

- GORDON, Mark S., "Let's learn about quantum chemistry!", Mark Gordon's Quantum Theory Group (en línea). Disponible en https://www.msg.chem.iastate.edu/tutorials/tutorials.html (consulta: 22 de julio de 2024).

- HOHENBERG, Pierre & KOHN, Walter, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev., 9 de noviembre de 1964, Vol. 136, Núm. 3B. Disponible en https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864 (consulta: 22 de julio de 2024).

- KRAMIDA, A., RALCHENKO, Yu., Reader, J., & NIST ASD Team, "Ground states & ionization energies", NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11) (en línea), diciembre de 2023. Disponible en https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database (consulta: 22 de julio de 2024).

- LEVINE, Ira N., Quantum Chemistry, 7.a edición, Pearson, Estados Unidos de América, 2014.

- VERHOEVEN, J. W., "Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)", Pure & Appl. Chem., 1 de enero de 2009, Vol. 68, Núm. 12. Disponible en https://publications.iupac.org/pac/1996/pdf/6812x2223.pdf (consulta: 22 de julio de 2024).

- ZHAN, Chang-Guo, NICHOLS, Jeffrey A. & DIXON, David A., "Ionization potential, electron affinity, elec-tronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies", J. Phys. Chem. A, 26 de abril de 2003, Vol. 107, Núm. 20. Disponible en https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0225774 (consulta: 22 de julio de 2024).


Diseño y formación editorial: L.D.G. Luis Enrique Vite Rangel