

# LA QUÍMICA COMPUTACIONAL.

## Una herramienta para la Química del siglo XXI.

El vertiginoso desarrollo que experimentó la Química en la segunda mitad del siglo pasado, tuvo entre sus más sólidos aliados lo que actualmente conocemos como Química Computacional, entendida como la rama de la Química en la que se utilizan las herramientas de la Química Cuántica y de la Mecánica Estadística para el estudio de átomos, moléculas y agregados moleculares. La comunidad científica ha reconocido este papel dinamizador de la Química Computacional al conceder el Premio Nobel de Química en el año 1998 a John A. Pople [1] y a Walter Kohn.

Hasta los años sesenta, la Química Cuántica fue casi exclusivamente una herramienta para la interpretación cualitativa de los fenómenos químicos, pero alcanzaría su mayoría de edad en las postrimerías de la década de los ochenta, al ser capaz de proporcionar datos químicos tan o más precisos que los obtenidos por vía experimental, todo ello gracias al desarrollo de nuevas metodologías, de nuevos algoritmos y de un increíble incremento en la capacidad y velocidad de los ordenadores.

Sería poco realista tratar de condensar en un artículo de divulgación todas las posibles aportaciones de esta rama de la química al desarrollo del conocimiento científico, por lo que he optado por una opción menos exhaustiva, que trate de ilustrar el papel que la química computacional juega cuando acompaña al experimento, cuando va por delante del experimento y finalmente cuando suplanta al experimento, y que la ha convertido en una herramienta casi imprescindible en cualquier campo. Sin embargo antes de entrar en el tema específico de las aplicaciones conviene hacer una presentación sucinta, de los fundamentos de esta rama de la Química.

### UN POCO DE HISTORIA

Podemos considerar que la historia comienza en las Navidades de 1925 en una pequeña villa en Suiza, en la que Schrödinger formula su famosa ecuación, que para un sistema con S núcleos y N electrones, se puede escribir como:



Manuel Yáñez

Departamento de Química, C-9.  
Universidad Autónoma de Madrid.  
Cantoblanco. 28049-Madrid.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \nabla_{\nu}^2 - \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda molecular que describe a dicho sistema,  $\mu$  y  $\nu$  ( $i$  y  $j$ ) representan las coordenadas de electrones (núcleos),  $Z_i$  la carga del núcleo  $i$  y  $r_{pq}$  la distancia entre las partículas  $p$  y  $q$ . La expresión entre llaves corresponde al hamiltoniano que no incluye interacciones magnéticas ni correcciones relativistas.

Desgraciadamente, la ecuación (1) sólo se puede resolver exactamente para los sistemas más simples, como el átomo de hidrógeno. Para sistemas complejos, con más de un electrón, es preciso recurrir a sucesivas aproximaciones. La primera de estas simplificaciones surge de considerar que los núcleos tienen una masa mucho mayor que la de los electrones, de modo que podemos suponer los núcleos fijos en el espacio, creando un campo en el que se mueven los electrones. Esta aproximación, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, conduce a una ecuación más sencilla, dado que el término de energía cinética de los núcleos (segundo sumando de la ecuación (1)) desaparece al considerar los núcleos fijos, mientras que el último término de dicha ecuación, que mide la repulsión coulombiana entre los núcleos, se convierte en una constante. La resolución de la correspondiente ecuación electrónica,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right\} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2)$$

nos proporciona la energía electrónica del sistema,  $E_{elec}$ , como un funcional de las coordenadas de los núcleos. Dicho funcional se suele denominar superficie de energía potencial, ya que define el potencial promedio creado por los electrones en el que se moverán los núcleos.

La resolución de la ecuación (2) no es ni mucho menos trivial y requiere de nuevas aproximaciones. El punto de partida de la mayoría de los modelos teóricos para definir  $\Psi_{elec}$  es la aproximación Hartree-Fock (HF), formulada en los años 30, en la que el movimiento de cada electrón está gobernado por el campo promedio creado

por los restantes electrones del sistema, de ahí que dicha aproximación se conozca también como del campo autoconsistente o SCF (Self Consistent Field). Ello supone que cada electrón viene descrito por una función de sus coordenadas y de su espín, que se denomina orbital molecular, y que  $\Psi_{elec}$  viene dada por un determinante construido a partir de dichos orbitales moleculares.

Un paso importante en la aplicabilidad a sistemas complejos de la teoría HF se produjo en 1951 cuando Roothaan particularizó las ecuaciones SCF para el caso en que los orbitales moleculares,  $\psi_i$ , se expresasen como una combinación lineal de funciones matemáticas conocidas,  $\phi_\mu$ , usualmente denominadas *funciones de base*. El nuevo formalismo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) reducía el problema de determinar los orbitales moleculares  $\psi_i$ , al cálculo de los coeficientes  $c_{\mu i}$  en la expansión.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3)$$

Se disponía así de una metodología general y sistemática que, a partir de un conjunto de funciones matemáticas conocidas, era capaz de determinar la forma (aproximada) de la función de onda asociada a cualquier sistema atómico o molecular, independientemente de su complejidad, si bien el esfuerzo computacional a realizar crece rápidamente con el número de partículas.

Con todo, el principal defecto de la aproximación SCF, en cualquiera de sus formulaciones, es que desprecia las interacciones repulsivas instantáneas entre los electrones, es decir, ignora el hecho de que el movimiento de un electrón está correlacionado con el de los demás electrones. La principal consecuencia de tal limitación es que la energía HF difiere sistemáticamente de la energía exacta en una cantidad que se suele denominar energía de correlación. Será precisamente el adecuado tratamiento de la correlación electrónica el que marque la evolución de la Química Cuántica en las dos últimas décadas del siglo XX. Existen diferentes filosofías a la hora de encarar el problema. Una se basa en la utilización del principio variacional que garantiza que la energía calculada es siempre un límite superior de la energía exacta. Usando este principio es posible generar funciones de onda más flexibles que la HF, es decir, funciones que incluyen además de la configuración HF descrita por un sólo determinante, otras configuraciones, normalmente asociadas con la excitación de los electrones del sistema desde orbitales ocupados en el estado fundamental a orbitales vacíos. La formulación más general, rigurosa y sistemática se conoce como Coupled Cluster (CC) [2,3], en la que la expansión de la función de onda se basa en un ansatz exponencial,

$$\Psi_{CC} = \exp(T) \Psi^{(0)} \quad (4)$$

en el que T representa un operador de excitación, es decir, que promueve, uno, dos, tres... electrones de orbitales ocupados a orbitales vacíos, dando lugar a nuevas configuraciones denominadas: monoexcitaciones, biexcitaciones, triexcitaciones... De este modo, un CC con simples y dobles excitaciones tendría la forma:

$$\Psi_{CC} = \exp(T_1 + T_2) \Psi^{(0)} = (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + \frac{1}{6} T_1^3 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \dots) \Psi^{(0)} \quad (5)$$

donde la función de orden cero,  $\Psi^{(0)}$  es normalmente la función HF, y los operadores  $T_1$  y  $T_2$  representan operadores de excitación de uno y dos electrones, respectivamente.

La segunda filosofía utiliza la teoría de perturbaciones, donde el hamiltoniano de perturbación, V, se define[4,5] como la diferencia entre el hamiltoniano exacto, H y el operador de Fock,  $H_0$ .

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (6)$$

En la ec. (6),  $\lambda$  es un parámetro adimensional que permite modular la perturbación desde un sistema no perturbado ( $\lambda = 0$ ), y por tanto descrito por la función HF, hasta la perturbación completa ( $\lambda = 1$ ), que daría cuenta de la correlación electrónica.

Una tercera alternativa es la teoría del funcional de la densidad[6], que determina la energía del sistema no como un funcional de la función de onda sino como un funcional de la densidad electrónica,  $\rho$

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (7)$$

donde T,  $V_{ne}$  y  $V_{ee}$  representan la energía cinética, el potencial de atracción núcleo-electrón y el potencial de repulsión electrón-electrón, respectivamente.

Pero el hecho particularmente relevante es que modelos teóricos basados en la teoría CC o en formulaciones análogas son capaces de alcanzar lo que se conoce como *precisión química*, es decir, permiten calcular magnitudes termodinámicas como entalpías de formación, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, afinidades protónicas o energías de disociación con una precisión de  $\pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>. Es decir, los cálculos teóricos alcanzan una precisión comparable a la de las técnicas experimentales.

La precisión alcanzada por la Química Computacional la convierten en una herramienta cuantitativa, lo que la dota de carácter predictivo. Es el poder predictivo alcanzado por la Química Computacional el que le ha conferido un papel decisivo en el marco de la Química moderna[7], al no depender de factores externos. En efecto, la Química Computacional puede tratar tanto sistemas estables como sistemas de muy baja estabilidad o alta reactividad, es decir, sistemas que escapan a la

observación experimental debido a que su tiempo de vida es demasiado corto en relación con la escala de tiempo de la técnica experimental diseñada para su detección o caracterización.

## LA TEORÍA ACOMPAÑA AL EXPERIMENTO

Uno de los principales objetivos de la química es el análisis de las reacciones químicas. Una perfecta caracterización de la reactividad supone: determinar la entalpía puesta en juego en el proceso y su velocidad, caracterizar los productos y establecer el mecanismo que conduce de reactivos a productos. En definitiva el conocimiento preciso de la topología de la correspondiente superficie de energía potencial, es decir de la superficie que define los cambios energéticos en función de la coordenada o coordenadas de reacción. En el esquema más simple, representado en la Fig. 1, los puntos estacionarios incluyen los mínimos relativos asociados con reactivos y con productos y los puntos silla, que definen el estado de transición que los conecta. Dichos puntos estacionarios vienen caracterizados por gradientes nulos de la energía con respecto a la coordenada de reacción y por diferentes signos de la derivada segunda de la energía con respecto al movimiento de los núcleos, según se trate de mínimos locales, es decir, de estructuras de equilibrio o de estados de transición.

Pero también es importante mencionar que el cálculo de derivadas de la energía respecto a coordenadas de

los núcleos ( $\frac{\partial E}{\partial r_i}$ ) no sólo permite localizar puntos estacionarios de la superficie de energía potencial, sino también las frecuencias armónicas de vibración

( $\frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j}$ ). Las derivadas respecto al campo eléctrico dan

el momento dipolar ( $\frac{\partial E}{\partial F_e}$ ), la polarizabilidad ( $\frac{\partial^2 E}{\partial F_e \partial F_e}$ )

y la hiperpolarizabilidad ( $\frac{\partial^3 E}{\partial F_e \partial F_e \partial F_e}$ ). Las derivadas respecto al campo magnético proporcionan momentos

magnéticos ( $\frac{\partial E}{\partial B_e}$ ) y susceptibilidades magnéticas

( $\frac{\partial^2 E}{\partial B_e \partial B_e}$ ), mientras que las derivadas respecto al campo y al momento magnético ( $\frac{\partial^2 E}{\partial B_e \partial m_e}$ ), permiten calcular desplazamientos químicos en RMN.

En la actualidad diferentes técnicas experimentales permiten medir con precisión la entalpía de una reacción, en particular cuando ésta ocurre en fase gas. Sin embargo, no se puede decir lo mismo en lo que respecta a la superficie de energía potencial. Son escasísimos los casos en los que se ha podido medir, por vía experimental, la energía asociada al estado de transición

que conecta reactivos y productos, y mucho más escasos son los casos en los que se ha podido caracterizar su estructura. Pero ni siquiera la caracterización estructural de los productos es una tarea siempre fácil o posible desde el punto de vista experimental. La química iónica en fase gas ofrece multitud de ejemplos. Dentro de las estructuras que más intrigaron a los químicos con el advenimiento de diferentes técnicas de espectrometría de masas, ha sido la estructura de cationes moleculares formados por protonación. Uno de los ejemplos más paradigmáticos es la forma protonada del acetileno, HC≡CH, que puede tener dos posibles estructuras, una clásica (1<sup>+</sup>) y otra no-clásica (2<sup>+</sup>) (véase esquema 1), en la que el protón forma un puente entre los dos carbonos insaturados. Los cálculos más precisos[8-12] indicaron que, sorprendentemente, la forma no-clásica es (18.1 kJ mol<sup>-1</sup>) más estable que la forma clásica, en perfecto acuerdo con estudios de espectroscopía infrarroja[13]. Las estructuras de las formas protonadas del etileno[14], propano[15], isobutano[16], han sido caracterizadas exclusivamente por medios teóricos.

Existen otros ejemplos interesantes que "violan" la intuición química. Consideremos los tetrámeros del grupo 15 del sistema periódico, X<sub>4</sub> (X = P, As, Sb, Bi).

Todos estos sistemas poseen estructura tetraédrica y la intuición química sugiere que la protonación debería

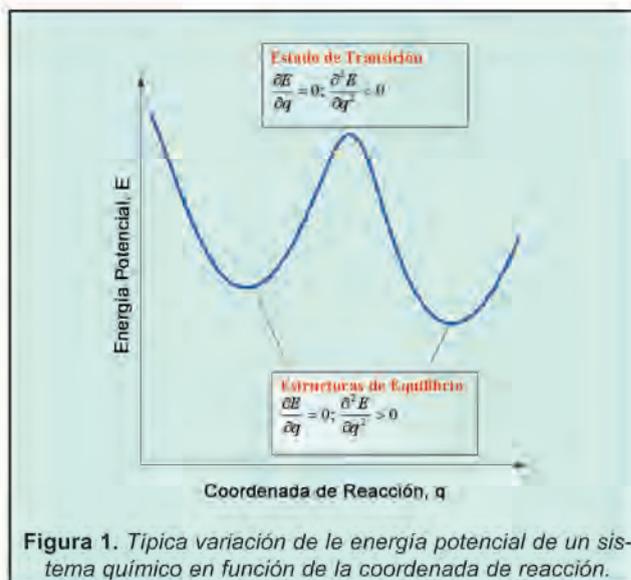
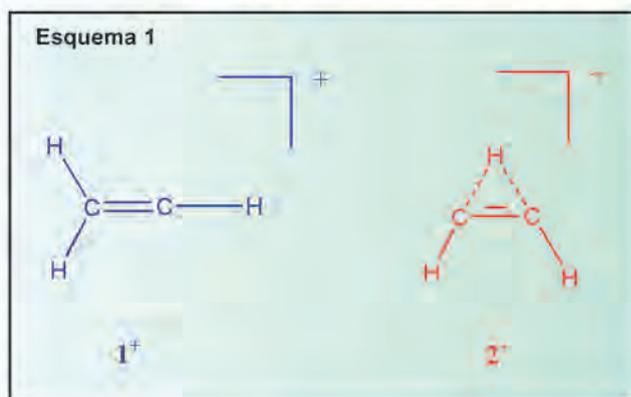


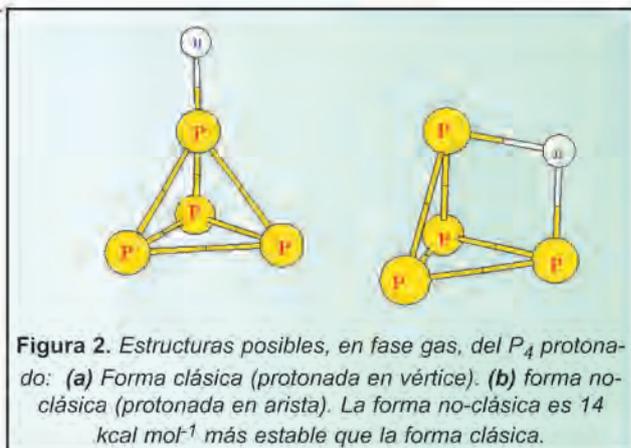
Figura 1. Típica variación de la energía potencial de un sistema químico en función de la coordenada de reacción.

Existen otros ejemplos interesantes que "violan" la intuición química. Consideremos los tetrámeros del grupo 15 del sistema periódico, X<sub>4</sub> (X = P, As, Sb, Bi). Todos estos sistemas poseen estructura tetraédrica y la intuición química sugiere que la protonación debería

Existen otros ejemplos interesantes que "violan" la intuición química. Consideremos los tetrámeros del grupo 15 del sistema periódico, X<sub>4</sub> (X = P, As, Sb, Bi).

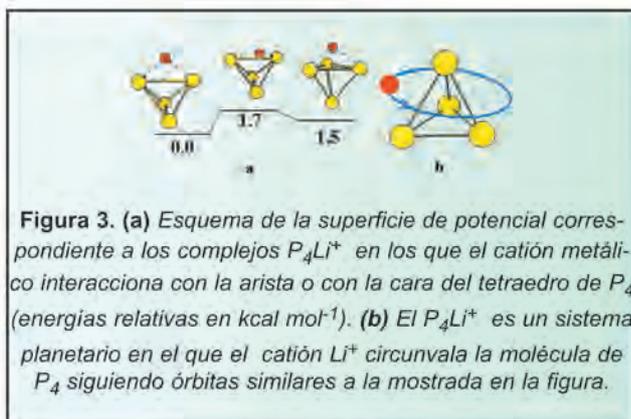
Todos estos sistemas poseen estructura tetraédrica y la intuición química sugiere que la protonación debería





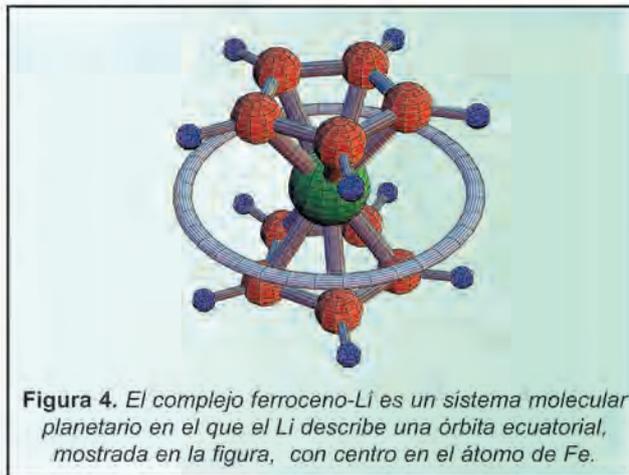
producirse sobre los pares solitarios del P, As, Sb o Bi, para dar la correspondiente especie protonada en el vértice y que se muestra en la Fig. 2a. Sin embargo un estudio teórico-experimental sobre el  $P_4$ , reveló[17] que la afinidad teórica calculada para esta especie es mucho menor que la medida experimentalmente por medio de técnicas de Resonancia Ciclotrónica de Iones con Transformada de Fourier (FTICR). Al explorar teóricamente la superficie de potencial del  $P_4H^+$  se encontró,[17] no sólo que la forma protonada en la arista (véase Fig. 2b) era mucho más estable que la forma "clásica" protonada en el vértice, sino que la afinidad protónica calculada coincidía con el valor experimental. Estábamos ante otro caso de estructura no-clásica, de las que la química iónica en fase gas ofrece multitud de otros ejemplos.

Pero como apuntábamos antes, también es crucial determinar con precisión la estructura y energía de los estados de transición. Una vez más el  $P_4$  proporciona un interesante ejemplo. Cuando el ácido de referencia es un catión  $Li^+$ , la interacción con el  $P_4$  es más débil y de naturaleza esencialmente electrostática. Curiosamente, y tal como ocurría en la protonación, la estructura más estable corresponde al complejo sobre la arista, pero en este caso, muy próximo en energía, se encuentra otro mínimo en el que el  $Li^+$  se sitúa sobre una cara del tetraedro. Lo interesante es que la barrera entre estos dos mínimos, tal y como ilustra la Fig. 3a es muy pequeña de modo que a temperaturas del orden de los 400 o 500 K, el ión  $Li^+$  se desplazaría libremente de un mínimo al otro, describiendo una órbita que pasa



sucesivamente sobre una arista, una cara, una nueva arista y así sucesivamente (véase Fig. 3b), dando lugar a lo que se ha denominado[18] un sistema molecular planetario.

Este no es el único ejemplo de sistema planetario detectado mediante técnicas teóricas. Otros, en los que una molécula de HF orbita en torno a una de metano o en torno a un ión amonio fueron descritos por Morton et al.[19] y recientemente, J. Ugalde y colaboradores[20] describieron otro interesante sistema planetario en el que el  $Li^+$  orbita en torno al átomo de Fe del ferroceno (véase Fig. 4).



Pero sin duda donde la descripción de un estado de transición tiene más relevancia es en procesos de catálisis homogénea. A la pregunta ¿cómo actúa un catalizador a la hora de reducir la energía de activación de un proceso? sólo es posible responder mediante la utilización de cálculos teóricos de alto nivel. En este sentido la Química Computacional ha aportado resultados realmente sorprendentes, como el papel de catalizador que en determinados procesos puede jugar una simple molécula de agua.

Uno de los ejemplos más interesantes es el del catión radical del metanol. Cuando el metanol se ioniza, son posibles en principio dos estructuras:  $CH_3OH^+$  (1) y el catión distónico  $\cdot CH_2OH_2^+$  (2). Cálculos de alto nivel predicen[21] que ambas estructuras son estables y que están separadas por una barrera suficientemente alta ( $108 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) como para que ambas puedan ser observadas experimentalmente. Tal predicción fue ratificada experimentalmente, pero se observó que trazas de agua hacían que la interconversión entre ambas estructuras fuese muy rápida. Los cálculos teóricos predicen[21], de hecho, que la asociación del catión 1 con una molécula de agua reduce la barrera en nada menos que un 45% (véase Fig. 5). En el proceso, una vez formado el complejo de solvatación  $1-H_2O$  la barrera para dar el intermedio 1a es de tan sólo  $53.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A su vez este intermedio evoluciona a través de otra barrera muy baja, para dar la forma solvatada del catión distónico 2. Como puede observarse pues en la Fig. 5, la molécula de agua actúa como un "carrier" que

sino también sobre la cinética del proceso de plegamiento. La tercera generación, actualmente en desarrollo, desciende a una descripción a nivel atómico, donde las interacciones específicas entre diferentes grupos funcionales de la proteína y de estos con el solvente se tienen en cuenta de un modo explícito, con aplicación de técnicas de dinámica molecular[42,43]. Aunque tales modelos son sin duda más costosos que los de primera y segunda generación, ya han sido aplicados con éxito al estudio del plegamiento de pequeñas proteínas.

## LA TEORÍA SUPLANTA AL EXPERIMENTO

Quizás el lector encuentre excesivo el vocablo suplantat y piense que sería más adecuado el vocablo sustituir. Sin embargo quiero con ello subrayar el papel que la química teórica ha tenido y tiene en el desarrollo de nuestro conocimiento de la química que se produce en medios con condiciones extremas de presión y temperatura como las que se dan en muchas regiones de nuestro Universo y en particular en determinadas regiones del espacio interestelar. Las condiciones, sobre todo de baja presión, es decir, de un número muy pequeño de partículas por cc, que se dan en esos medios son imposibles de reproducir en el laboratorio y sólo los cálculos químico-cuánticos, que corresponden, estricto senso, al sistema completamente aislado pueden proporcionar información fiable sobre la estabilidad de las especies y los posibles mecanismos que conducen a su formación en tales condiciones. No es de extrañar pues, que una cantidad significativa de la información de la que disponemos actualmente en este contexto sea de origen estrictamente teórico. La mayo-

ría de los estudios tratan de responder precisamente a ese tipo de preguntas, ¿cuál es el mecanismo mediante el cual se producen, por ejemplo, moléculas de  $C_2S$  en el medio interestelar?

Parece en la actualidad bien establecido que la mayoría de las especies neutras se producen en fenómenos de recombinación disociativa a partir de un ión precursor, en este caso particular:  $HC_2S^+ + e^- \rightarrow C_2S + H$ .

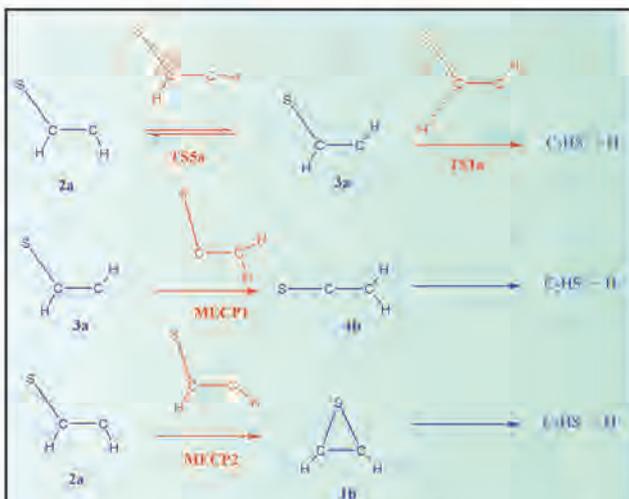
La cuestión inmediata es cómo se genera el precursor. Un mecanismo plausible sería la colisión entre cationes  $S^+$  y moléculas de acetileno (véase Fig. 8). El proceso es aparentemente simple, pero la realidad es más compleja si se tiene en cuenta que la reacción no tiene por qué producirse exclusivamente en la superficie de multiplicidad cuartete, toda vez que existe una superficie doblete que se cruza con ella. El estudio teórico llevado a cabo por Largo et al. [44,45] ilustra que efectivamente ambas superficies se cruzan en dos puntos (MECP1 y MECP2), lo que hace que sea posible entrar por la superficie cuartete y salir por la doblete. Un estudio teórico de la cinética de ambos procesos indica que a altas energías de colisión la reacción se produce sin abandonar la superficie cuartete, pero a bajas energías de colisión, precisamente las esperables en determinadas regiones del espacio interestelar, predominan los procesos prohibidos por espín, con lo que los productos se generan en la superficie doblete, aunque el canal de entrada se encuentre en la superficie cuartete.

## Y MÁS...

Quedan fuera de esta breve recopilación todo un conjunto de mundos apasionantes, como el del estado sólido y la caracterización de las interacciones de átomos y moléculas con superficies, que está contribuyendo a un mejor conocimiento de la catálisis heterogénea, a través de una aproximación al fenómeno a nivel atómico, o como el de los estados excitados y todos los fenómenos asociados a la espectroscopía y la fotoquímica, entre los que tiene una relevancia especial la femtoquímica, y los procesos reactivos controlados por láser. No menos apasionante es la modelización de nuevos materiales, desde nanotubos, hasta superconductores, materiales termoeléctricos, piezoeléctricos, ópticos o magnéticos. En todos estos campos la química computacional está jugando un papel decisivo.

## LA QUÍMICA COMPUTACIONAL EN ESPAÑA

No puedo terminar este artículo sin aludir, con justicia, al extraordinario potencial que la Química Teórica y Computacional tiene en nuestro país. Este potencial y el espíritu emprendedor que anima a los diferentes grupos de investigación dispersos por toda nuestra geografía se refleja en la existencia de un Programa Interuniversitario de Doctorado en Química Teórica y Computacional que aglutina, en pie de igualdad, a 18 Universidades, y que está siendo la inspiración para iniciativas análogas en otros países de Europa y de



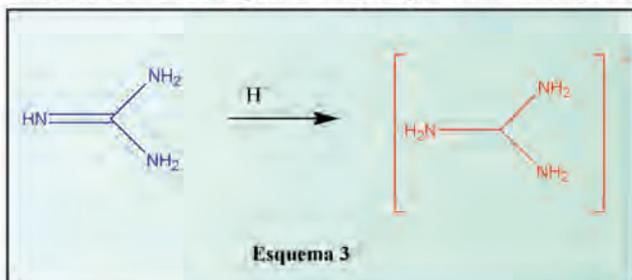
**Figura 8.** La reacción entre  $S^+$  en su estado fundamental cuartete y el acetileno es fundamental en la química interestelar del azufre. Cálculos recientes demuestran que los procesos pueden ocurrir sobre la hipersuperficie cuartete, pasando de **2a** a **3a**, que se disociaría para dar el producto  $C_2HS^+$ , o en sendos procesos prohibidos por espín, en los que los cuartetes **3a** y **2a**, a través de las estructuras MECP1 y MECP2, producen los dobletes **4b** y **1b**, respectivamente, que dan el mismo producto. Los procesos prohibidos por espín son mucho más favorables a bajas energías de colisión.

sintetizados en fase gas.

La existencia del ácido fluorofórmico, FCOOH, como especie estable sería predicha en 1985 por Havlas y colaboradores[30]. Nueve años después Wiedmann y colaboradores[31] publicarían la evidencia experimental de su existencia.

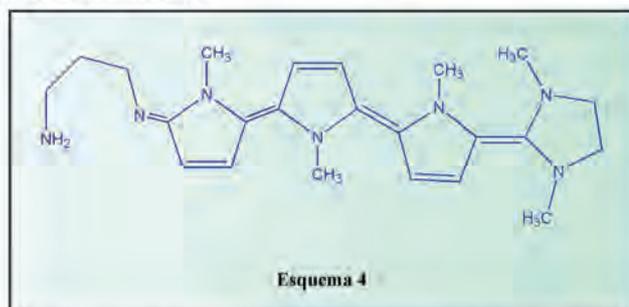
Otros muchos ejemplos podrían ponerse de compuestos elusivos de azufre, nitrógeno, fósforo, etc., pero como última ilustración presentaré el de una amplia familia de gran trascendencia en múltiples campos, desde la síntesis a la astroquímica: los cumulenos. El primer ejemplo interesante es el del sistema con cuatro átomos de carbono, HCCCCH, caracterizado teóricamente por Dykstra et al. [32] en 1979 y generado e identificado sin ambigüedad en 1993 por Goldberg et al. [33]. La caracterización de sistemas cumulénicos con diferentes heteroátomos, tales como,  $RN=C=C=O$ ,  $RN=C=C=S$ ,  $RN=C=C=C=O$ , llevada a cabo por R. Flammang y colaboradores[34-36], en un esfuerzo conjunto teórico-experimental ha permitido un amplio conocimiento de estos curiosos sistemas, que parecen jugar un papel importante en la química interestelar.

Otro campo importante en el que la Química Computacional va por delante del experimento es el de la modelización molecular. Hoy en día resulta habitual, antes de embarcarse en la aventura que supone la síntesis de un nuevo compuesto con propiedades específicas, hacer un cálculo teórico sobre su estructura y propiedades, para estimar a priori si es previsible que el compuesto exhiba las propiedades deseadas. Modelizar es sin duda mucho más económico que sintetizar y esta filosofía se aplica hoy en día de un modo rutinario, por ejemplo, en la industria farmacéutica. Pero para ilustrar este aspecto voy a recurrir a uno de los objetivos que los químicos en fase gas persiguen desde hace varias décadas, la posibilidad de formar un par iónico en fase gas en un proceso espontáneo. La idea radica en enfrentar un ácido AH con una base B, para que de un modo espontáneo se produzca la transferencia de un protón del ácido a la base, y se forme un par iónico  $A \cdots BH^+$ , con suficiente energía interna para que se separen en los dos iones constituyentes. Condición necesaria para que ello ocurra es que la basicidad de B sea igual o mayor que la acidez de AH.

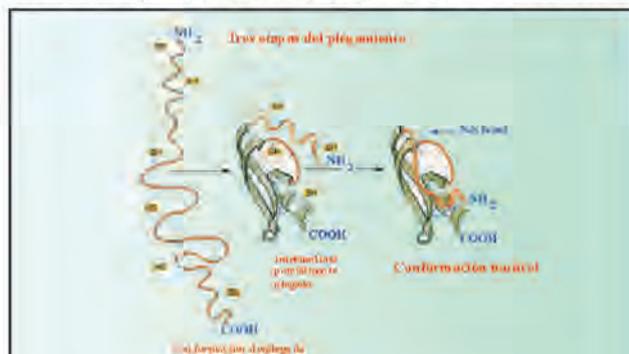


Es decir, precisamos enfrentar superácidos con superbases. Con todo, hoy en día la diferencia entre la basicidad de las bases más fuertes, denominadas *esponjas protónicas*, y de los ácidos más fuertes es todavía del orden de los 100 kJ mol<sup>-1</sup>, lo que motivó una carrera

vertiginosa en el diseño de superbases y superácidos. En el diseño de las primeras merece ser destacado lo que se ha denominado *efecto dominó*. El objetivo es propiciar la estabilización de la forma protonada por resonancia. Esta idea surge del hecho de que moléculas como la guanidina (véase **esquema 3**) tienen una basicidad muy elevada[37] debido a que el ión guanidinio está fuertemente estabilizado, porque la formación de un nuevo enlace N-H en la forma protonada, incrementa de un modo significativo la resonancia en el sistema. Maksic y colaboradores[38] encuentran que la basicidad de las poli-2,5-dihidropirroliminas (véase **esquema 4**), en un mecanismo análogo, se incrementa sistemáticamente a medida que aumenta el número de anillos pirrólicos, que contribuyen a un aumento significativo de la deslocalización de carga en un típico efecto de resonancia. El resultado relevante, es que estas moléculas poseen una basicidad próxima a la acidez de los superácidos. La comunidad científica confía en que la síntesis de estos compuestos permita ratificar esta predicción teórica.



Un capítulo especialmente interesante dentro de la modelización molecular se enmarca en el mundo de la bioinformática, y de un modo más específico en la caracterización de sistemas enzimáticos y de proteínas. De hecho los avances más espectaculares en el problema del plegamiento de proteínas (véase **Fig. 7**) vino de la mano de modelos teóricos basados, en una primera generación, en la modelización de los fenómenos de difusión y nucleación[39]. Una segunda generación utiliza modelos basados en la forma global de la superficie de energía libre[40,41], lo que permite no sólo conseguir información valiosa sobre la estructura,



**Figura 7.** El conocimiento sobre el mecanismo del plegamiento de las proteínas ha aumentado en la última década fruto de la versatilidad de los modelos teóricos diseñados para su estudio. En la figura se muestran las etapas esenciales de este mecanismo.

22. Gauld, J. W.; Radom, L. Effects of Neutral Bases on the Isomerization of Conventional Radical Cations  $\text{CH}_3\text{X}^+$  to Their Distonic Isomers  $^-\text{CH}_2\text{X}^+\text{H}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ): Proton-Transport Catalysis and Other Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9831.
23. Pople, J. A.; Raghavachari, K.; Frisch, M. J.; Binkley, J. S.; Schleyer, P. V. R. Comprehensive theoretical study of isomers and rearrangement barriers of even-electron polyatomic molecules  $\text{H}_m\text{ABH}_n$  ( $\text{A}, \text{B} = \text{carbon}, \text{nitrogen}, \text{oxygen}, \text{and fluorine}$ ). *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6389.
24. Schröder, D.; Schalley, C. A.; Goldberg, N.; Hrusak, J.; Schwarz, H. Gas-Phase Experiments Aimed at Probing the Existence of the Elusive Water Oxide Molecule. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1235.
25. González, A. I.; Mò, O.; Yáñez, M. Exploring the potential energy surfaces of the reactions of  $\text{O}^+(^4\text{S})$  and  $\text{O}^+(^2\text{D})$  with ammonia. *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, 179, 77.
26. Brønstrup, M.; Schroeder, D.; Kretschmar, I.; Schalley, C. A.; Schwarz, H. Mass-spectrometric experiments together with electronic structure calculations support the existence of the elusive ammonia oxide molecule and its radical cation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1529.
27. Boldyrev, A. I.; Simons, J. Ab initio study of the silicon oxide ( $\text{Si}_2\text{O}$  and  $\text{Si}_3\text{O}$ ) molecules. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5875.
28. Iraqi, M.; Goldberg, N.; Schwarz, H. Neutralization-Reionization Mass Spectrometry Experiments Confirm the Predicted Existence of Cyclic  $\text{Si}_2\text{O}$  and  $\text{Si}_2\text{N}$  Cluster Molecules. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11371.
29. Goldberg, N.; Iraqi, M.; Schwarz, H.; Boldyrev, A.; Simons, J. A combined experimental and theoretical study of the neutral, cationic, and anionic  $\text{Si}_3\text{N}$  cluster molecule. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2880.
30. Havlas, Z.; Kovar, T.; Zahradnik, R. Does Fluoroformic acid exist? *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7243.
31. Wiedmann, F. A.; Wesdemiotis, C. Experimental Evidence for the Existence of Fluoroformic Acid and Its Ionized and Protonated Forms in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2481.
32. Dykstra, C. E.; Parsons, C. A.; Oates, C. L. Structures and energies of cumulene carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1962.
33. Goldberg, N.; Sülzle, D.; Schwarz, H. The gas-phase generation and characterization of butatrienylidene  $\text{H}_2\text{CCCC}$  by neutralization-reionization mass spectrometry. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 593.
34. Flammang, R.; Laurent, S.; Flammang-Barbieux, M.; Wentrup, C. Formation and identification of ionized and neutral cumulenes,  $\text{RN}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{NH}$ , by tandem mass spectrometry. *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 1161.
35. Flammang, R.; Landu, D.; Laurent, S.; Barbieux-Flammang, M.; Kappe, C. O.; Wong, M. W.; Wentrup, C. Iminoethenethiones,  $\text{RN}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ : Characterization by Neutralization-Reionization Mass Spectrometry and G2(MP2) Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2005.
36. Flammang, R.; Van Haverbeke, Y.; Wong, M. W.; Wentrup, C. Polycarbon sulfides  $\text{C}_n\text{S}$  ( $n=2-6$ ) and corresponding hydrides  $\text{HC}_n\text{S}^-$ : Neutralization-reionization mass spectrometry and ab initio molecular orbital study. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, 9, 203.
37. Amekraz, B.; Tortajada, J.; Morizur, J. P.; González, A. I.; Mò, O.; Yáñez, M.; Leito, I.; Maria, P. C.; Gal, J. F. Experimental and theoretical study of the basicity of guanidine. The performance of DFT calculations vs. high level ab initio approaches. *New J. Chem.* **1996**, 20, 1011.
38. Maksic, Z. B.; Glasovac, Z.; Despotovic, I. Predicted High Proton Affinity of Poly-2,5-dihydropyrrolimines- the Aromatic Domino Effect. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 15, 499.
39. Karplus, M.; Weaver, D. L. Protein-folding dynamics - the diffusion-collision model and experimental data. *Prot. Sci.* **1994**, 3, 650.
40. Lazaridis, T.; Karplus, M. New view of protein folding reconciled with the old through multiple unfolding simulations. *Science* **1997**, 278, 1928.
41. Dill, K. A.; Chan, H. S. From Levinthal to pathways to funnels. *Nat. Struct. Biol.* **1997**, 4, 10.
42. Wang, L.; Duan, Y.; Shortle, R.; Imperiali, B.; Kollman, P. A. Study of the stability and unfolding mechanism of BBA1 by molecular dynamics simulations at different temperatures. *Prot. Sci.* **1999**, 8, 1292.
43. Daura, X.; Jaun, B.; Seebach, D.; van Gunsteren, W. F.; Mark, A. E. Reversible peptide folding in solution by molecular dynamics simulation. *J. Mol. Biol.* **1998**, 280, 925.
44. Barrientos, C.; Redondo, P.; Largo, A. Theoretical study of the reaction of  $\text{S}^+$  with acetylene. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 168.
45. Aschi, M.; Largo, A. Computational study of the thermal reaction rate between  $\text{S}^+(^4\text{S})$  and acetylene. *Chem. Phys.* **2001**, 265, 251.
46. Carbó-Dorca, R.; Besalú, E. Fundamental quantum QSAR(Q2SAR) equation: Extensions, non-linear terms and generalizations within extended Hilbert-Sobolev spaces. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, 88, 167.
47. Torrent-Sucarrat, M.; Solá, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. Initial convergence of the perturbation series expansion for vibrational non-linear optical properties. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 5363.
48. Domínguez-Ariza, D.; Sousa, C.; Illas, F. A quantum chemical model for electric field induced electron transfer at metal electrodes. Application to halide oxidation on Cu(100). *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12483.
49. Braga, D.; D'Oría, E.; Grepioni, F.; Mota, F.; Novoa, J. J.; Rovira, C. O-HO interactions involving doubly-charged anions: Charge compression in Carbonate-bicarbonate crystals. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1163.
50. García-Viloca, M.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M. A QM/MM study of the racemization of vinylglycolate catalyzed by mandelate racemase enzyme. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 709.

América Latina. Un colectivo todavía más amplio, y que constituye una red de excelencia en este campo, ha puesto en marcha un foro científico que bajo las siglas ESPA (Electronic Structure. Principles and Applications) celebrará su tercera edición en Valladolid en el año 2004, después de las dos exitosas experiencias de los ESPA-2000 y ESPA-2002 celebrados en San Sebastián-Donostia y en Sevilla, respectivamente. Este foro internacional que reúne a científicos de diferentes áreas atiende a ese carácter necesariamente multidisciplinar de la ciencia moderna, y en la que la Química Computacional es un referente ineludible y permanente. No pretendo hacer una relación de los diferentes grupos activos en nuestro país, pero sí que creo que es relevante citar aquellas Universidades o Centros del CSIC donde se ubican, haciendo referencia a su productividad más reciente. La selección de artículos es absolutamente subjetiva hecha exclusivamente entre las publicaciones de los años 2001-2 y sólo es una mínima muestra del potencial antes mencionado. Tiene la virtud de proporcionar una idea de los diferentes campos de actividad, a través de los títulos seleccionados.

Dicho potencial es particularmente notable en Cataluña y en el Levante, con potentes grupos en Girona[46,47], Barcelona[48,49], Autónoma de Barcelona[50-52], CSIC de Cataluña[53], Tarragona[54-56], Castellón[57,58], Valencia[59-63], las Islas Baleares[64] y Murcia[65]. En el norte, destacan varios grupos en la Universidad del País Vasco[66,67], Cantabria[68], Oviedo[69,70] y Santiago de Compostela[71,72]. A estos hay que unir los de las Universidades de Valladolid[73,74], Salamanca[75,76], CSIC de Madrid[77], Autónoma de Madrid[78-80] y Complutense[81,82]. En Andalucía hay dos importantes focos, uno centrado en Sevilla[83,84], con varios grupos y otro en Granada[85], mientras que otros están empezando a aflorar en Málaga[86]. La universidad de Extremadura[87] también puede preciarse de un sólido grupo en Química Teórica y Computacional. Pido de antemano disculpas a grupos que directa o indirectamente no aparezcan reflejados en esta escolma, sé que sabrán entender la imposibilidad de ser exhaustivo y sólo puedo alegar en mi defensa que son todos los que están, pero sin duda no están todos los que son.

## BIBLIOGRAFIA

1. Pople, J. A. Quantum chemical models. *Nobel Lecture* **1999**, 194.
2. Cizek, J. Correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wave function components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J. Chem. Phys.* **1966**,45, 4256.
3. Bartlett, R. J., Coupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments. In *Modern Electronic Structure Theory. Part II*; Yarkony, D. R., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; pp 1047.
4. Binkley, J. S.; Pople, J. A. Moller-Plesset theory for atomic ground state energies. *Int. J. Quantum Chem.* **1975**,9, 229.
5. Krishnan, R.; Pople, J. A. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**,14, 91.
6. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**,136, 864.
7. Alcamí, M.; Mó, O.; Yáñez, M. Computational Chemistry. A useful (some times mandatory) tool in mass spectrometry studies. *Mass Spectrom. Rev.* **2001**,20, 195.
8. Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D. Ab initio study on the thermochemistry of vinyl radical and cation. *Chem. Phys. Lett.* **1998**,286, 51.
9. Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. The decarboxylation and the dehydration reactions of monomeric formic acid. *J. Chem. Phys.* **1992**,96, 1158.
10. Gold, V.; Hawes, B. W. V. The Ionisation of Triarylcarbinols in Strong Acids and the Definition of a New Acidity Function. *J. Chem. Soc.* **1951**, 2102.
11. Goldberg, N.; Holthausen, M. C.; Hrusak, J.; Koch, W.; Schwarz, H. Mass-spectrometric and GAUSSIAN-2 studies of the diazene (HNNH) and isodiazene (H2NN) molecules and their radical cations, 1993; Vol. 126, pp 2753.
12. Goldberg, N.; Hrusak, J.; Iraql, M.; Schwarz, H. Gas-phase Generation and Characterization of  $\text{SiNH}_2^+$  and  $\text{SiNH}_2$ : A Combined Neutralization-Reionization Mass Spectrometry and ab Initio Molecular Orbital Study. *J. Phys. Chem.* **1993**,97, 10687.
13. Crofton, M. W.; Jagod, M. F.; Rehfuss, B. D.; Oka, T. Infrared spectroscopy of carbo-ions. V. Classical vs. nonclassical structure of protonated acetylene  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . *J. Chem. Phys.* **1989**,91, 5139.
14. Klopper, W.; Kutzelnigg, W. MP2-R12 calculations on the relative stability of carbocations. *J. Phys. Chem.* **1990**,94, 5625.
15. Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Ramirez-Solis, A.; Hernandez-Lamonedada, R. Potential Energy Surface of the  $\text{C}_3\text{H}_9^+$  Cations. Protonated Propane. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,120, 3213.
16. Collins, S. J.; O'Malley, P. J. Density functional studies of the carbonium ions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**,92, 4347.
17. Abboud, J. L. M.; Herreros, M.; Notario, R.; Esseffar, M.; Mó, O.; Yáñez, M. A New Bond from an Old Molecule: Formation, Stability, and Structure of  $\text{P}_4\text{H}^+$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,118, 1126.
18. Abboud, J. L. M.; Alkorta, I.; Davalos, J. Z.; Gal, J. F.; Herreros, M.; Maria, P. C.; Mó, O.; Molina, M. T.; Notario, R.; Yáñez, M. The  $\text{P}_4\cdots\text{Li}^+$  Ion in the Gas Phase: A Planetary System. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122, 4451.
19. Midland, M. M.; Morton, T. H. Is Protonated Ammonium Fluoride an Ion-Neutral Complex in the Gas Phase? *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,115, 9596.
20. Irigoras, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Ugalde, J. M. The ferrocenelithium cation complex in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**,123, 5040.
21. Gaud, J. W.; Audier, H.; Fossey, J.; Radom, L. Water-Catalyzed Interconversion of Conventional and Distonic Radical Cations: Methanol and Methyleneoxonium Radical Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,118, 6299.

## BIBLIOGRAFIA

81. Aoiz, F. J.; Bañares, L.; Castillo, J. F.; Sokolovski, D. Energy evolution of forward scattering in the  $H+D_2PHD(v'=3, j'=0) +D$  reaction. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 2546.
82. Chang, B. Y.; Solá, I. R.; Santamaría, J. High vibrational excitation and bond breaking by generalized Raman ladder climbing. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 373.
83. San Miguel, M. A.; Calzado, C., J.; Fernández-Sanz, J. Modeling alkali metal atoms deposition on  $TiO_2$  (110) surface from first principles calculations. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1794.
84. Merklng, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez-Marcos, E. Exploring the capabilities of X-Ray absorption spectroscopy for determining the structure of electrolyte solutions: computed spectra for  $Cr^{3+}$  and  $Rh^{3+}$  in water based on molecular dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10911.
85. Dobado, J. A.; Molina, J. The three-center-four-electron (3c-4e) bond nature revisited. An atoms-in-molecules theory (AIM) and ELF study. *Theoret. Chem. Acc.* **2001**, 105, 365.
86. Arenas, J. F.; López-Tocón, I.; Otero, J. C.; Soto, J. Carbene formation in its lower singlet state from photoexcited 3H-diazomethane. A combined CASPT2 and ab initio direct dynamics trajectory study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1728.
87. Martín, M. E.; Sánchez-Mendoza, M. L.; Aguilar, M. A.; Olivares del Valle, F. J. A theoretical study of liquid alcohols using the average solvent electrostatic potentials obtained from molecular dynamics simulations: Methanol, ethanol and propanol. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1613.

51. Rodríguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Tortajada, J. Gas-phase reactivity of Ni<sup>+</sup> with glycine. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5340.
52. Aullón, G.; Lledós, A.; Alvarez, S. Hexakis(silyl)palladium(VI) or Palladium(II) with η<sup>2</sup>-Disilane Ligands? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1956.
53. Gómez, I.; Olivella, S.; Reguero, M.; Riera, A.; Solé, A. Thermal and photochemical rearrangement of Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one to the ketonic tautomer of Phenol. Computational evidence for the formation of a diradical rather than a zwitterionic intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15375.
54. López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. Electronic properties of polyoxometalates: electron and proton affinity of mixed-daddenda Keggin and Wells-Dawson anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574.
55. Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. Analysis of the magnetic coupling in binuclear complexes. I. Physics of the coupling. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728.
56. Valcarcel, A.; Ricart, J. M.; Clotet, A.; Markovits, A.; Minot, C.; Illas, F. Structure and bonding of propyne on Cu(111) from density functional and periodic and cluster models. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1165.
57. Martí, S.; Andrés, J.; Moliner, V.; Silla, E.; Tuñón, I.; Bertrán, J.; Field, M. A hybrid potential reaction path and free energy study of Chorismate mutase case. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1709.
58. Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J.; Jaskolski, W. Hole energy structure of multishell nanocrystals in a magnetic field. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537.
59. Suaud, N.; Gaita-Ariño, A.; Clemente, J. M.; Sánchez-Marín, J.; Coronado, E. Electron delocalization in mixed-valence Keggin polyoxometalates. Ab initio calculation of the local effective transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15134.
60. Molina, V.; Merchán, M. On the absorbance changes in the photocycle of the photoactive yellow protein. A quantum chemical analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 4299.
61. Boutalib, A.; Jarid, A.; Nebot-Gil, I.; Tomás, F. G2(MP2) investigation of alane-[X(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-[X=C, Si, and Ge) and alane-[Y(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-[Y=N, P, and S) interactions. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6526.
62. Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; Ortí, E.; Milián, B.; Pou-Amérigo, R.; Hernández, V.; López-Navarrete, J. T. Quinonoid oligothiophenes as electron-donor and electron-acceptor materials. A spectroelectrochemical and theoretical study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380.
63. Castillo, R.; Silla, E.; Tuñón, I. The role of protein flexibility in enzymatic catalysis. A QM/MM study of the decylation reaction in class A-lactamases. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1809.
64. Salva, A.; Donoso, J.; Frau, J.; Muñoz, F. Theoretical studies on transimination of vitamin B6 analogues. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *89*, 48.
65. Zuñiga, J.; Bastida, A.; Requena, A. Optimal Generalized Internal Vibrational Coordinates and Potential Energy Surface for the Ground Electronic State of SO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 139.
66. Matxain, J. M.; Mercero, J. M.; Fowler, J. E.; Ugalde, J. M. Small clusters of group-(II-VI) materials: (ZnX)<sub>i</sub>, X = Se, Te, i = 1-9. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 53201.
67. López, X.; Schaefer, M.; Dejaegere, A.; Karplus, M. Theoretical evaluation of pKa in phosphoranes: implication for phosphate ester hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5010.
68. Barriuso, M. T.; Moreno, M.; Aramburu, J. A. Non equivalence of chemical and hydrostatic pressures: A<sub>1g</sub> and E<sub>g</sub> frequencies and Stokes shift of Mn<sup>2+</sup> doped perovskites. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 1.
69. Martín-Pendás, A.; Luaña, V.; Pueyo, L.; Francisco, E.; Mori-Sánchez, P. Hirshfeld surfaces as approximations to interatomic surfaces. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1017.
70. del Río, E.; Menéndez, M. I.; López, R.; Sordo, T. L. On the rearrangements involving phenonium ion: A theoretical investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5064.
71. Rodríguez-Otero, J.; Cabaleiro-Lago, E. M. Electrocyclization of (Z)-1,2,4,6-heptatetraene and its heterosubstituted analogues: pericyclic or pseudopericyclic? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1147.
72. Martínez-Núñez, E.; Peña-Gallego, A.; Vázquez, S. A. The unimolecular dissociation of the propionyl radical. A classical dynamics study. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3546.
73. Largo, A.; Redondo, P.; Barrientos, C. Theoretical Study of AlC<sub>n</sub>, AlC<sub>n</sub><sup>+</sup>, AlC<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1,7) clusters. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4217.
74. Charro, E.; Curiel, Z.; Martín, I. Atomic Data for M1 and E2 emission lines in the potassium isoelectronic sequence. *Astronomy and Astrophysics* **2002**, *366*, 477.
75. Hernández, M. L.; Alvaríño, J. M.; Laganà, A.; Rosi, M.; Sgamelloti, A. Ab initio calculation and quasiclassical dynamics study of the two lowest potential energy surfaces of the O(1D) + HBr system. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *86*, 79.
76. Valdemoro, C.; Tel, L. M.; Alcoba, D. R.; Pérez-Romero, E.; Casquero, F. J. Some basic properties of the correlation matrices. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *90*, 1555.
77. Alkorta, I.; Elguero, J. Discrimination of hydrogen-bonded complexes with axial chirality. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6463.
78. Bachau, H.; Cormier, E.; Decleva, P.; Hansen, J. E.; Martín, F. Applications of B-splines in atomic and molecular physics. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1815.
79. Wisniacki, D.; Borondo, F.; Vergini, E.; Benito, R. M. Localization Properties of Groups of Eigenstates in Chaotic Systems. *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 66220.
80. Barandiarán, Z.; Seijo, L. Alternative Configuration Interaction Expansions for Transition Metal Ions with Intermediate Oxidation States in Crystals. The Structure and Absorption spectrum of Cs<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7061.

81. Aoiz, F. J.; Bañares, L.; Castillo, J. F.; Sokolovski, D. Energy evolution of forward scattering in the  $H+D_2PHD(v'=3, j'=0) +D$  reaction. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2546.

82. Chang, B. Y.; Solá, I. R.; Santamaría, J. High vibrational excitation and bond breaking by generalized Raman ladder climbing. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 373.

83. San Miguel, M. A.; Calzado, C., J.; Fernández-Sanz, J. Modeling alkali metal atoms deposition on  $TiO_2$  (110) surface from first principles calculations. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1794.

84. Merklung, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez-Marcos, E. Exploring the capabilities of X-Ray absorption spectroscopy for determining the structure of electrolyte solutions: computed spectra for  $Cr^{3+}$  and  $Rh^{3+}$  in water based on molecular dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*,

10911.

85. Dobado, J. A.; Molina, J. The three-center-four-electron (3c-4e) bond nature revisited. An atoms-in-molecules theory (AIM) and ELF study. *Theoret. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 365.

86. Arenas, J. F.; López-Tocón, I.; Otero, J. C.; Soto, J. Carbene formation in its lower singlet state from photoexcited 3H-diazomethane. A combined CASPT2 and ab initio direct dynamics trajectory study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1728.

87. Martín, M. E.; Sánchez-Mendoza, M. L.; Aguilar, M. A.; Olivares del Valle, F. J. A theoretical study of liquid alcohols using the average solvent electrostatic potentials obtained from molecular dynamics simulations: Methanol, ethanol and propanol. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1613.



Los científicos divulgativos en este campo serán igualmente considerados. Serán también bienvenidos aquellos trabajos sobre historia didáctica de nuestra disciplina, así como los dedicados a la docencia teórica y práctica de la química en cualquier de sus niveles. Los manuscritos deberán enviarse en versión informatizada en formato mediante los procesadores de texto habituales, escritos a doble espacio y con una extensión máxima de 12 páginas (figuras no incluidas), junto con dos copias impresas y una fotocopia del autor o autores. (preferiblemente no de tipo camel).

Se sugiere la concreción del manuscrito según las normas generales de publicación de la ACS. Finalmente, se sugiere a los autores el envío de figuras o fotografías en color (en papel o digitales) para una mejor calidad de impresión de la ilustración de su artículo.

Todo el material antes reseñado debe enviarse a:

Real Sociedad Española de Química  
 Editor  
 Ciudad Universitaria  
 Facultad de Química  
 Universidad Complutense  
 28040 Madrid