

ESPECTROSCOPIA COMPUTACIONAL

Fundamentos Teóricos y Aplicaciones Prácticas con ORCA y Gaussian

30 Unidades · 15 Teoría · 15 Práctica

Nivel Avanzado de Posgrado

© Curso de Espectroscopia Computacional

Presentación del Curso

Este curso ofrece una formación integral en Espectroscopia Computacional, combinando los fundamentos teóricos de la mecánica cuántica y la espectroscopia molecular con el uso práctico de los programas de química cuántica más empleados en la actualidad: ORCA y Gaussian.

El programa se divide en dos bloques paralelos de 15 unidades cada uno. Las unidades teóricas proporcionan el marco conceptual necesario para comprender los principios físicos que gobiernan los espectros moleculares y atómicos. Las unidades prácticas traducen esos conceptos en cálculos reales, analizando resultados, interpretando salidas de software y comparando con datos experimentales.

Objetivos Generales

- Comprender los fundamentos cuánticos de la espectroscopia molecular y atómica.
- Dominar la teoría de grupos como herramienta para predecir actividades espectrales.
- Realizar cálculos computacionales de espectros IR, Raman, UV-Vis, NMR y rotacionales.
- Utilizar ORCA y Gaussian con criterio para seleccionar métodos y conjuntos de base.
- Evaluar críticamente la calidad de los resultados computacionales frente al experimento.

Estructura del Curso

Componente	Contenido	Software
Teoría (15 unidades)	Principios cuánticos, simetría, tipos de espectroscopia, métodos numéricos	—
Práctica (15 unidades)	Cálculos guiados con interpretación de resultados	ORCA y Gaussian

BLOQUE I

TEORÍA

15 Unidades de Fundamentos Teóricos

UNIDAD 1 – TEORÍA

Introducción a la Espectroscopia Computacional

La espectroscopia es la ciencia que estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Cuando los métodos computacionales se aplican a esta disciplina, se obtiene una herramienta extraordinariamente poderosa capaz de predecir, interpretar y complementar datos experimentales.

1.1 Relevancia de la Espectroscopia Computacional

En la última década, el avance en hardware y algoritmos ha convertido los cálculos espectroscópicos en una práctica rutinaria en laboratorios de investigación de química, física,

bioquímica y ciencia de materiales. La espectroscopia computacional permite asignar bandas espectrales a modos vibracionales específicos, predecir espectros de moléculas nuevas antes de sintetizarlas, y apoyar la identificación de compuestos desconocidos.

- Identificación de moléculas a partir de su firma espectral única.
- Elucidación de estructuras en estado excitado.
- Diseño racional de cromóforos y sensores ópticos.
- Complemento esencial cuando el experimento es difícil o imposible.

1.2 Espectros Atómicos y Moleculares

Los espectros atómicos surgen de transiciones entre niveles de energía electrónicos discretos definidos por la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas de uno o varios electrones. Los espectros moleculares son más ricos: incluyen contribuciones electrónicas, vibracionales y rotacionales, cuya separación de escalas de energía constituye la base de la aproximación de Born-Oppenheimer.

- Espectros electrónicos: UV-Vis, fotoelectrónico.
- Espectros vibracionales: IR y Raman.
- Espectros rotacionales: microondas.
- Espectros rovibrónicos: combinación de los anteriores.

1.3 Papel de la Mecánica Cuántica

La mecánica cuántica es el único marco teórico capaz de describir con precisión el comportamiento de electrones y núcleos en moléculas. La función de onda molecular contiene toda la información accesible del sistema; sus cuadrados dan densidades de probabilidad, y sus valores propios de energía determinan la posición de las líneas espectrales.

- La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo proporciona los estados estacionarios.
- Los operadores cuánticos corresponden a observables físicos.
- Las reglas de selección se derivan de la simetría del Hamiltoniano.

Objetivos de Aprendizaje

- Comprender el alcance y la importancia de la espectroscopia computacional.
- Distinguir los tipos de espectros moleculares y sus escalas de energía.
- Apreciar el papel central de la mecánica cuántica en la teoría espectroscópica.

Palabras Clave

- Espectroscopia, radiación electromagnética, espectro molecular, escala de energía, mecánica cuántica.

UNIDAD 2 – TEORÍA

Principios Cuánticos I – Un Repaso

Un dominio sólido de los principios fundamentales de la mecánica cuántica es indispensable para interpretar los métodos computacionales modernos. Esta unidad revisa los conceptos clave que se utilizarán a lo largo de todo el curso.

2.1 La Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, $\hat{H}\psi = E\psi$, relaciona el operador Hamiltoniano $\hat{H}$ con la función de onda ψ y la energía E . Para un electrón en un potencial $V(r)$, el Hamiltoniano contiene un término cinético $-(\hbar^2/2m)\nabla^2$ y el potencial. Las soluciones ψ_n forman un conjunto ortonormal completo: constituyen la base sobre la que se construyen todos los métodos aproximados.

- $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ (cinético + potencial).
- Los valores propios E_n corresponden a niveles de energía cuantizados.
- El principio de superposición permite describir cualquier estado como combinación lineal de ψ_n .

2.2 Funciones de Onda e Interpretación de Born

La interpretación de Born establece que $|\psi(r)|^2 dV$ representa la probabilidad de encontrar la partícula en el volumen dV alrededor de r . Esta interpretación probabilística tiene consecuencias profundas: los observables se calculan como valores esperados $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, y la función de onda debe cumplir condiciones de normalización y continuidad.

- Normalización: $\int |\psi|^2 dV = 1$.
- Ortonormalidad: $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$.
- Valor esperado: $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.

2.3 La Aproximación de Born-Oppenheimer

La diferencia de masa entre electrones y núcleos (~ 1836 veces para el protón) permite suponer que los electrones se adaptan instantáneamente a cualquier configuración nuclear. Bajo esta aproximación, la función de onda total se factoriza: $\Psi_{\text{total}} \approx \psi_{\text{elec}} \times \chi_{\text{nuclear}}$. La energía electrónica calculada para diferentes geometrías nucleares define la Superficie de Energía Potencial (PES), cuyo análisis topológico proporciona geometrías de equilibrio, caminos de reacción y frecuencias vibracionales.

- Válida cuando $\hbar \omega_{\text{nuc}} \ll \Delta E_{\text{elec}}$.
- Define la PES como $E_{\text{elec}}(\{R_A\})$.
- Los mínimos en la PES corresponden a estructuras estables.
- Las segundas derivadas en los mínimos dan las constantes de fuerza y frecuencias.

Objetivos de Aprendizaje

- Manejar con soltura la notación de la ecuación de Schrödinger.
- Aplicar la interpretación probabilística de la función de onda.
- Comprender y justificar la aproximación de Born-Oppenheimer.

Palabras Clave

- Ecuación de Schrödinger, función de onda, Born-Oppenheimer, PES, normalización.

UNIDAD 3 – TEORÍA**Principios Cuánticos II**

Esta unidad extiende los conceptos del repaso inicial hacia los métodos aproximados que forman la base de los programas de cálculo modernos. Se estudian el oscilador armónico cuántico, la teoría de perturbaciones y los métodos de campo autoconsistente.

3.1 El Oscilador Armónico Cuántico

El oscilador armónico cuántico (QHO) es el modelo fundamental para describir vibraciones moleculares. Su Hamiltoniano es $\hat{H} = \hat{p}^2/2\mu + \frac{1}{2}k\hat{q}^2$, con soluciones exactas: $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$, donde $v = 0, 1, 2, \dots$. Las funciones de onda son productos de polinomios de Hermite y gaussianas. El nivel $v = 0$ tiene energía de punto cero $E_0 = \hbar\omega/2$, implicando que la molécula nunca está completamente en reposo.

- Energías igualmente espaciadas: $\Delta E = \hbar\omega$.
- Energía de punto cero: $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$.
- Regla de selección para el QHO: $\Delta v = \pm 1$.
- Las desviaciones de este modelo dan lugar a la anarmonicidad.

3.2 Métodos Aproximados

Cuando la ecuación de Schrödinger no tiene solución analítica exacta —el caso general en química— se recurre a métodos aproximados. La teoría de perturbaciones expresa la solución como correcciones a un problema exactamente soluble. El método variacional garantiza que cualquier función de prueba proporciona una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental, lo que proporciona un criterio de calidad sistemático.

- Perturbaciones: $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{V}$, con soluciones en serie de potencias de λ .
- Variacional: $E[\psi_{\text{prueba}}] \geq E_{\text{exacta}}$.
- Expansión en bases: $\psi = \sum c_i \phi_i$ reduce el problema a álgebra lineal.

3.3 Hartree-Fock y Teoría del Funcional de la Densidad

El método Hartree-Fock (HF) aproxima la función de onda multieletrónica como un determinante de Slater de orbitales moleculares ortogonales. Resuelve las ecuaciones de campo autoconsistente (SCF) iterativamente. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) reformula el problema en términos de la densidad electrónica $\rho(r)$ en lugar de la función de onda, ofreciendo en general mejor relación coste-precisión. Los funcionales híbridos como B3LYP combinan intercambio exacto HF con correlación DFT.

- HF: ausencia de correlación electrónica dinámica.
- DFT: exacto en principio, aproximado en la práctica (funcional de intercambio-correlación).
- Funcionales: LDA, GGA (PBE), híbridos (B3LYP, PBE0), doble-híbridos.
- Costo HF: $O(N^4)$; DFT convencional: $O(N^3)$.

Objetivos de Aprendizaje

- Derivar las propiedades del oscilador armónico cuántico y su relevancia vibracional.
- Aplicar el método variacional y la teoría de perturbaciones.
- Distinguir HF de DFT y conocer sus respectivas limitaciones.

Palabras Clave

- Oscilador armónico, variacional, perturbaciones, Hartree-Fock, DFT, funcional, SCF.

UNIDAD 4 – TEORÍA

Simetría en Moléculas

La simetría es una herramienta conceptual y matemática de extraordinaria potencia en espectroscopia. Permite predecir qué transiciones están permitidas, simplificar los cálculos y clasificar los estados cuánticos sin necesidad de resolver explícitamente la ecuación de Schrödinger.

4.1 Operaciones de Simetría

Una operación de simetría es una transformación geométrica que deja la molécula indistinguible de su posición original. Los elementos de simetría fundamentales son: el eje de rotación C_n , el plano de reflexión σ , el centro de inversión i , el eje de rotación-reflexión impropia S_n y la identidad E . Toda molécula tiene al menos la identidad como elemento de simetría.

- E : identidad.
- C_n : rotación de $360^\circ/n$.
- σ : reflexión (σ_h , σ_v , σ_d).
- i : inversión a través del centro.
- S_n : rotación impropia.

4.2 Grupos Puntuales

El conjunto de todas las operaciones de simetría de una molécula forma un grupo matemático denominado grupo puntual. Los grupos puntuales más frecuentes en química son: C_1 (sin simetría), C_s (solo un plano), C_i (solo inversión), C_{nv} , C_{nh} , D_{nh} , D_{nd} , T_d , O_h e I_h . La asignación correcta del grupo puntual es el primer paso en cualquier análisis espectral basado en simetría.

- Agua: C_{2v} ; amoníaco: C_{3v} ; benceno: D_{6h} .
- Metano: T_d ; SF₆: O_h ; buckminsterfulereno: I_h .
- El grupo puntual determina las propiedades de transformación de todos los estados y operadores.

4.3 Rol en Espectroscopia

La simetría determina las reglas de selección. Una transición espectroscópica está permitida solo si la integral de transición $\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle$ es diferente de cero, lo que ocurre únicamente cuando el integrando (producto de las representaciones de las tres funciones) contiene la representación totalmente simétrica del grupo. Este criterio se evalúa con tablas de caracteres sin necesidad de calcular la integral explícitamente.

- IR activo: el modo tiene la misma simetría que una componente dipolar (x, y o z).
- Raman activo: el modo tiene la misma simetría que una componente del tensor de polarizabilidad.
- Regla de exclusión mutua: en moléculas con centro de inversión, un modo no puede ser a la vez IR y Raman activo.

Objetivos de Aprendizaje

- Identificar todos los elementos de simetría de una molécula dada.
- Asignar correctamente el grupo puntual.
- Relacionar la simetría molecular con las reglas de selección espectroscópicas.

Palabras Clave

- Simetría, operaciones, grupo puntual, reglas de selección, IR, Raman.

UNIDAD 5 – TEORÍA

Teoría de Grupos y Tablas de Caracteres I

La teoría de grupos proporciona el formalismo matemático riguroso que subyace al análisis de simetría. En esta unidad se establecen los conceptos fundamentales de representaciones, caracteres y tablas de caracteres.

5.1 Fundamentos de la Teoría de Grupos

Un grupo G es un conjunto de elementos $\{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ dotado de una operación de combinación que cumple cuatro axiomas: cerradura, asociatividad, existencia de elemento neutro y existencia de inversos. El orden del grupo es el número total de elementos. Los grupos de simetría moleculares son siempre grupos finitos y se dividen en clases de elementos conjugados.

- Cerradura: $g_i \cdot g_j \in G$.
- Asociatividad: $(g_i \cdot g_j) \cdot g_k = g_i \cdot (g_j \cdot g_k)$.
- Elemento neutro: $E \cdot g_i = g_i \cdot E = g_i$.
- Inverso: $g_i \cdot g_i^{-1} = E$.

5.2 Representaciones e Irreducibles

Una representación de un grupo es un homomorfismo desde el grupo abstracto hacia matrices $n \times n$ cuya multiplicación respeta la multiplicación del grupo. La representación más sencilla ($n=1$) es la representación totalmente simétrica A_1 (o A en grupos sin rotación principal). El teorema de reducción permite descomponer cualquier representación reducible en suma de representaciones irreducibles (SALC, análisis de vibración normal, etc.) usando la fórmula de reducción.

- Representación reducible: $\Gamma = n_1 \Gamma_1 + n_2 \Gamma_2 + \dots$
- $n_i = (1/h) \sum_N \chi(R) \chi_i(R)$.
- El número de irreducibles es igual al número de clases del grupo.
- La suma de cuadrados de las dimensiones = orden del grupo.

5.3 Tablas de Caracteres

La tabla de caracteres resume toda la información de simetría del grupo puntual. Contiene: los nombres de las representaciones irreducibles ($A, B, E, T, \dots$), los caracteres $\chi(R)$ para cada clase de operación, y las funciones base ($x, y, z, R_x, R_y, R_z, x^2, y^2, xy, \dots$). Las letras A y B designan representaciones unidimensionales (simétricas o antisimétricas bajo C_n principal), E son bidimensionales y T tridimensionales.

- A : simétrica bajo la rotación principal ($\chi = +1$).
- B : antisimétrica bajo la rotación principal ($\chi = -1$).
- E : bidimensional (degenerada dos veces).
- T : tridimensional (degenerada tres veces).
- Subíndices $1/2$: simetría bajo C_2 perpendicular o σ_v .
- Subíndices g/u : simetría/antisimetría bajo inversión.

Objetivos de Aprendizaje

- Verificar que un conjunto de matrices constituye una representación de un grupo.
- Aplicar la fórmula de reducción para descomponer representaciones reducibles.
- Leer e interpretar tablas de caracteres para grupos puntuales comunes.

Palabras Clave

- Grupo, representación, irreducible, tabla de caracteres, carácter, reducción.

UNIDAD 6 – TEORÍA**Teoría de Grupos y Tablas de Caracteres II**

Esta segunda parte aplica el formalismo de la teoría de grupos a problemas concretos de espectroscopia: la determinación de la simetría de los orbitales moleculares, el análisis de los modos normales de vibración y la deducción rigurosa de las reglas de selección.

6.1 Simetría de los Orbitales Moleculares

Los orbitales moleculares (MO) se construyen como combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO-MO). La simetría del orbital molecular queda determinada por su comportamiento bajo las operaciones del grupo puntual de la molécula. Solo los orbitales atómicos que pertenecen a la misma representación irreducible pueden combinarse para formar OM. Este principio fundamental simplifica enormemente la construcción de diagramas de OM.

- LCAO: $\psi_{MO} = \sum c_i \phi_{AO}$.
- Solo se mezclan AO de la misma simetría (misma Γ).
- La degeneración de los OM refleja la dimensión de la irreducible correspondiente.

6.2 Vibraciones y Modos Normales

Para una molécula de N átomos existen 3N grados de libertad total: 3 traslacionales, 3 rotacionales (2 para moléculas lineales) y 3N-6 (o 3N-5) vibracionales. La representación reducible Γ_{vib} se obtiene como diferencia: $\Gamma_{vib} = \Gamma_{total} - \Gamma_{trasl} - \Gamma_{rot}$. Cada irreducible en Γ_{vib} corresponde a un modo normal de vibración con simetría definida.

- 3N – 6 modos para moléculas no lineales.
- 3N – 5 modos para moléculas lineales.
- Γ_{total} se calcula trazando la representación de los desplazamientos cartesianos.
- Solo los átomos que no se mueven durante la operación contribuyen al carácter.

6.3 Reglas de Selección Derivadas de la Simetría

Una transición $I \rightarrow F$ está permitida por la dipolar eléctrica (IR) si la integral de momento de transición $\mu_{IF} = \langle F | \mu | I \rangle \neq 0$, lo cual requiere que $\Gamma_F \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_I$ contenga A_1 (la representación totalmente simétrica). De forma análoga, la actividad Raman se evalúa con el tensor de polarizabilidad α . Estos criterios permiten asignar actividad IR, Raman, ambas o ninguna a cada modo normal sin cálculo numérico.

- IR activo: $\Gamma_{\text{modo}} \in \{\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z\}$.
- Raman activo: $\Gamma_{\text{modo}} \in \{\Gamma_{x^2}, \Gamma_{y^2}, \Gamma_{z^2}, \Gamma_{xy}, \Gamma_{xz}, \Gamma_{yz}\}$.
- Regla de exclusión mutua en grupos con i.
- Modos silenciosos: inactivos tanto en IR como en Raman.

Objetivos de Aprendizaje

- Determinar la simetría de los OM a partir de las SALCs.
- Calcular Γ_{vib} y asignar los modos normales a representaciones irreducibles.
- Aplicar las reglas de selección IR y Raman usando la tabla de caracteres.

Palabras Clave

- LCAO, modos normales, Γ_{vib} , reglas de selección, IR, Raman, exclusión mutua.

UNIDAD 7 – TEORÍA

Espectros Electrónicos – Teoría

Los espectros electrónicos resultan de transiciones entre diferentes superficies de energía potencial electrónica. Son las más energéticas de las transiciones espectroscópicas moleculares y son la base de la espectroscopia UV-Vis, de fluorescencia y fosforescencia.

7.1 Transiciones Electrónicas

Las transiciones electrónicas en moléculas ocurren principalmente en la región UV-Vis (200–800 nm). Los tipos más comunes son: $\pi \rightarrow \pi^*$ (cromóforos conjugados), $n \rightarrow \pi^*$ (grupos con pares no enlazantes), $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (enlaces simples, UV lejano) y $d \rightarrow d$ /transferencia de carga (complejos de metales de transición). La energía de la transición determina la posición del máximo de absorción (λ_{max}), mientras que la intensidad está relacionada con la fuerza del oscilador f .

- $\pi \rightarrow \pi^*$: intensa ($f \sim 1$), característica de dobles enlaces conjugados.
- $n \rightarrow \pi^*$: débil ($f \sim 10^{-4}$), prohibida por simetría en muchos casos.
- Fuerza del oscilador: $f = (4.319 \times 10^{-9}) \int \epsilon \, dv$.
- La geometría del estado excitado difiere en general de la del fundamental.

7.2 El Principio de Franck-Condon

El principio de Franck-Condon establece que las transiciones electrónicas ocurren tan rápidamente que los núcleos no tienen tiempo de reubicarse durante el acto de absorción. Por tanto, la probabilidad de una transición vibracional $v'' \rightarrow v'$ es proporcional al cuadrado del solapamiento de los correspondientes estados vibracionales: $|\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle|^2 = S(v'', v')$, denominado factor de Franck-Condon. Esto determina la distribución de intensidades en la progresión vibracional del espectro electrónico.

- Transición vertical: la geometría no cambia durante la absorción.
- El máximo de intensidad corresponde al mayor solapamiento nuclear.
- Un gran desplazamiento geométrico entre estados implica una progresión extensa.
- Los factores FC se calculan computacionalmente como integrales de solapamiento.

7.3 Teoría de Perturbación Dependiente del Tiempo

La interacción de una molécula con la radiación electromagnética se describe mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. El campo oscilante actúa como perturbación $\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot E(t)$. La probabilidad de transición por unidad de tiempo es proporcional a $|\langle f | \hat{\mu} | i \rangle|^2$ (regla de oro de Fermi), donde $\hat{\mu}$ es el operador dipolar eléctrico. Este resultado es la base de todas las reglas de selección de primer orden.

- Regla de oro de Fermi: $W_{if} = (2\pi/\hbar) |V_{fi}|^2 \rho(E_f)$.
- Para absorción de un fotón: $\Delta E = h\nu$.
- Coeficiente de Einstein $B \propto |\mu_{fi}|^2$.
- Relación entre A (emisión espontánea) y B (absorción): $A = 8\pi h\nu^3/c^3 B$.

Objetivos de Aprendizaje

- Clasificar los tipos de transiciones electrónicas en moléculas orgánicas e inorgánicas.
- Aplicar el principio de Franck-Condon para explicar la estructura vibracional de espectros electrónicos.
- Derivar la regla de oro de Fermi en el marco de la perturbación dependiente del tiempo.

Palabras Clave

- UV-Vis, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, Franck-Condon, fuerza de oscilador, perturbación dependiente del tiempo.

UNIDAD 8 – TEORÍA

Espectros Vibracionales – Teoría I

La espectroscopia vibracional —en sus modalidades infrarroja y Raman— proporciona una huella digital única de la estructura molecular. Esta primera unidad sobre espectros vibracionales sienta

las bases teóricas del oscilador armónico y anarmónico y establece los principios de ambas técnicas.

8.1 El Oscilador Armónico y Anarmónico

El modelo de oscilador armónico (OA) predice frecuencias vibracionales igualmente espaciadas y permite solo la transición fundamental ($\Delta v = \pm 1$). La realidad molecular exige correcciones anarmónicas: el potencial de Morse $V(r) = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ describe mejor los potenciales reales, permitiendo disociación a $r \rightarrow \infty$. Las energías de Morse son $E_v = \hbar \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$, donde x_e es la constante de anarmonicidad.

- OA: frecuencias igualmente espaciadas; solo $\Delta v = \pm 1$.
- Morse: permite $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ (sobretonos y bandas de combinación).
- La anarmonicidad reduce las frecuencias con respecto al OA.
- La energía de disociación $D_0 = D_e - E_0$ es observable experimentalmente.

8.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Un modo vibracional es activo en IR si produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula. La intensidad de una banda IR es proporcional a $(\partial \mu / \partial Q)^2$ evaluado en la geometría de equilibrio. Los espectros IR se registran habitualmente en la región $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ y son el resultado de la absorción directa de fotones IR. La resolución espectral y el medio (ATR, KBr, solución) afectan la posición e intensidad de las bandas.

- Condición IR: $\partial \mu / \partial Q \neq 0$ en $Q = 0$.
- Unidades: número de onda $\tilde{\nu} = \nu / c$ (cm^{-1}).
- Región IR medio: $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.
- IR lejano: modos de red, metales; IR cercano (NIR): sobretonos.

8.3 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es la dispersión inelástica de fotones monocromáticos por una molécula. Un modo es Raman activo si produce un cambio en la polarizabilidad molecular. El desplazamiento Raman (Stokes o anti-Stokes) es independiente de la frecuencia del láser y corresponde a la frecuencia vibracional del modo. La intensidad Raman es proporcional a $(\partial \alpha / \partial Q)^2$ y escala fuertemente con ν^4 (por eso se usan láseres de alta frecuencia visibles).

- Condición Raman: $\partial \alpha / \partial Q \neq 0$ en $Q = 0$.
- Stokes: fotón dispersado de menor frecuencia ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$).
- Anti-Stokes: fotón de mayor frecuencia ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$); menos intenso.
- Raman resonante: intensidad aumentada cuando $\nu_{\text{láser}} \approx$ transición electrónica.

Objetivos de Aprendizaje

- Describir los potenciales armónico y de Morse y sus implicaciones vibracionales.
- Derivar las condiciones de actividad IR y Raman a partir de primeros principios.

- Interpretar espectros IR y Raman en términos de modos vibracionales activos.

Palabras Clave

- IR, Raman, oscilador armónico, Morse, polarizabilidad, momento dipolar, número de onda.

UNIDAD 9 – TEORÍA**Espectros Vibracionales – Teoría II**

Esta segunda unidad sobre vibraciones aborda fenómenos más complejos: el acoplamiento entre modos, la anarmonicidad multidimensional y los efectos isotópicos, todos ellos relevantes para la comparación con espectros experimentales de alta resolución.

9.1 Acoplamiento entre Modos Vibracionales

En moléculas poliatómicas los modos normales están acoplados a través de términos cúbicos y cuárticos del potencial. La resonancia de Fermi ocurre cuando un sobretono o banda de combinación tiene simetría y frecuencia similares a un modo fundamental, resultando en una mezcla de los dos estados y un desdoblamiento de las bandas. La resonancia de Darling-Dennison involucra parejas de modos con relaciones de frecuencias 1:1 o 1:2.

- Resonancia de Fermi: perturbación de primer orden que mezcla fundamental y sobretono.
- Poliads: grupos de estados mutuamente resonantes.
- El acoplamiento reduce la validez del modelo de modos normales independientes.

9.2 Anarmonicidad Multidimensional

La anarmonicidad en moléculas poliatómicas requiere el cálculo de derivadas de tercer y cuarto orden de la energía con respecto a los modos normales (constantes de fuerza cúbicas y cuárticas). La teoría de perturbación vibracional de segundo orden (VPT2) es el método estándar para obtener frecuencias anarmónicas a partir de cálculos de función de onda. El acuerdo con el experimento mejora sustancialmente respecto al nivel armónico, especialmente para grupos X-H.

- Corrección VPT2: $\omega_{\text{anarm}} = \omega_{\text{harm}} + \sum_{ij} x_{ij}(v_i + \frac{1}{2})(v_j + \frac{1}{2})$.
- Las frecuencias X-H se sobreestiman ~5-10% en el nivel armónico.
- Factor de escala harmónico: empírico, ~0.96–0.98 para B3LYP/6-31G*.
- Métodos VCI/VSCF para anarmonicidad completa.

9.3 Efectos Isotópicos

La sustitución isotópica (deuteración, marcaje con ^{13}C , ^{15}N , etc.) desplaza las frecuencias vibracionales sin cambiar el potencial electrónico. Para el oscilador diatómico, $\nu \propto \sqrt{k/\mu}$, donde μ es la masa reducida. La relación H/D es $\sqrt{\mu_{\text{HD}}/\mu_{\text{HH}}} \approx 1/\sqrt{2}$, lo que desplaza las frecuencias $\nu(\text{X-H})$ a $\sim \nu/\sqrt{2}$. Los efectos isotópicos son un diagnóstico poderoso para asignar bandas a modos específicos.

- $\nu(\text{X-D})/\nu(\text{X-H}) \approx 0.707$ para modos esencialmente de estiramiento X-H.
- Los efectos isotópicos confirman asignaciones experimentales.
- El cálculo computacional de espectros isotopólogos es inmediato.
- Efectos cinéticos isotópicos: KIE relacionado con la tunelización cuántica.

Objetivos de Aprendizaje

- Comprender la resonancia de Fermi y su efecto sobre los espectros IR y Raman.
- Aplicar VPT2 conceptualmente para corregir frecuencias armónicas.
- Predecir desplazamientos isotópicos a partir de la mecánica del oscilador.

Palabras Clave

- Resonancia de Fermi, anarmonicidad, VPT2, efecto isotópico, deuteración, factor de escala.

UNIDAD 10 – TEORÍA

Espectros Rotacionales – Teoría

La espectroscopia rotacional de microondas proporciona información de precisión extraordinaria sobre geometrías moleculares, momentos dipolares y constantes de acoplamiento hiperfino. Es la técnica espectroscópica de mayor resolución disponible.

10.1 Niveles de Energía Rotacionales

Para un rotor rígido lineal, los niveles de energía son $E_J = hBJ(J+1)$, donde $J = 0, 1, 2, \dots$ y $B = h/(8\pi^2 I)$ es la constante rotacional, con I el momento de inercia. Las moléculas no lineales se clasifican según sus momentos de inercia en rotores esféricos ($I_A = I_B = I_C$), simétricos ($I_A \neq I_B = I_C$ o $I_A = I_B \neq I_C$) y asimétricos ($I_A \neq I_B \neq I_C$).

- Rotor lineal: $E_J = hBJ(J+1)$; degeneración $g_J = 2J+1$.
- Constante B (MHz) $\approx 505379/I$ ($\text{u} \cdot \text{\AA}^2$).
- La separación entre líneas es $\Delta E = 2hB$.
- Para rotores asimétricos: A, B, C (tres constantes independientes).

10.2 Constantes Rotacionales y Estructura Molecular

Las constantes rotacionales son observables experimentales que permiten determinar longitudes de enlace y ángulos con precisión sub-picométrica. Para moléculas diatómicas: $B = h/(8\pi^2\mu r^2)$, de donde r se obtiene directamente. Para moléculas poliatómicas, la estructura geométrica requiere datos de múltiples isotopólogos (sustitución de Costain). Los cálculos computacionales predicen las constantes rotacionales a partir de la geometría optimizada.

- B directamente relacionada con la distancia de enlace en diatómicas.
- Estructura r_0 : promedio en $v=0$; r_e : geometría de equilibrio.
- Cálculo: $B_e = h/(8\pi^2cI_e)$; corrección vibracional: $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2)$.

10.3 Espectroscopia de Microondas

Los espectros de microondas consisten en líneas de absorción que satisfacen $\Delta J = +1$ (para absorción). La condición de actividad es que la molécula posea momento dipolar permanente $\mu \neq 0$ (regla de selección rotacional). Las moléculas homonucleares diatómicas (N_2 , O_2) no tienen espectro de microondas. La región típica es 1–300 GHz. Los instrumentos modernos de espectroscopia de transformada de Fourier en haz de chorro (FTMW) tienen resolución Hz-kHz.

- $\Delta J = +1$ para absorción.
- Frecuencias de transición: $\nu_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$.
- La molécula debe tener $\mu \neq 0$.
- Acoplamiento hiperfino nuclear: detectado en experimentos de alta resolución.

Objetivos de Aprendizaje

- Calcular niveles de energía rotacional para distintos tipos de rotores.
- Relacionar las constantes rotacionales con parámetros geométricos.
- Describir los principios de la espectroscopia de microondas y sus aplicaciones.

Palabras Clave

- Rotor rígido, constante rotacional B , microondas, momento de inercia, regla $\Delta J = +1$.

UNIDAD 11 – TEORÍA

Espectros Rovibrónicos

Los espectros rovibrónicos resultan de la combinación simultánea de transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. Son los espectros moleculares más complejos y ricos en información estructural.

11.1 Acoplamiento Rotación-Vibración

A alta resolución, las bandas vibracionales de moléculas en fase gaseosa muestran estructura rotacional. Las ramas P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) y R ($\Delta J = +1$) son las características principales. La presencia o ausencia de la rama Q depende del cambio en el número cuántico del momento angular del estado electrónico. La constante de acoplamiento vibración-rotación α_e corrige B con la vibración: $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2})$.

- Rama P: $\Delta J = -1$; desplazada al rojo respecto a v_0 .
- Rama Q: $\Delta J = 0$; solo en moléculas no lineales o con $\Delta\Lambda = 0$.
- Rama R: $\Delta J = +1$; desplazada al azul.
- El origen de banda Q define la frecuencia del modo normal.

11.2 Estructura Fina en Espectros Electrónicos

En espectros electrónicos de moléculas diatómicas a alta resolución se observa la estructura vibracional (progresión de Franck-Condon) y la estructura rotacional de cada banda vibracional. Estas transiciones se denominan rovibrónicas (electronic + vibrational + rotational). El análisis de las constantes rotacionales en el estado excitado permite determinar la geometría del estado excitado.

- La progresión vibracional refleja el cambio de geometría entre estados.
- Las constantes rotacionales del estado excitado (B') difieren de B'' .
- Análisis de Deslandres: organización de las bandas en una matriz bidimensional.

11.3 Transiciones Combinadas

Además de las transiciones fundamentales, los espectros vibracionales a temperatura ambiente muestran bandas calientes (transiciones $v \rightarrow v+1$ para $v > 0$, con intensidad proporcional a la población de Boltzmann), sobretonos ($\Delta v = 2, 3, \dots$) y bandas de combinación (suma o diferencia de frecuencias de dos modos distintos). Todas estas características son relevantes para el análisis espectral completo y deben tenerse en cuenta en simulaciones computacionales.

- Bandas calientes: débiles a temperatura ambiente, más intensas a alta T.
- Sobretonos: débiles, útiles para diagnosticar anarmonicidad.
- Bandas de combinación: $\nu_i \pm \nu_j$.
- Las simulaciones computacionales deben incluir temperatura para comparar con experimento.

Objetivos de Aprendizaje

- Interpretar la estructura de ramas P, Q, R en espectros vibracionales a alta resolución.
- Analizar espectros rovibrónicos de moléculas diatómicas sencillas.
- Identificar bandas calientes, sobretonos y bandas de combinación.

Palabras Clave

- Rovibrónico, ramas P/Q/R, Franck-Condon, estructura fina, bandas calientes, sobretonos.

UNIDAD 12 – TEORÍA

Espectros Atómicos – Teoría

Los espectros atómicos, históricamente los primeros en revelar la naturaleza cuántica de la materia, siguen siendo fundamentales en astrofísica, diagnóstico de plasmas y metrología. El análisis teórico de estos espectros ilustra con claridad los principios cuánticos más básicos.

12.1 El Átomo de Hidrógeno

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno proporciona los niveles de energía $E_n = -13.6/n^2$ eV ($n = 1, 2, 3, \dots$) y los orbitales $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. Las series espectrales (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund) corresponden a transiciones hacia $n = 1, 2, 3, 4, 5$ respectivamente. La serie de Balmer (visible) fue la primera interpretada teóricamente por Bohr (1913).

- Números cuánticos: n (principal), l (azimutal), m_l (magnético), m_s (espín).
- Degeneración de cada nivel n : $g_n = 2n^2$.
- Serie de Lyman: UV; Balmer: visible; Paschen: NIR.
- Estructura fina por acoplamiento espín-órbita: doblete.

12.2 Átomos Multieletrónicos

Para átomos con más de un electrón no existe solución exacta. La repulsión electrón-electrón $1/r_{ij}$ introduce correlaciones que deben tratarse aproximadamente. El método de campo central aproxima el potencial electrónico como esféricamente simétrico, dando lugar a la configuración electrónica. El acoplamiento L-S (Russell-Saunders) es válido para átomos ligeros: $L = \sum l_i$, $S = \sum s_i$, $J = L + S$ (o $|L-S| \dots L+S$).

- Configuración electrónica: aufbau, Hund, Pauli.
- Término espectroscópico: $^{2S+1}L_J$.
- Acoplamiento LS válido para $Z < 40$ aproximadamente.
- Acoplamiento jj: válido para átomos pesados.

12.3 Reglas de Selección Atómicas

Para la transición dipolar eléctrica en átomos con acoplamiento L-S, las reglas de selección son: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$ (no $L = 0 \rightarrow L = 0$), $\Delta J = 0, \pm 1$ (no $J = 0 \rightarrow J = 0$), $\Delta I = \pm 1$ (para el electrón de salto). La regla $\Delta I = \pm 1$ garantiza conservación de la paridad. Las transiciones prohibidas por dipolo eléctrico pero permitidas por cuadrupolo o dipolo magnético son importantes en nebulosas astrofísicas y plasmas de baja densidad (líneas nebulares).

- Dipolar eléctrica: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta I = \pm 1$.
- Regla de Laporte: cambio de paridad obligatorio.
- Líneas prohibidas: importantes en densidades bajas (no hay desactivación colisional).

Objetivos de Aprendizaje

- Calcular las frecuencias de las series espectrales del hidrógeno.
- Asignar términos espectroscópicos a configuraciones electrónicas.
- Aplicar las reglas de selección atómicas para la transición dipolar eléctrica.

Palabras Clave

- Átomo de hidrógeno, series espectrales, término L-S, reglas de selección, Laporte, prohibido.

UNIDAD 13 – TEORÍA

Métodos Numéricos en Espectroscopia

Esta unidad analiza en profundidad los métodos computacionales que se emplean para calcular propiedades espectroscópicas: desde Hartree-Fock y DFT hasta métodos correlacionados post-HF y la elección del conjunto de bases adecuado.

13.1 Hartree-Fock, DFT y sus Limitaciones

El método Hartree-Fock es el punto de partida de la mayoría de los cálculos. Su limitación fundamental es la ausencia de correlación electrónica dinámica. Como consecuencia, sobrestima las frecuencias vibracionales (~10-12%) y los gaps HOMO-LUMO. La DFT incluye correlación de forma implícita mediante el funcional de intercambio-correlación, pero sufre de errores de autointeracción, incapacidad para describir interacciones de dispersión sin correcciones específicas (D3, D4) y falla en sistemas fuertemente correlacionados.

- HF: sin correlación dinámica, bueno para geometrías.
- DFT/GGA: buena correlación local, falla a larga distancia.
- Híbridos (B3LYP, PBE0): balance entre exacto HF y DFT.
- Dispersión: correcciones D3-BJ esenciales para sistemas no covalentes.

13.2 Métodos Post-HF

Los métodos post-HF añaden correlación electrónica explícita sobre la referencia HF. MP2 (perturbación de Møller-Plesset de segundo orden) es el más económico y da frecuencias de buena calidad. CCSD(T) —el "estándar de oro" de la química computacional— proporciona precisión sub-kJ/mol para energías y frecuencias, con costo $O(N^7)$. Para sistemas grandes, los métodos DLPNO-CCSD(T) y PNO reducen el costo a pseudolineal, disponibles en ORCA.

- MP2: $O(N^5)$; buena correlación, sobreestima dispersión.
- CCSD: $O(N^6)$; sin tripletas, referencia alta calidad.

- CCSD(T): $O(N^7)$; precisión química, referencia de oro.
- DLPNO-CCSD(T): escalado lineal, implementado en ORCA.

13.3 Conjuntos de Bases y Límites

Los conjuntos de bases de funciones gaussianas determinan la flexibilidad del espacio de funciones de onda. Las familias más utilizadas son: Pople (6-31G*, 6-311+G**), Dunning (cc-pVXZ, aug-cc-pVXZ) y Ahlrichs (def2-SVP, def2-TZVP). El límite de base completa (CBS) se estima extrapolando resultados con bases de tamaño creciente. Las bases aumentadas (aug-) son esenciales para propiedades de respuesta (polarizabilidades, Raman) y estados anión.

- 6-31G*: buena relación calidad/costo para optimización.
- def2-TZVP: base de Ahlrichs recomendada para espectros vibracionales.
- aug-cc-pVTZ: excelente para propiedades de respuesta.
- Funciones difusas (+) esenciales para aniones y propiedades de largo alcance.

Objetivos de Aprendizaje

- Evaluar las ventajas y limitaciones de HF, DFT y métodos post-HF.
- Seleccionar el método y la base apropiados para un cálculo espectroscópico dado.
- Comprender el concepto de límite de base completa y su relevancia práctica.

Palabras Clave

- HF, DFT, MP2, CCSD(T), DLPNO, conjunto de bases, Pople, Dunning, CBS.

UNIDAD 14 – TEORÍA

Aspectos Prácticos del Cálculo de Espectros

Más allá del formalismo teórico, el éxito de un cálculo espectroscópico depende de decisiones prácticas: cómo modelar el entorno molecular, cómo comparar resultados con el experimento y cómo diagnosticar y corregir errores sistemáticos.

14.1 Modelado del Entorno

Las moléculas en experimentos reales están en solución, en matrices de gases nobles o en fase sólida, no en vacío. El entorno puede desplazar frecuencias vibracionales en decenas de cm^{-1} y cambiar las intensidades relativas. Los modelos de solvatación incluyen: el modelo continuo de solvente (PCM, COSMO) que trata el solvente como un dieléctrico continuo y los métodos QM/MM que describen explícitamente las moléculas de solvente más próximas a nivel cuántico.

- PCM/CPCM: rápido, bueno para efectos dieléctricos globales.
- SMD: incluye efectos de primera esfera de solvatación implícitamente.

- QM/MM: precisión alta, costo elevado, esencial para biomoléculas.
- Matrices de gases nobles: mínima perturbación, útil para comparación teoría-experimento.

14.2 Comparación Teoría-Experimento

La comparación rigurosa entre espectros calculados y experimentales requiere considerar: el ancho de banda instrumental (FWHM), el ensanchamiento homogéneo (vida media del estado excitado) y la temperatura de la muestra (distribución de poblaciones). Los factores de escala empíricos corrigen sistemáticamente las frecuencias armónicas. Los programas ORCA y Gaussian implementan la generación de espectros con formas de línea lorentzianas o gaussianas.

- Factores de escala vibracional: NIST ScaleFac, CCCBDB.
- Forma de línea: Lorentziana (homogéneo), gaussiana (inhomogéneo).
- FWHM típico en fase gaseosa: $1\text{--}5\text{ cm}^{-1}$; en solución: $5\text{--}50\text{ cm}^{-1}$.
- Temperatura: afecta distribución rotacional y poblaciones vibracionales.

14.3 Diagnóstico y Corrección de Errores

Los errores más comunes en cálculos espectroscópicos incluyen: frecuencias imaginarias (estructura no es mínimo), error de superposición de base (BSSE) en complejos moleculares, convergencia SCF incompleta y truncamiento de base. Un análisis sistemático de los errores —comparando resultados con bases y métodos de diferente calidad— permite separar los errores metodológicos de los errores de modelo.

- Frecuencias imaginarias: indica geometría de transición o mínimo incorrecto.
- BSSE: corrección counterpoise (CP) para complejos.
- DIIS, level shifting: técnicas de convergencia SCF.
- Test de convergencia de base: comparar SVP, TZV P, QZVP.

Objetivos de Aprendizaje

- Modelar correctamente el entorno molecular en cálculos espectroscópicos.
- Aplicar factores de escala y criterios de comparación rigurosos.
- Diagnosticar y corregir los errores más frecuentes en cálculos computacionales.

Palabras Clave

- PCM, QM/MM, factor de escala, BSSE, convergencia SCF, forma de línea, FWHM.

UNIDAD 15 – TEORÍA

Futuro de la Espectroscopia Computacional

La espectroscopia computacional se encuentra en un punto de inflexión. La convergencia de métodos cuánticos de alta precisión, arquitecturas de computación de alto rendimiento y el aprendizaje automático abre perspectivas sin precedentes para las próximas décadas.

15.1 Aprendizaje Automático en Espectroscopia

Los modelos de aprendizaje automático (ML) están transformando la espectroscopia computacional en múltiples frentes. Los potenciales de ML (MLP) entrenados sobre datos de referencia ab initio permiten simulaciones de dinámica molecular con precisión cuántica a costo de campo de fuerza. Las redes neuronales convolucionales (CNN) predicen espectros completos en milisegundos una vez entrenadas. Los transformers aplicados a espectrometría de masas y RMN están siendo explorados para identificación de estructura.

- MLP: SchNet, NequIP, MACE para PES y frecuencias.
- Predicción directa de espectros IR/Raman con redes neurales.
- Aprendizaje de reglas de selección implícitas.
- Bases de datos: QM9, MD17, ANI-1 como fuentes de entrenamiento.

15.2 Desafíos Actuales y Perspectivas

A pesar del progreso, persisten desafíos fundamentales: el tratamiento riguroso de la correlación fuerte (catálisis homogénea, estados excitados con carácter multireferencia), la espectroscopia de sistemas muy grandes (proteínas, materiales), la predicción de espectros en medios condensados y la validación sistemática de nuevos funcionales y métodos. La computación cuántica promete acelerar cálculos de correlación electrónica, aunque el hardware actual (NISQ) aún no compite con métodos clásicos para aplicaciones espectroscópicas reales.

- Multireferencia: CASSCF, NEVPT2, MRCI para estados excitados complejos.
- Sistemas grandes: ONIOM, DEC-CCSD, RI-approximations.
- Computación cuántica: VQE, QPE para correlación electrónica.
- Validación: benchmarks sistemáticos (GMTKN55, CCCBDB).

15.3 Síntesis y Lecciones Clave del Curso

A lo largo de las 15 unidades teóricas y 15 prácticas, el estudiante ha adquirido las herramientas conceptuales y computacionales para enfrentarse a problemas reales de espectroscopia molecular. Las lecciones más importantes pueden resumirse en tres principios: (1) la simetría es la guía más eficiente antes de cualquier cálculo, (2) el costo computacional debe ser proporcional al objetivo científico, y (3) la comparación crítica con el experimento es siempre el test definitivo.

- La simetría reduce el esfuerzo computacional y guía la interpretación.
- Método + base deben equilibrarse con el coste y la pregunta científica.
- Los factores de escala y la validación son parte del flujo de trabajo estándar.
- La espectroscopia computacional es complementaria, no sustituta del experimento.

Objetivos de Aprendizaje

- Describir el estado del arte del aprendizaje automático en espectroscopia computacional.
- Identificar los principales desafíos metodológicos no resueltos.
- Sintetizar las competencias adquiridas a lo largo del curso.

Palabras Clave

- ML potenciales, transformers, computación cuántica, multireferencia, perspectivas, síntesis.

BLOQUE II**PRÁCTICA**

15 Unidades de Laboratorio Computacional con ORCA y Gaussian

UNIDAD 1 – PRÁCTICA**Configuración del Entorno: ORCA y Gaussian**

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

Antes de realizar cualquier cálculo, es necesario instalar y configurar correctamente los programas, comprender su estructura de archivos de entrada y salida, y establecer un flujo de trabajo eficiente.

Pasos del Laboratorio**1. Instalación y prueba de ORCA**

Descargar ORCA 5.x desde el portal oficial, establecer las variables de entorno PATH y LD_LIBRARY_PATH. Verificar la instalación con el ejemplo de prueba incluido (water_sp.inp). Familiarizarse con la llamada: `orca input.inp > output.out`.

2. Instalación y prueba de Gaussian 16

Instalar Gaussian 16 y configurar las variables `g16root`, `GAUSS_SCRDIR`. Ejecutar el ejemplo de prueba de la distribución. Comprender el formato `.gjf` (entrada) y `.log` (salida).

3. Estructura de un archivo de entrada ORCA

El bloque !keywords especifica el método, la base y las opciones. El bloque *xyzfile 0 1 geometry.xyz o la geometría inline. Se practican cálculos de energía de punto único (SP) para H_2O con HF/STO-3G.

4. Estructura de un archivo de entrada Gaussian

La línea de ruta %mem, %nprocshared, #P HF/6-31G* opt. El bloque de título, la carga y multiplicidad. Se replica el cálculo de H_2O para comparar salidas.

Tareas Propuestas

- Realizar un cálculo SP de energía para H_2O con HF/STO-3G en ORCA y Gaussian.
- Comparar las energías obtenidas y verificar la coherencia.
- Identificar en la salida: energía total, número de iteraciones SCF, tiempo de cálculo.

Entregable: Informe comparativo de las salidas de ORCA y Gaussian para H_2O .

UNIDAD 2 – PRÁCTICA

Optimización de Geometría y Puntos de Energía

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

La optimización de geometría es el primer paso en casi todos los flujos de trabajo espectroscópicos. Se practica la optimización de geometría de moléculas sencillas y el análisis de la superficie de energía potencial.

Pasos del Laboratorio

1. Optimización de H_2O con B3LYP/def2-TZVP (ORCA)

Preparar el archivo de entrada con !B3LYP def2-TZVP Opt. Analizar la trayectoria de optimización: gradiente, desplazamientos, criterios de convergencia RMS/Max.

2. Comparación HF vs DFT para geometría de NH_3

Optimizar el NH_3 a nivel HF/6-31G* y B3LYP/6-311G** en Gaussian. Comparar longitudes de enlace N-H y ángulo HNH con datos experimentales del NIST.

3. Exploración de la PES de H_2O_2

Calcular la energía en función del ángulo diedro HOOH (0° - 360°) manteniendo las demás coordenadas fijas. Graficar la PES y localizar los mínimos y máximo.

Tareas Propuestas

- Optimizar CO_2 , H_2O y CH_4 con B3LYP/def2-SVP.

- Comparar geometrías con datos experimentales (NIST CCCBDB).
- Calcular y comparar errores porcentuales de longitudes de enlace.

Entregable: Tabla comparativa de geometrías calculadas y experimentales con análisis de error.

UNIDAD 3 – PRÁCTICA

Cálculo de Espectros IR con ORCA

Software: ORCA 5

Aplicar el flujo de trabajo completo para calcular espectros IR: optimización seguida de cálculo de frecuencias, visualización con ORCA_mapspc e interpretación de los modos normales.

Pasos del Laboratorio

1. Cálculo de frecuencias de H₂ CO (formaldehído)

Optimizar con B3LYP/def2-TZVP y añadir la palabra clave Freq. Analizar la salida: número de modos (3N-6 = 6 para H₂ CO), frecuencias, intensidades IR, representaciones de simetría C_{2v}.

2. Visualización con ORCA_mapspc

Usar orca_mapspc para generar el espectro IR sintético con ensanchamiento lorentziano de 20 cm⁻¹. Superponer el espectro calculado con el experimental de la base de datos SDBS.

3. Análisis de los modos normales

Usar ORCA_pltvib o Molden/Avogadro para visualizar los vectores de desplazamiento de cada modo. Asignar cada modo a un tipo (estiramiento, deformación, balanceo) y verificar la actividad IR predicha por la simetría.

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro IR de CH₂ Cl₂ con B3LYP/def2-TZVP.
- Aplicar el factor de escala 0.9614 (B3LYP/6-31G*) a las frecuencias armónicas.
- Comparar con el espectro experimental (SDBS) y asignar las principales bandas.

Entregable: Espectro IR calculado vs experimental con tabla de asignación de bandas.

UNIDAD 4 – PRÁCTICA

Cálculo de Espectros IR con Gaussian

Software: Gaussian 16

Replicar y extender el cálculo de espectros IR usando Gaussian 16, explorando las opciones avanzadas de la palabra clave Freq y la herramienta GaussView para visualización.

Pasos del Laboratorio

1. Cálculo Freq=NoRaman para CH₄

Preparar el archivo .gjf con #P B3LYP/6-311G** Freq. Identificar en el .log: frecuencias, intensidades IR, coordenadas normales. Generar el espectro sintético con GaussView.

2. Análisis anarmónico con Freq=Anharmonic

Calcular el espectro anarmónico (VPT2) para H₂O con B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparar las frecuencias armónicas, escaladas y anarmónicas con los valores experimentales altamente precisos de la literatura.

3. Efectos isotópicos: H₂O vs D₂O

Usar la opción Freq=ReadIsotopes en Gaussian para calcular el espectro de D₂O. Comprobar que las frecuencias O-D son $\approx 0.73 \times \nu(\text{O-H})$. Identificar el efecto sobre todas las frecuencias del agua.

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro IR de acetona (CH₃)₂CO con B3LYP/6-311G**.
- Determinar experimentalmente qué banda corresponde al estiramiento C=O.
- Investigar el efecto del solvente con PCM (agua) sobre la frecuencia C=O.

Entregable: Informe de efectos anarmónicos e isotópicos con tablas comparativas.

UNIDAD 5 – PRÁCTICA

Espectros Raman: Cálculo e Interpretación

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

Los espectros Raman aportan información complementaria a la IR. En esta unidad se calculan espectros Raman, se explotan las reglas de selección y se analizan casos de moléculas con y sin centro de inversión.

Pasos del Laboratorio

1. Cálculo Raman de benceno (ORCA)

Optimizar benceno C_6H_6 con B3LYP/def2-TZVP. Calcular frecuencias con la opción Raman. Asignar los modos al grupo D_{6h}. Verificar la regla de exclusión mutua.

2. Raman resonante: cálculo de tensores polarizabilidad dinámica

Calcular el espectro Raman resonante del β -caroteno (aproximando con croceína truncada) con TD-DFT. Observar la amplificación selectiva de los modos de esqueleto π .

3. SERS simulado: efectos del campo local

Discutir (cualitativamente) cómo el campo plasmónico amplifica la sección eficaz Raman. Comparar espectros Raman normales y simulados de piridina sobre superficie Au.

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro Raman de CCl_4 (T_d) y comparar con IR.
- Demostrar la regla de exclusión mutua para CO_2 (D_{∞h}).
- Predecir el espectro Raman de $CDCl_3$ a partir del cálculo de $CHCl_3$.

Entregable: Análisis comparativo IR/Raman con verificación de reglas de selección.

UNIDAD 6 – PRÁCTICA

Espectros Electrónicos UV-Vis con TD-DFT

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

La Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) es el método estándar para calcular espectros de absorción UV-Vis de moléculas de tamaño mediano. Se practican los flujos de trabajo, la selección de funcionales y la interpretación de los estados excitados.

Pasos del Laboratorio

1. TD-DFT del etileno con ORCA

Calcular los 5 primeros estados excitados de C_2H_4 con TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP. Interpretar la tabla de excitaciones: energía (eV/nm), fuerza de oscilador f, contribuciones de excitaciones monoeléctricas.

2. Efecto del funcional en la transición $n \rightarrow \pi^*$ de la acetona

Comparar λ_{max} de la transición $n \rightarrow \pi^*$ de acetona con B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D y PBE0. Discutir el problema de los funcionales globales para estados de transferencia de carga.

3. Espectro de absorción de un colorante azo con solvente (PCM)

Calcular el espectro UV-Vis de la azobenceno con y sin PCM (DMF). Comparar el desplazamiento batocrómico calculado con el experimental.

Tareas Propuestas

- Calcular los primeros 10 estados excitados de naftaleno.
- Asignar las transiciones más intensas a excitaciones específicas de OM.
- Generar el espectro simulado con Gaussian (gaussianas de FWHM = 0.3 eV).

Entregable: Espectro UV-Vis calculado vs experimental con asignación de transiciones.

UNIDAD 7 – PRÁCTICA

Espectros de Emisión y Fluorescencia

Software: ORCA 5

El cálculo de espectros de emisión requiere optimizar la geometría del estado excitado. En esta unidad se estudia el desplazamiento de Stokes, las geometrías de estado excitado y los espectros de fluorescencia de moléculas orgánicas relevantes.

Pasos del Laboratorio

1. Optimización del estado excitado S_1 de la anilina

Usar ORCA con !TDA-DFT CAM-B3LYP def2-SVP para optimizar S_1 . Comparar geometría en S_0 y S_1 . Calcular el desplazamiento de Stokes como diferencia de energía de emisión y absorción vertical.

2. Espectro de fluorescencia de cumarina 153

Calcular espectros de absorción (geometría S_0) y emisión (geometría S_1) con B3LYP/def2-TZVP + PCM(etanol). Comparar con el amplio Stokes shift experimental (>100 nm).

3. Factores de Franck-Condon para la emisión

Calcular los factores FC con ORCA ESD (Excited State Dynamics) para obtener la forma espectral con estructura vibracional de $S_1 \rightarrow S_0$. Identificar la progresión vibracional dominante.

Tareas Propuestas

- Calcular absorción y emisión de antraceno.
- Determinar el desplazamiento de Stokes calculado vs experimental.
- Estimar el rendimiento cuántico relativo a partir de la velocidad de decaimiento radiativo.

Entregable: Informe de espectros de absorción y emisión con análisis del desplazamiento de Stokes.

UNIDAD 8 – PRÁCTICA

Espectros Rotacionales: Constantes y Predicciones

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

Los cálculos computacionales de constantes rotacionales permiten asistir en la asignación de espectros de microondas experimentales. Se practican la predicción de constantes rotacionales y la construcción de espectros simulados.

Pasos del Laboratorio

1. Constantes rotacionales de OCS y SO₂

Optimizar OCS (lineal) y SO₂ (angular) con CCSD/cc-pVTZ. Leer las constantes A, B, C de la salida. Comparar con valores experimentales de la base de datos CDMS (Cologne Database for Molecular Spectroscopy).

2. Efecto isotópico en constantes rotacionales

Calcular las constantes de ¹²C¹⁶O¹²S, ¹³C¹⁶O¹²S y ¹²C¹⁸O¹²S. Usar las tres ecuaciones de B(isotópico) = $h/(8\pi^2cl)$ para determinar la estructura geométrica r₀.

3. Simulación del espectro de microondas

Con las constantes rotacionales calculadas y el momento dipolar, usar PGOPHER o similar para simular el espectro de microondas de SO₂ a 300 K. Comparar con el espectro experimental de la literatura.

Tareas Propuestas

- Predecir las constantes rotacionales de H₂S, PH₃ y P₄.
- Calcular la frecuencia de la línea J=1→2 del CO a partir de B calculado.
- Comparar con el valor NIST (230.538 GHz).

Entregable: Tabla de constantes rotacionales calculadas vs experimentales con análisis de errores.

UNIDAD 9 – PRÁCTICA

Espectroscopia de RMN Computacional

Software: Gaussian 16 / ORCA 5

Aunque la RMN es técnicamente una espectroscopia de radiofrecuencia, sus desplazamientos químicos se calculan a través de los tensores de apantallamiento magnético nuclear, siendo un campo muy activo de la espectroscopia computacional.

Pasos del Laboratorio

1. Cálculo de desplazamientos ^1H RMN de etanol

Optimizar etanol con B3LYP/6-311+G** en Gaussian. Calcular NMR=GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals). Referenciar los valores de apantallamiento al TMS calculado al mismo nivel.

2. ^{13}C RMN de la cafeína

Calcular los 8 desplazamientos ^{13}C de la cafeína con mPW1PW91/6-311+G(2d,p)/PCM(CDCl_3). Comparar con el espectro experimental de la base de datos SDBS. Evaluar el error medio absoluto (MAE).

3. Constantes de acoplamiento J con ORCA

Calcular las constantes de acoplamiento J(HH) y J(CH) del metanol con ORCA usando !B3LYP def2-TZVP-J (bases especializadas para J). Comparar con valores experimentales.

Tareas Propuestas

- Predecir el espectro ^1H RMN de la aspirina con B3LYP/6-311+G**/PCM(CDCl_3).
- Calcular MAE y comparar con y sin PCM.
- Identificar qué protón es más difícil de predecir y por qué.

Entregable: Tabla de desplazamientos ^1H y ^{13}C calculados vs experimentales con análisis estadístico.

UNIDAD 10 – PRÁCTICA

Espectros de Fotoelectrones y Energías de Ionización

Software: ORCA 5

La espectroscopia de fotoelectrones proporciona energías de ionización que reflejan directamente las energías de los orbitales moleculares. Su cálculo ab initio permite asignar las bandas experimentales.

Pasos del Laboratorio

1. Teorema de Koopmans para N_2 y CO

Calcular los orbitales moleculares de N_2 y CO con HF/cc-pVTZ. Aplicar el teorema de Koopmans ($IE \approx -\epsilon_{MO}$). Comparar con las energías de ionización experimentales y evaluar el error típico ($\sim 1-2$ eV).

2. Método Δ SCF para energías de ionización

Calcular la energía del catión radical N_2^+ con HF/cc-pVTZ. La diferencia $E(N_2^+) - E(N_2)$ es la IE directa (Δ SCF), más precisa que Koopmans. Repetir para los primeros 3 estados del catión.

3. ADC(3) para espectros de fotoelectrones de agua

Usar ORCA con el método ADC(3) (Algebraic Diagrammatic Construction) para calcular el espectro de fotoelectrones de H_2O . Comparar con el espectro experimental de alta resolución.

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro de fotoelectrones de CH_4 con HF/cc-pVTZ (Koopmans).
- Asignar los tres primeros picos de ionización a OM específicos.
- Comparar las IE de Koopmans vs Δ SCF vs experimental.

Entregable: Espectro de fotoelectrones calculado con asignación de bandas y análisis de métodos.

UNIDAD 11 – PRÁCTICA

Espectros de Excitación y CD Electrónico

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

El dicroísmo circular electrónico (ECD) es una técnica quiroóptica sensible a la configuración absoluta de moléculas quirales. Su cálculo TD-DFT permite asignar espectros experimentales y determinar configuraciones absolutas.

Pasos del Laboratorio

1. ECD de (R)-binaftol con TD-DFT

Optimizar (R)-BINOL con B3LYP/def2-SVP. Calcular las fuerzas de rotación de los primeros 20 estados excitados con TD-DFT/CAM-B3LYP/def2-TZVP. Generar el espectro ECD con ensanchamiento gaussiano de 0.25 eV.

2. Comparación (R) vs (S) y determinación de configuración absoluta

Calcular el ECD del enantiómero (S)-BINOL. Verificar que los espectros son imágenes especulares. Comparar ambos con el espectro experimental y asignar la configuración absoluta.

3. Dispersión óptica rotatoria (ORD) con ORCA

Calcular el ángulo de rotación óptica $[\alpha]_D$ de (R)-mandelic acid con B3LYP/aug-cc-pVDZ en ORCA. Comparar con el valor experimental y discutir la sensibilidad al método.

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro ECD de la (R)-camphor.
- Investigar el efecto del funcional (B3LYP vs CAM-B3LYP) sobre las fuerzas de rotación.
- Determinar la configuración absoluta de un compuesto desconocido a partir de su espectro ECD.

Entregable: Espectro ECD calculado y experimental con determinación de configuración absoluta.

UNIDAD 12 – PRÁCTICA

Benchmark: Precisión de Métodos y Bases

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

El análisis comparativo sistemático (benchmark) de métodos y conjuntos de base es fundamental para establecer el protocolo óptimo para cada tipo de problema espectroscópico. Esta unidad pone en práctica la evaluación cuantitativa de la calidad de los cálculos.

Pasos del Laboratorio

1. Benchmark de frecuencias vibracionales de la molécula de agua

Calcular las 3 frecuencias de H_2O con: HF, MP2, CCSD, CCSD(T) con cc-pVDZ, cc-pVTZ y cc-pVQZ. Construir la tabla benchmark y extraer al CBS. Comparar con el valor experimental ($3825.4, 3710.3, 1594.6 \text{ cm}^{-1}$).

2. Benchmark de energías de excitación de la formalina

Calcular las energías de excitación $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ de H_2CO con TD-HF, TD-B3LYP, TD-CAM-B3LYP, EOM-CCSD. Comparar con datos de referencia de alta precisión.

3. Benchmark de constantes rotacionales

Calcular A, B, C de SO_2 con MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ y CCSD(T)/cc-pVQZ. Extrapolar al CBS. Evaluar el error residual frente al experimento.

Tareas Propuestas

- Construir una tabla benchmark completa para las frecuencias IR de HCN.
- Identificar el nivel mínimo que da error $< 10 \text{ cm}^{-1}$.
- Evaluar el trade-off entre costo computacional y precisión.

Entregable: Informe de benchmark con tablas de error y recomendaciones de nivel de cálculo.

UNIDAD 13 – PRÁCTICA

Espectros de Moléculas con Metales de Transición

Software: ORCA 5

Los complejos de metales de transición presentan retos específicos para los métodos computacionales: estados de espín múltiple, correlación fuerte en algunos casos y espectros d-d complejos. Esta unidad aborda el cálculo de sus propiedades espectroscópicas.

Pasos del Laboratorio

1. Espectro UV-Vis del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con TD-DFT

Optimizar el hexacianoferrato(II) en D_{4h} con B3LYP/def2-TZVP. Calcular los primeros 20 estados excitados con TD-DFT. Identificar las bandas de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) y las transiciones d-d.

2. Estados de alto y bajo espín del Fe(II)

Calcular las energías de los estados S=0 (bajo espín) y S=2 (alto espín) del complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con B3LYP-D3/def2-TZVP. Obtener la energía de estabilización del campo ligando y comparar con parámetros experimentales.

3. EPR de un radical orgánico: g-tensor y constantes hfc

Calcular el g-tensor y las constantes de acoplamiento hiperfino de la nitroxido TEMPO con ORCA PropCalc. Comparar con valores experimentales de banda X (~9.5 GHz).

Tareas Propuestas

- Calcular el espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Asignar las bandas d-d usando la teoría del campo de los ligandos.
- Comparar funcionales B3LYP vs TPSSh para la transición d-d.

Entregable: Espectros UV-Vis y análisis de estados excitados de complejos de metales de transición.

UNIDAD 14 – PRÁCTICA

Automatización: Scripts y Flujos de Trabajo

Software: ORCA 5 / Gaussian 16 / Python

La eficiencia en investigación computacional requiere automatizar tareas repetitivas. En esta unidad se desarrollan scripts en Python para generar entradas, analizar salidas y construir flujos de trabajo completos.

Pasos del Laboratorio

1. Script Python para generar entradas ORCA en serie

Escribir un script que tome una lista de moléculas en formato SMILES (usando RDKit para generar coordenadas 3D iniciales), y genere automáticamente los archivos .inp de ORCA para optimización + frecuencias. Ejecutar en serie para una lista de 5 moléculas.

2. Parseo automático de salidas con cclib

Usar la librería cclib (Python) para extraer frecuencias, intensidades IR y cargas atómicas de múltiples salidas de Gaussian o ORCA. Consolidar los datos en un DataFrame de pandas y exportar a CSV.

3. Pipeline completo: de SMILES al espectro IR

Combinar los pasos anteriores: (1) SMILES → geometría 3D (RDKit), (2) optimización (ORCA), (3) frecuencias (ORCA), (4) parseo (cclib), (5) gráfico del espectro (matplotlib). Aplicar a una serie de aldeídos lineales.

Tareas Propuestas

- Automatizar el benchmark de frecuencias para 3 moléculas y 4 niveles de teoría.
- Generar una gráfica comparativa de los espectros IR de todos los isómeros del butanol.
- Calcular el MAE para cada nivel automáticamente.

Entregable: Scripts Python comentados + gráficas y tablas de resultados automatizados.

UNIDAD 15 – PRÁCTICA

Proyecto Integrador: Espectro Completo de una Molécula Real

Software: ORCA 5 / Gaussian 16

La unidad final pone en práctica todos los conocimientos y habilidades del curso mediante un proyecto integrador. Se selecciona una molécula de relevancia científica y se calcula su perfil espectroscópico completo: IR, Raman, UV-Vis y RMN.

Pasos del Laboratorio

1. Selección y preparación de la molécula

Seleccionar cafeína, ibuprofeno o nicotinamida. Optimizar con B3LYP-D3/def2-TZVP/PCM(DMSO). Verificar que la geometría es un mínimo real (sin frecuencias imaginarias). Anotar el tiempo de cómputo.

2. Cálculo de espectros vibracionales y UV-Vis

Calcular espectros IR, Raman (ORCA) y los 15 primeros estados excitados (TD-DFT/CAM-B3LYP). Generar espectros sintéticos con ensanchamiento adecuado para comparar con experimento.

3. Cálculo de desplazamientos RMN

Calcular ^1H y ^{13}C con mPW1PW91/6-311+G(2d,p)/PCM(DMSO). Referenciar a TMS. Construir la tabla de desplazamientos e identificar los protones más y menos apantallados.

4. Análisis integrado y comparación con experimento

Reunir todos los resultados, comparar con espectros experimentales de la SDBS/PubChem, calcular MAE para cada espectro, y discutir las limitaciones del nivel de cálculo empleado.

Tareas Propuestas

- Redactar un informe completo de 4-5 páginas con todos los espectros calculados y experimentales.
- Incluir tablas de error, discusión de metodología y conclusiones.
- Proponer mejoras al protocolo computacional empleado.

Entregable: Informe científico completo (perfil espectroscópico de la molécula seleccionada).