

Estudio de la Teoría del Funcional de la Densidad para la
aplicabilidad en la descripción del fenómeno de fotosensibilidad en
moléculas tipo α -ácidos

Juan Sebastián Rodríguez Páez

Profesora Asesora: Mayerlin Nuñez Portela, Ph.D.

Profesor Revisor: José Alejandro García, Dr.

Bogotá D.C., Colombia
Universidad de los Andes
Facultad de Ciencias - Departamento de Física
Proyecto Teórico-Computacional



29 de noviembre de 2021

Agradecimientos.

Principalmente, quiero agradecerle a los profesores del departamento de ingeniería química, en especial al profesor Luis Humberto Reyes. Con él, nos hemos dedicado a encontrar alguna forma teórica justificada para describir el problema de la fotosensibilidad, siendo este un problema de suma importancia. Por otro lado, quiero agradecerle a la profesora Mayerlin Nuñez por ser mi asesora en la realización de este proyecto y por interesarse en la forma en la cual los cálculos en DFT pueden dar información sobre comportamientos de partículas como los fotones. Finalmente, agradecerle al profesor José Alejandro García, el cual ha sido revisor de este proyecto y me ha indicado correcciones y mejoras que, por supuesto, tengo en cuenta para la presentación final de este trabajo.

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Introducción	5
1.2. Estado del arte	7
2. Evaluación del problema	9
2.1. Problema de investigación y justificación	9
2.2. Metodología	10
2.3. Consideraciones éticas	11
3. Teoría del Funcional de la Densidad	12
3.1. Elementos introductorios	12
3.1.1. Generalización al sistema multiatómico	12
3.1.2. Principio Variacional	12
3.2. Ecuaciones de Hartree	13
3.3. Estadísticas de espín	13
3.4. Ecuaciones de Hartree-Fock	14
3.5. Matriz Densidad	15
3.6. Matrices densidad y principio variacional exacto	16
3.7. Aproximación de Thomas-Fermi	16
3.8. Primer teorema de Hohenberg-Kohn	17
3.9. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	17
3.10. Ecuaciones de Kohn-Sham	17
4. Simulación	20
4.1. Montaje en Avogadro	20
4.2. Resultados de la simulación	21
5. Análisis de resultados	24
6. Consideraciones Finales	26
6.1. Conclusiones	26
6.2. Trabajo futuro	27

1 Introducción

1.1. Introducción

En el proceso de fabricación de productos, como es el caso de la cerveza, intervienen ciertas materias primas específicas que le otorgan su sabor característico. De los estudios que se han realizado acerca de cómo las diversas cantidades de materias primas afectan la composición final de la cerveza, se ha analizado que uno de ellos interviene en la calidad de la cerveza producida, el lúpulo. Esta materia prima está constituida por unos compuestos denominados α -ácidos, los cuales se producen naturalmente en este tipo de productos [1]. Estos compuestos tienen la particularidad de cambiar la composición química del producto, es decir, cambiar las proporciones de compuestos en el producto lo cual, directamente, afecta la percepción que tiene un consumidor sobre el producto [1]. Es por esto que es de importancia el estudio del comportamiento de estos compuestos y la forma en la que se comportan a diferentes condiciones.

Como se indicó anteriormente, los α -ácidos son los principales responsables del cambio del perfil sensorial en la cerveza y son los que se encuentran en una mayor proporción en el lúpulo en comparación con otros compuestos ahí presentes [3]. Naturalmente, estos ácidos llevan a cabo reacciones de isomerización, las cuales se basan en obtener la misma cantidad de átomos pero en configuraciones espaciales distintas. Los nombres de estas moléculas son los iso- α -ácidos. Estos compuestos son los que le dan el sabor característico a la cerveza [4]. Además, son los responsables de, aproximadamente, el 80% de la estabilidad de la cerveza [5]. Debido a perturbaciones en el sistema cuántico, se pueden dar transiciones electrónicas intramoleculares en los iso- α -ácidos, lo cual produce el cambio de composición que se había mencionado inicialmente. El cambio de composición hace que se produzcan compuestos como el MBT, mediante reacciones de degradación, que se perciben como sabores no deseados.

Ahora, existen diversos factores, que al incidir sobre los iso- α -ácidos afectan la estabilidad del producto. Un caso particular radica en el almacenamiento del producto final a diferentes temperaturas. Por ejemplo, una temperatura de almacenamiento de 40°C puede acelerar reacciones de degradación de los iso- α -ácidos empeorando la calidad del producto mientras que una temperatura de almacenamiento de 0°C no muestra efecto alguno de degradación [6]. Por otro lado, un fenómeno muy particular es la vulnerabilidad que presentan los iso- α -ácidos con la luz. Al permitir la incidencia de luz, particularmente luz ubicada en el rango visible, los iso- α -ácidos presentan reacciones de fotodegradación aceleradas en términos de generar el sabor no deseado característico [7]. Es por esto que el cambio en el sabor de la cerveza resulta un problema de importancia en la industria. El sabor característico de la fotodegradación es denominado LSF por sus siglas en inglés ("Light

Struck Flavor"), el cual, resulta de la fotodegradación el compuesto mencionado anteriormente, el MBT (3-metil-2-buten-1-tiol) [3]. Así, es posible ver que la naturaleza fotosensible de los compuestos utilizados en el proceso de fabricación puede tener consecuencias significativas en la industria química. Es por ello que es de interés entonces, examinar la isomerización de estos compuestos mediante herramientas teóricas que permitan entender su comportamiento y, en lo posible, obtener soluciones al respecto que puedan ser implementadas a escala industrial.

Para poder llevar a cabo el análisis del sistema de interés es necesario definir la molécula que se desea estudiar. La isohumulona es uno de los compuestos que contribuye en forma más representativa a la degradación del sabor de la cerveza y, por ello, será el compuesto de interés. La presencia del sistema multiatómico puede ser descrita con la Teoría del Funcional de la Densidad porque es una teoría que permite pasar del sistema de N -átomos que es necesario solucionar por medio de la ecuación de Schrödinger a un sistema descrito por una densidad electrónica con métodos de cálculo más simplificados [8]. La razón importante por la que la teoría del funcional densidad es una herramienta útil para analizar el problema es que al tener descrito el comportamiento de la estructura electrónica, se puede analizar el efecto de la luz sobre la molécula. Al incidir luz sobre la molécula, la energía debe ser suficiente para poder inducir a la fotodegradación. Teniendo en cuenta dicho valor, se podrían estimar los tiempos en los cuales la cerveza iniciaría el proceso de fotodegradación de tal forma que se perciba en el consumidor en la etapa final del proceso.

1.2. Estado del arte

En primer lugar, se tienen diversas formas en las que se ha analizado el fenómeno de fotosensibilidad. En un estudio, se explica el origen de los iso- α -ácidos, mostrando que se manifiestan en la cerveza como una mezcla de humulonas, cohumulonas y adhumulonas. Por otro lado, se explica el mecanismo de formación del sabor no deseado generado por la fotodegradación, indicando que este fenómeno no ha sido observado en cervezas que no incluyen lúpulo, por lo cual, este compuesto es clave en la formación de esos olores y sabores. Este estudio se enfoca en ver cómo es dicho mecanismo en la primera etapa de la reacción fotoquímica, haciendo uso de la espectroscopía electrónica de resonancia magnética (TREPR) para mostrar que se induce la formación de radicales libres en la reacción, es decir, que la molécula puede tornarse reactiva para producir compuestos no deseados [9].

Por otro lado, en otro estudio, se afirma que los fenoles, provenientes de la malta y el lúpulo, los ácidos fenólicos y demás compuestos, contribuyen en la determinación de las características del sabor de la cerveza, debido a que contribuyen en la actividad antioxidante. También, examinan la importancia de estos compuestos en la generación de sabores en las etapas fotoquímicas que conducen a la formación de sabores no deseados. Haciendo uso de técnicas de espectroscopía, se deduce que los compuestos fenólicos presentes en la cerveza son extintores eficientes de riboflavina excitada por tripletes, que de otro modo son responsables de la fotodegradación. La desactivación de la riboflavina excitada por triplete por compuestos fenólicos compite con la desactivación de isohumulonas y tiene un avance cinético mayormente significativo. La descomposición de isohumulonas en la cerveza por radicales formados después de la desactivación de riboflavina triple excitada puede ser el mecanismo principal detrás de la formación de esos sabores no deseados [1]. Ahora bien, en el caso introductorio a la teoría del funcional de la densidad, se deben recordar resultados analíticos que se obtienen desde la mecánica cuántica para poder ver las limitaciones de esta teoría. Inicialmente, se debe tener en cuenta la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t). \quad (1)$$

Donde, la solución general está dada por,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \alpha_k(\vec{r}) e^{-itE_k/\hbar}. \quad (2)$$

Las funciones $\alpha_k(\vec{r})$ dependen de la forma que tome el potencial en la ecuación diferencial. Teniendo en cuenta las posibles soluciones que se pueden obtener al definir un potencial, un caso particular que posee una solución analítica es el átomo de Hidrógeno. En ese caso, se debe definir la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi, \quad (3)$$

donde el potencial, debido a la presencia de un electrón y un protón, estará dado por la interacción de Coulomb, es decir,

$$V = V(r) = -\frac{1}{r} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (4)$$

Y, aplicando el método de separación de variables y obteniendo las soluciones normalizadas para las coordenadas esféricas, se obtiene que la función de onda es,

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1} \left\{\frac{2r}{na_0}\right\} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (5)$$

donde $L_{n-l-1}^{2l+1}\{x\}$ son los polinomios de Laguerre y $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos, cuya expresión resulta ser,

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\phi} \mathbb{P}_l^m\{\cos\theta\}, \quad (6)$$

donde $\mathbb{P}_l^m\{\cos\theta\}$ son los polinomios de Legendre. Esta es una de las soluciones analíticas que se puede obtener a partir de la mecánica cuántica. Para un sistema de N-átomos, la función de onda depende de las coordenadas espaciales y de espín de cada uno de los átomos presentes en el sistema. Así, la evaluación analítica de un sistema compuesto por una cantidad de átomos elevada, como se hace con el átomo de Hidrógeno, se hace prácticamente imposible [10]. En el estudio formal de la teoría, se hará la generalización a unas coordenadas que permiten obtener las expresiones deseadas para el estudio de esos sistemas complejos. Finalmente, cabe aclarar que se debe tener en cuenta la definición de la teoría en el espacio de Hilbert, la notación de Dirac así como las álgebras utilizadas en mecánica cuántica para operar los estados físicos.

2 Evaluación del problema

2.1. Problema de investigación y justificación

El problema de investigación consiste en evaluar la forma en la que la teoría del funcional de la densidad es una herramienta que permite describir y entender cómo funciona el fenómeno de fotosensibilidad en las moléculas de tipo iso- α -ácidos, las cuales son las principales responsables de la generación de los sabores no deseados en la cerveza. Entender de forma fundamental la fotosensibilidad causada en estos compuestos, en términos teóricos, permitiría obtener conclusiones acerca de cómo es la respuesta macroscópica del sistema y, en consecuencia, las industrias productoras de cerveza podrían implementar soluciones basadas en el conocimiento del fenómeno físico. Por otro lado, las alternativas que se puedan implementar a escala industrial, además de garantizar la entrega de un producto en condiciones adecuadas, podrían permitir la obtención de un producto de mejor calidad al pasar por etapas de envasado y procesamiento del producto final, previo a su distribución.

Así, con una descripción introductoria del problema y la explicación anterior sobre lo que concierne a la investigación, el objetivo de este proyecto sería estudiar la forma en la que la teoría del funcional de la densidad permitiría describir el fenómeno de fotosensibilidad en sistemas moleculares complejos. Esto se realizará, de forma específica, haciendo una introducción a la teoría estudiando sus conceptos principales y simulando las interacciones de una molécula simple en un software computacional como GAMESS, el cual permite obtener las energías de los orbitales moleculares y predecir propiedades.

2.2. Metodología

La metodología para este estudio consiste en desarrollar elementos de la teoría del funcional de la densidad con el fin de ver cómo se aborda el problema de explicar cuánticamente sistemas multiatómicos. Entendiendo la forma según la cual la teoría permite calcular propiedades cuánticas para esos sistemas complejos, se podrían calcular algunas que permitan evaluar la respuesta de la molécula a la incidencia de luz. Esto principalmente, se relaciona con la energía de los fotones incidentes y la energía que se necesita para permitir transiciones electrónicas. Ya entendiendo la forma en la que queda descrito el sistema multiatómico, el cálculo de las propiedades cuánticas se hace por medio de un programa computacional denominado GAMESS. Para ello, se debe hacer el montaje de la molécula que servirá como *input* para el programa. Ahora bien, en el montaje de la molécula se pueden definir los parámetros de la simulación como la convergencia, los pasos de la simulación y otros adicionales. Con el archivo resultante de la simulación, es posible abrirlo en el visualizador y ver las energías de los orbitales moleculares. Al obtener los valores asociados de los orbitales, se procede a realizar un análisis de cómo sería la respuesta física de la molécula al incidir luz.

2.3. Consideraciones éticas

Cada uno de los modelos desarrollados y las simulaciones que se van a ejecutar son de consulta abierta para la replicabilidad y revisión por personas interesadas en el tema de estudio. Cada uno de los resultados asociados a la simulación se encontrarán en un repositorio en Github¹ con el fin de que puedan ser consultados sin inconvenientes. En este caso, en el repositorio no se incluye código fuente ya que el programa, al ser instalado, se crea en una carpeta y se ejecuta desde la terminal de comandos. Es decir, que no se tiene ningún ejercicio de programación que conlleve una inclusión de código en el repositorio. Se debe mencionar también que la simulación y el desarrollo del modelo se harán sobre un sistema molecular simple, por lo que los alcances del desarrollo son netamente teóricos, buscando entender las herramientas necesarias para abordar el fenómeno de fotosensibilidad.

¹<https://github.com/JuansFQ2000/gamesresults>

3 Teoría del Funcional de la Densidad

3.1. Elementos introductorios

3.1.1. Generalización al sistema multiatómico

Los elementos introductorios al estudio de esta teoría se enmarcan en entender las limitaciones de la mecánica cuántica en la descripción analítica de sistemas moleculares complejos. Los sistemas complejos se basan en la generalización de la ecuación de Schrödinger para un sistema multiatómico. Para ello, se escribe inicialmente la ecuación de Schrödinger para un sistema simple,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t). \quad (7)$$

Ahora, haciendo la aproximación de que los electrones son las partículas cuánticas de interés, esto corresponde a la aproximación de Born-Oppenheimer. Otro nombre conocido para esta aproximación es la aproximación adiabática. El Hamiltoniano, en el caso multiatómico, teniendo en cuenta que los electrones son las partículas de interés, está descrito por diferentes términos, los cuales constituyen la energía cinética, la interacción núcleo-electrón, la interacción electrón-electrón, la energía cinética del núcleo y la repulsión entre los núcleos atómicos, respectivamente.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + T_N + V_{nn}. \quad (8)$$

Reemplazando cada término, se tiene que,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_l V(\vec{r}_l - \vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + T_N + V_{nn}. \quad (9)$$

Ahora, por otro lado, la función de onda se debe redefinir, tal que,

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (10)$$

3.1.2. Principio Variacional

Es pertinente recordar la definición del principio variacional que se obtiene de la mecánica cuántica, el cual se define como un funcional de la función de onda. Este queda expresado como,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \int \Psi^* \hat{\mathcal{H}} \Psi d\vec{r}_n. \quad (11)$$

Y, por otro lado,

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (12)$$

De igual forma, en el caso de que se tenga que la función de onda garantiza que es E_0 , entonces esta corresponde a la función de onda del estado base.

3.2. Ecuaciones de Hartree

Las ecuaciones de Hartree se basan en un Ansatz según el cual la función de onda puede escribirse como el producto de funciones de posición de cada uno de los átomos, es decir,

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (13)$$

Lo que implica reescribir la función de onda es que ahora se redefine el principio variacional buscando evaluar cuáles son las condiciones que se deben cumplir para que,

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i} = \frac{\delta \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle}{\delta \psi_i} = 0. \quad (14)$$

Es decir, se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales teniendo en cuenta cada una de las funciones de posición de cada uno de las partículas del sistema. El avance que se da con el método de Hartree se basa en que se pasa de una ecuación de Schrödinger generalizada para un sistema multiatómico, la cual es imposible de resolver, a las ecuaciones de Hartree que se expresan para cada una de las partículas. La ecuación que debe cumplir cada una de las partículas tiene la forma,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_l V(\vec{r}_i - \vec{r}_l) + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon \psi_i(\vec{r}_i). \quad (15)$$

El tercer término corresponde al operador de Hartree. Este operador representa la repulsión de Coulomb que siente un electrón respecto a todos los demás, de una forma promedio. En este caso, se pierde la noción de correlación entre los movimientos electrónicos y solo importa la probabilidad promedio de cada uno. Las ecuaciones de Hartree son consistentes en el sentido de que se debe conocer las posiciones de los demás electrones con el fin de conocer la solución del electrón que se está evaluando. Es por eso, que las ecuaciones se solucionarían de forma iterativa, para esta aproximación. Por otro lado, esta aproximación tiene en cuenta que cada electrón se mueve en un potencial efectivo.

3.3. Estadísticas de espín

Hartree, en su aproximación, no tuvo en cuenta una propiedad fundamental proveniente de la mecánica cuántica. Esta es que las funciones de onda de posición las partículas deben ser completamente antisimétricas. Es decir,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_k) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_j). \quad (16)$$

Teniendo en cuenta una función completamente antisimétrica, la función de onda no se construye como un producto de funciones de posición sino como un determinante de Slater para cada una de las posiciones de las partículas. Es decir, se redefine,

$$\prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \longrightarrow \mathcal{S}_D. \quad (17)$$

Donde,

$$\mathcal{S}_D = \det \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Por lo que la función de onda sería,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Según el principio de Pauli, si dos estados son idénticos, entonces el determinante se anula. Esto significa que no se puede tener dos electrones en un mismo estado cuántico.

3.4. Ecuaciones de Hartree-Fock

Ahora, teniendo en cuenta la redefinición de la posición de las partículas en el determinante de Slater, se pueden deducir las ecuaciones de Hartree-Fock, las cuales son un avance en la descripción del sistema multiatómico. Estas tienen en cuenta los términos anteriores, el término de Hartree y un término de intercambio. Es decir,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_l V(\vec{r}_l - \vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\sum_\mu \int \psi_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \psi_\mu(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) + \dots \\ & \dots - \sum_\mu \left[\int \psi_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \psi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \psi_\mu(\vec{r}_i) = \epsilon \psi_i(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (20)$$

Donde, el índice sobre el cual se suma tiene en cuenta la interacción de los electrones con sí mismos. Estas ecuaciones satisfacen la antisimetría por lo que es una mejor aproximación para el sistema físico. Teniendo en cuenta nuevamente el principio variacional, se tiene que,

$$E_{HF} \geq E. \quad (21)$$

Sin embargo, usando la aproximación de Hartree-Fock para el cálculo de propiedades de materiales, así como la predicción de propiedades químicas, resultó en que no era, completamente, una buena aproximación.

3.5. Matriz Densidad

La matriz densidad corresponde a una forma análoga de describir un sistema físico en mecánica cuántica. Es análogo a la descripción por medio de una función de onda. Las ventajas importantes de hacer una descripción a partir de la matriz densidad radican en que se pueden entender problemas de perturbación dependientes del tiempo y problemas de múltiples partículas. La definición de la matriz densidad viene dada por,

$$\rho \equiv |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (22)$$

En un sistema compuesto, se pueden caracterizar diversas funciones de onda para diferentes grupos de partículas que se denotarán como (Ω_i) . Es decir, directamente, se debe satisfacer la condición de normalización, es decir,

$$\sum_i \Omega_i = 1. \quad (23)$$

Es decir, podemos escribir la matriz densidad como,

$$\rho \equiv \sum_i \Omega_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|. \quad (24)$$

En este caso, no necesariamente la suma de la condición de normalización debe coincidir con la dimensionalidad ya que por ejemplo, para partículas de espín (1/2) y de N=2, esto no sucede. Ahora, se demostrará una propiedad importante para el operador densidad. La propiedad corresponde a cuál sería el valor esperado de un operador específico al hacer un número de mediciones largo de ese mismo operador sobre varios estados. Inicialmente, si se quiere hacer una medición de algún observable (\mathcal{O}) , entonces se define,

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_i \Omega_i \langle \Psi_i | \mathcal{O} | \Psi_i \rangle. \quad (25)$$

Con el estado propio del operador, es posible redefinir como,

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_i \sum_{\Omega'} \Omega_i \langle \Omega' | \Psi_i \rangle |^2 \Omega'. \quad (26)$$

Podemos volver a escribir esta expresión en términos de una base general que se denotará como (Γ) .

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle &= \sum_i \Omega_i \sum_{\Gamma} \sum_{\Gamma'} \langle \Psi_i | \Gamma \rangle \langle \Gamma | \mathcal{O} | \Gamma' \rangle \langle \Gamma' | \Psi_i \rangle \\ &= \sum_{\Gamma} \sum_{\Gamma'} \left[\sum_i \Omega_i \langle \Gamma' | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Gamma \rangle \right] \langle \Gamma | \mathcal{O} | \Gamma' \rangle \\ &= \sum_{\Gamma} \sum_{\Gamma'} \langle \Gamma' | \rho | \Gamma \rangle \langle \Gamma | \mathcal{O} | \Gamma' \rangle \\ &= Tr[\rho \mathcal{O}]. \end{aligned} \quad (27)$$

Este resultado es de suma importancia en la descripción de estados físicos mediante la matriz densidad. Ahora, por otro lado, es posible demostrar también que el operador densidad es de naturaleza Hermítica y que, por otro lado, satisface la condición de normalización,

$$Tr[\rho] = 1. \quad (28)$$

3.6. Matrices densidad y principio variacional exacto

Posteriormente, en el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad, se desarrollaron aproximaciones que tenían en cuenta la descripción de la energía por medio de matrices densidad y matrices densidad reducidas. Estas se podían escribir a segundo orden, en donde la energía quedaba expresada de forma exacta. La expresión encontrada resultaba ser,

$$E = \int_{\vec{r}=\vec{r}'} \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(\vec{r}', \vec{r}) \right) \right] d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (29)$$

Sin embargo, esta ecuación tiene un problema de representabilidad. Es decir, se sabe que se obtendría una solución asociada a lograr una minimización de E de acuerdo al principio variacional. Sin embargo, el problema de representabilidad se basa en que se conoce el funcional pero el dominio de las matrices no es conocido, es decir, no se sabe cómo moverse en el dominio de las matrices. Por lo tanto, no sería una aproximación adecuada a menos de que, en algún momento, se conozca la forma del dominio de las matrices reducidas. Debido a ello, no se podría representar el funcional de forma adecuada.

3.7. Aproximación de Thomas-Fermi

La aproximación de Thomas Fermi, volviendo al hecho de que el potencial externo y el número de electrones determina la energía del sistema, se basa en buscar una expresión de la energía como función de la densidad de carga. El problema es que la densidad de carga no permite obtener la curvatura de la función de onda. Por lo tanto, Fermi planteó la denominada aproximación de densidad local.

La aproximación de densidad local dice que se toma la densidad de energía cinética, la cual corresponde a la densidad de energía cinética de un gas homogéneo no interactuante. Es decir,

$$T(\vec{r}) = A \rho^{5/3}(\vec{r}). \quad (30)$$

Y, la expresión de la energía queda como,

$$E[\rho] = A \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (31)$$

El primer término es denominado el LDA, el segundo es la interacción con el potencial externo, asociado al núcleo y el tercer término es asociado a Hartree, es decir, la interacción electrostática. Sin

embargo, la idea de Fermi, y la inclusión de efectos propuestos por Dirac, resultó en aproximaciones erróneas para elementos simples como el Argón.

3.8. Primer teorema de Hohenberg-Kohn

El teorema de Hohenberg-Kohn enuncia que la densidad es la variable básica del problema. El potencial externo y el número de electrones determinan de forma única la densidad de carga y esta densidad determina de forma única el potencial externo y el número de electrones. Es decir, hay una correspondencia entre las formas de describir un problema en mecánica cuántica.

3.9. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

El segundo teorema corresponde a la definición de un funcional universal. Se sabe que con la densidad es posible definir el potencial externo y el número de electrones está determinado de forma única. Al resolver Schrödinger es posible calcular las propiedades cuánticas. Es decir,

$$E_v[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \geq E_0. \quad (32)$$

Lo cual resultó ser un resultado sorprendente dado que se puede expresar la ecuación de Schrödinger en términos únicamente de la densidad.

3.10. Ecuaciones de Kohn-Sham

Para entender el método de Kohn-Sham y la forma en la que resultó una aproximación adecuada para el problema de un sistema multiatómico, se debe pensar en unos electrones análogos a los electrones originales del sistema los cuales viven a una distancia lejana. Estos electrones no interactúan con los originales. Los electrones análogos viven en un potencial denominado potencial de Kohn-Sham, donde el estado base de la densidad es idéntico a la densidad del sistema que sí interactúa. Estos electrones análogos no interactúan, pero se puede hacer un análisis de estos electrones que permite determinar F .

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (33)$$

Al desconocer el último término, denominado energía de correlación, se puede escribir por separado la energía total del sistema, la cual está dada por,

$$E[\{\psi_i\}] = \sum_i -\frac{1}{2} \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (34)$$

Haciendo uso del principio variacional, se puede plantear las ecuaciones de Euler-Lagrange tal que,

$$\delta \left\{ F[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \lambda \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (35)$$

$$\frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \lambda. \quad (36)$$

Insertando los términos de F que provienen de las expresiones anteriores, es posible obtener las ecuaciones de Kohn-Sham, donde todo se encuentra definido de forma adecuada.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (37)$$

Donde,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (38)$$

Pero, aún se desconoce la forma del potencial de correlación. Lo que luego se dieron cuenta es que satisface el modelo LDA desarrollado por Fermi anteriormente. Esto resultó funcionar muy bien y se empezaron a calcular diferentes propiedades de distintos materiales que permitieron establecer que era un método adecuado para la predicción de propiedades cuánticas. Sin embargo, posteriormente, surgieron métodos generalizados de LDA como la teoría de gradientes generalizados que tenía en cuenta elementos de teoría de perturbaciones adicionales, denotado como GGA y otros como WDA, Meta-GGA y aproximaciones de híbridos. Sin embargo, en un programa especializado, se solucionan de forma iterativa las ecuaciones Kohn-Sham para poder obtener las propiedades cuánticas que se quieran. Lo único que se debe definir es la forma del potencial de correlación para hacer el cálculo. Dentro de las propiedades de interés, se tiene el cálculo de los orbitales moleculares. Los orbitales HOMO se denotan como HOMO(N) y los no ocupados como LUMO(N). En el cálculo formal de la aproximación, se obtiene es la diferencia energética HOMO-LUMO lo cual permite observar la naturaleza de la molécula que se analiza y si algún tipo de perturbación, en cierta magnitud, es suficiente para permitir transiciones electrónicas. El cálculo iterativo de las ecuaciones de Kohn-Sham se basa en asumir una forma específica para la densidad y seguir un proceso iterativo, el cual se muestra en la figura 3.1.

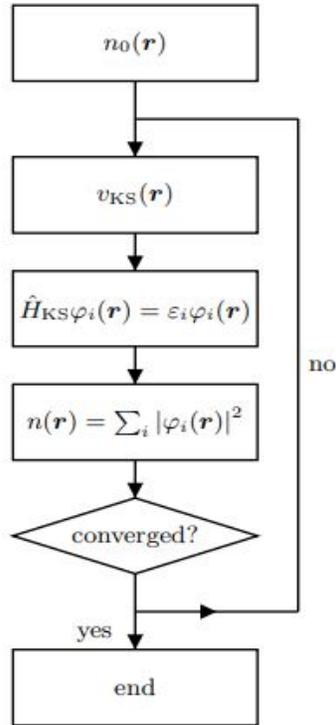


Figura 3.1: Algoritmo de iteración para obtener la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Tomado de [11]

Como es posible evidenciar, al asumir una forma de la densidad, esta se inserta en las ecuaciones de Kohn-Sham, definiendo el potencial de Kohn-Sham. Con el resultado obtenido, se calcula la densidad asociada a los electrones del sistema interactuante y si convergen, esta corresponde a la solución del sistema físico, con la cual es posible calcular cada una de las propiedades cuánticas.

4 Simulación

Con el fin de comprobar la aplicabilidad de la teoría en la obtención de propiedades de interés para sistemas moleculares en un tiempo computacional relativamente corto, se simuló una molécula simple y se calcularon los orbitales moleculares. Esta simulación se hizo en el programa de química computacional llamado GAMESS. Este es un programa que permite obtener diferentes propiedades moleculares, funciones de onda, elementos de teoría de perturbaciones y aproximaciones de teoría del funcional de la densidad.

4.1. Montaje en Avogadro

El montaje en Avogadro consistió en la construcción de cada uno de los átomos de la molécula y en la generación del archivo que sirve como entrada para GAMESS. Las condiciones del archivo son los parámetros de un proceso computacional y la naturaleza de la molécula. En el caso de los parámetros computacionales, se especificó el paso de cálculo, un método de cálculo genérico y 30 iteraciones. El método de cálculo genérico le permite al programa asumir diferentes formas de la densidad con el fin de obtener aquella que mejor pueda describir sus propiedades cuánticas. Para el metano, se especificó que se encontraba en estado gaseoso y el cálculo de orbitales moleculares haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad con el método STO-3G, el cual no requiere un tiempo computacional elevado, en comparación con otros métodos disponibles.

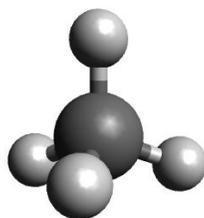
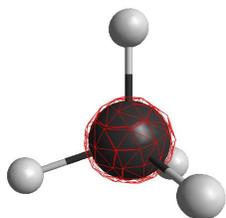


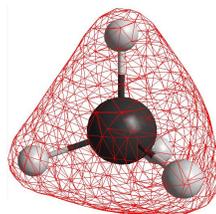
Figura 4.1: Montaje de la molécula de metano en Avogadro.

4.2. Resultados de la simulación

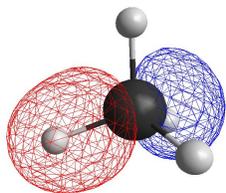
Los orbitales moleculares HOMO y LUMO hacen referencia al mayor orbital ocupado y al menor orbital no ocupado. Es decir, permitirían saber si mediante alguna perturbación del sistema cuántico, se pueden dar transiciones electrónicas. En el caso de los iso- α -ácidos, la producción de los sabores no deseados ocurre porque hay una transferencia de un electrón en un enlace que induce a la producción de MBT. Así, en el caso de una simulación para un iso- α -ácido sería necesario revisar los valores de energía que permitan esa transición. Debido a las limitaciones computacionales para la ejecución de un iso- α -ácido, se utilizará una molécula simple como el metano (CH_4) para verificar la validez del método computacional en la estimación de las propiedades moleculares. Para la ejecución de la simulación, es necesario tener un visualizador que permita ver los resultados que se obtienen. GAMESS calcula diferentes propiedades, como se indicaba anteriormente, pero del archivo del salida del programa, es de interés observar los orbitales moleculares. Ejecutando GAMESS y cargando el archivo de salida en el visualizador fue posible encontrar cada uno de los siguientes orbitales HOMO Y LUMO para el metano.



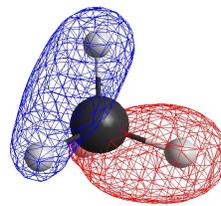
Orbital molecular HOMO(-4) con energía de -300.110 eV.



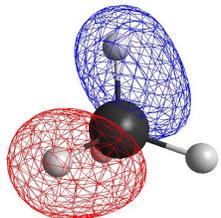
Orbital molecular HOMO(-3) con energía de -25.007 eV.



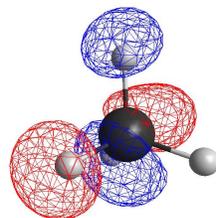
Orbital molecular HOMO(-2) con energía de -14.313 eV.



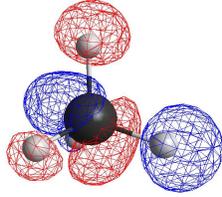
Orbital molecular HOMO(-1) con energía de -14.313 eV.



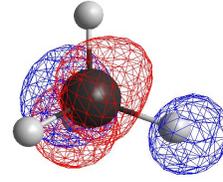
Orbital molecular HOMO con energía de -14.313 eV.



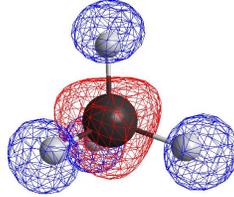
Orbital molecular LUMO con energía de 19.890 eV.



Orbital molecular LUMO(+1) con energía de 19.890 eV.



Orbital molecular LUMO(+2) con energía de 19.890 eV.



Orbital molecular LUMO(+3) con energía de 21.250 eV.

Del metano, se sabe que cada uno de los átomos que lo conforman tiene una configuración electrónica asociada. Así, por ejemplo, en el caso del carbono, se tiene que,

$$C \equiv 1s^2 2s^2 2p^2. \quad (39)$$

Y, el átomo de Hidrógeno,

$$C \equiv 1s^1. \quad (40)$$

Entonces, la forma que adquiere el metano es tetraédrica. La representación de una geometría tetraédrica es en un cubo donde, para este caso los Hidrógenos, estarían ubicados en coordenadas alternadas del cubo. Los átomos de Hidrógeno tienen una función de onda asociada y cada uno de los orbitales se puede formar con combinaciones de esas funciones de onda. Es decir, esquematizando,

$$\Psi_1 = \sum_i \Psi_{1s}^i, \quad (41)$$

donde el índice barre cada uno de los átomos de Hidrógeno. Ahora, cada una de las posibilidades que se dan en el orbital (p) dado que se tiene, (p_x, p_y, p_z) viene dada por las funciones de onda (Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4), según lo cual,

$$\Psi_2 = \Psi_{1s} + \Psi_{1s} - \Psi_{1s} - \Psi_{1s}. \quad (42)$$

$$\Psi_3 = \Psi_{1s} - \Psi_{1s} - \Psi_{1s} + \Psi_{1s}. \quad (43)$$

$$\Psi_4 = \Psi_{1s} - \Psi_{1s} + \Psi_{1s} - \Psi_{1s}. \quad (44)$$

Al unir cada uno con los orbitales del átomo de carbono, se producen los enlaces denominados $(\sigma_s, \sigma_s^*), (\sigma_{px}, \sigma_{px}^*), (\sigma_{py}, \sigma_{py}^*), (\sigma_{pz}, \sigma_{pz}^*)$. De forma gráfica, se pueden dibujar cada uno de los orbitales con el fin de observar la configuración electrónica de los átomos y la formación de enlaces. Debido a que los electrones se encuentran apareados, la naturaleza de la molécula es diamagnética.

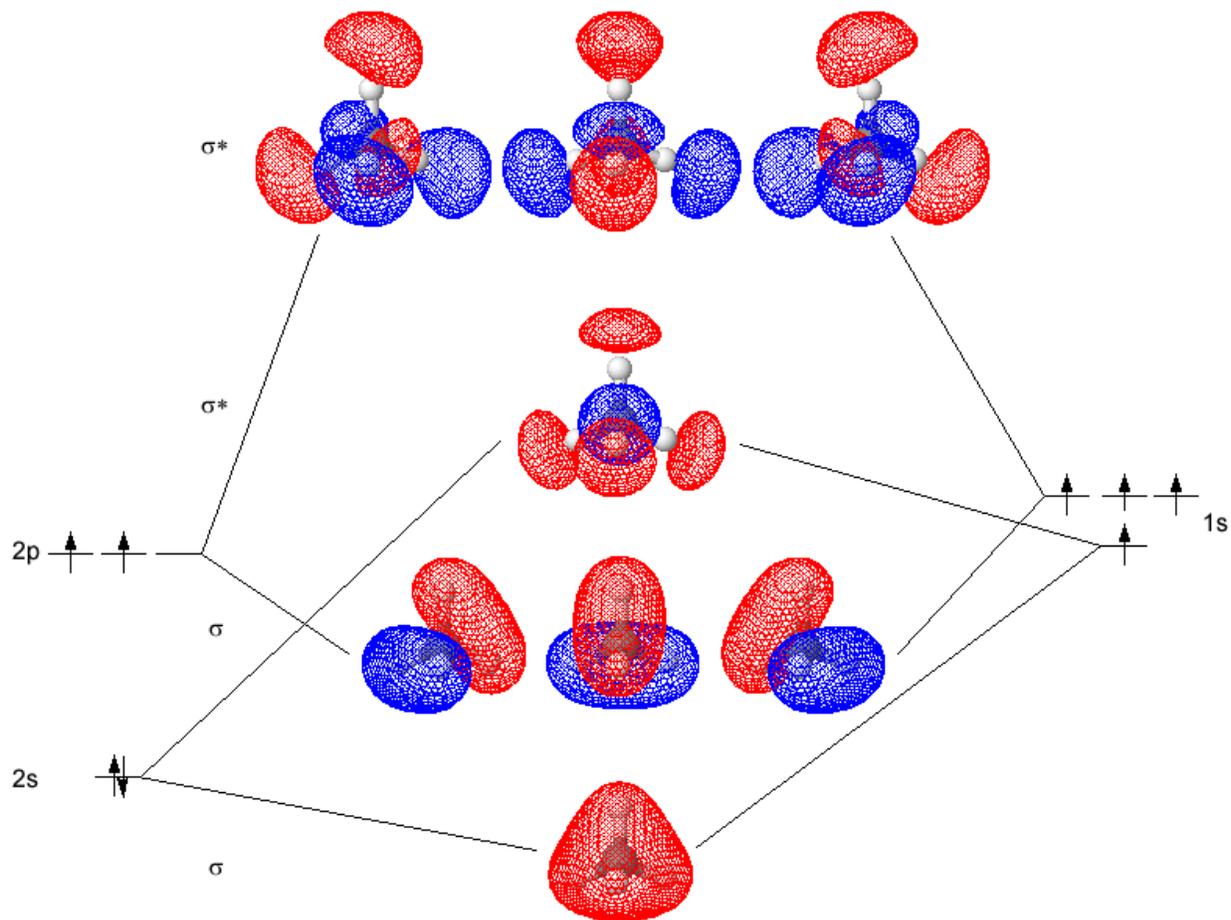


Figura 4.2: Configuraciones de los orbitales moleculares asociados a la configuración electrónica. Tomado de [12]

5 Análisis de resultados

En esta sección, se discutirán los resultados obtenidos en la simulación computacional del metano. Como fue posible ver anteriormente, los orbitales HOMO(N) y LUMO(N) se asignan, mediante las funciones de onda, a la configuración electrónica de la molécula y a la naturaleza de la molécula. Esto resultaría ser de importancia dado que se pueden hacer predicciones de propiedades macroscópicas mediante las simulaciones moleculares y, por otro lado, al obtener los valores energéticos para los orbitales moleculares se pueden hacer predicciones sobre la respuesta del sistema a perturbaciones externas que puedan cambiar el estado del mismo, o que puedan inducir algún tipo de transferencia electrónica.

Recordando que se quiere evaluar si, para una molécula en específico, algún tipo de perturbación podría afectar su estructura o su configuración, se puede evaluar el valor del gap energético de acuerdo a los valores calculados mediante las simulaciones. En el caso del metano sería de esperar que, como es una molécula neutra, la cual no interactúa a menos que se encuentre en presencia de otras especies, las energías de los orbitales indicaran una rigidez molecular elevada y una perturbación lo suficientemente grande para lograr modificarla. Los orbitales HOMO y LUMO del metano tienen los valores de energía de -14.313 eV y 19.890 eV, respectivamente. Aplicando la fórmula del gap energético en términos de las energías de los orbitales, es posible obtener su valor directamente. Este está dado por,

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}. \quad (45)$$

Donde, directamente se puede obtener que el gap energético para el metano es de 34.203 eV. El valor reportado en literatura, con el método STO-3G, para el metano, es de 33.734 eV [13]. Este método, como otros, posee algunas especificaciones en cuanto a la forma en la que tiene lugar la iteración computacional. El método STO-3G no requiere de elevados recursos computacionales para su ejecución, pero los valores energéticos se encuentran dentro de los órdenes de magnitud esperados. Por ello, es una herramienta adecuada para un cálculo inicial de energías de orbitales moleculares. Ahora bien, dado que el valor calculado corresponde al valor reportado, de forma precisa, es posible afirmar que los cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad permiten hacer un estimado inicial de comportamientos moleculares con aproximaciones adecuadas. Por otro lado, computacionalmente, el método no requiere recursos elevados en comparación a si se buscara solucionar de forma exacta con un sistema de ecuaciones de Schrödinger, en lugar de evaluar los orbitales.

Ahora bien, con el valor que se obtiene para el gap energético es posible analizar propiedades de interés sobre el comportamiento molecular. También, según la literatura, es posible calcular parámetros con los cuales se puede analizar si una molécula es de naturaleza rígida o suave, en cuanto a si es polarizable o no. Por otro lado, con dichos parámetros, se puede calcular propiedades termodinámicas que se pueden comparar, de igual forma, con parámetros reportados en la literatura. Sin embargo, para el cálculo de propiedades termodinámicas con un orden de magnitud adecuado, serían requeridos modelos más exactos, los cuales difieren respecto al STO-3G en la forma de iterar y obtener los valores de energía de los orbitales [14]. Inicialmente, se calculan los parámetros (IP) y (EA), los cuales corresponden al potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente. Estos están dados por,

$$IP = -E_{HOMO} = 14,313 \text{ eV}. \quad (46)$$

$$EA = -E_{LUMO} = -19,890 \text{ eV}. \quad (47)$$

El índice de dureza está dado por,

$$\eta = \frac{IP - EA}{2} = 17,101 \text{ eV}. \quad (48)$$

El índice de suavidad está dado por,

$$S = \frac{1}{2\eta} = 0,0292 \text{ eV}. \quad (49)$$

Note que, de estos cálculos simples es posible afirmar que la dureza de la molécula es mucho más alta que la suavidad. De acuerdo a la literatura, esto es un indicativo de que para moléculas con un valor de dureza mayor, se tiene menor probabilidad de ser polarizable mientras que si se tiene una suavidad mayor, la probabilidad de ser polarizable es mayor [14]. Ahora, por otro lado, al saber que el metano es una molécula con un índice de dureza mucho mayor que el índice de suavidad, es entonces posible afirmar que es una molécula para la cual, perturbaciones leves del estado cuántico no harán que la molécula se torne reactiva o permita transiciones electrónicas. Se necesita algún tipo de perturbación que sobrepase el valor calculado de los orbitales moleculares para cambiar el estado y dotar de reactividad química a la molécula. Este análisis y el cálculo de otras propiedades podría ser aplicable a otro tipo de moléculas de especial interés como lo son los α -ácidos. Estos compuestos poseen interacciones con la luz que, como se mencionaba anteriormente, afectan la composición química de productos. Por lo tanto, al obtener valores de sus orbitales moleculares y asociarlos al mecanismo de reacción, sería posible establecer la energía que deben superar los fotones para romper la barrera energética y tornar reactivas las moléculas del sistema.

6 Consideraciones Finales

6.1. Conclusiones

En este proyecto, se desarrolló de forma consecutiva, cada uno de los elementos de la teoría del funcional densidad, los cuales consistieron en diversas aproximaciones en las formas de solucionar sistemas moleculares complejos. Se mostraron cada una de las propuestas de distintas personalidades de la física para solucionar el problema de la complejidad de un sistema multiatómico. Como se mostró en el desarrollo, no fue sino hasta que surgió la aproximación de Kohn-Sham, que se dió una solución computacionalmente y teóricamente viable para el análisis de estos sistemas. El método resultó ser novedoso y particular en términos de la forma de su solución.

Teniendo en cuenta este método y el software GAMESS, se hicieron los cálculos de DFT para una molécula simple como el metano, con el fin de ver su aplicabilidad en la descripción de propiedades y comportamientos que se pueden extender a un nivel macroscópico. Como ejemplo de ello, los orbitales moleculares se asignan a la configuración electrónica y las energías de la molécula permiten calcular propiedades que se mostraron en la discusión y que permiten discutir el comportamiento molecular, según lo reportado en literatura. Al predecir propiedades electrónicas y entender posibles transiciones, un ejemplo de aplicación para estos cálculos de DFT sería el problema de la incidencia de fotones en moléculas que se pueden tornar reactivas, como es el caso de los α -ácidos. Sin embargo, en este estudio se logró hacer una descripción de los elementos teóricos que propone la teoría y, por otro lado, se logró hacer una simulación del metano, obteniendo que los valores energéticos corresponden a los reportados en literatura, los cuales se encuentran calculados por otros métodos; mostrando así la viabilidad y aplicabilidad de la teoría del funcional densidad como herramienta para calcular propiedades en un tiempo corto, en comparación a una solución exacta del sistema.

6.2. Trabajo futuro

Como trabajo futuro, principalmente, se tendría lograr hacer simulaciones sobre las moléculas que se encuentran involucradas en el problema de la fotosensibilidad y asociarlas al mecanismo de reacción que tienen lugar cuando inciden los fotones. Lograr la asociación de las energías que se obtengan a este mecanismo, podría determinar la barrera energética que debe superar un haz de luz que incide sobre las moléculas para inducir la producción de reacciones químicas en el sistema.

Por otro lado, se podría analizar los resultados que se obtienen con otros métodos de cálculo de orbitales moleculares, distintos al STO-3G. Esto se debe principalmente a que cada uno de los métodos posee suposiciones explícitas sobre el comportamiento molecular, que aplicarían de forma distinta para las moléculas que se están simulando. También, en el desarrollo de simulaciones por otros métodos, se tendría como trabajo adicional, lograr el cálculo de propiedades termodinámicas microscópicas, que mediante relaciones estadísticas, puedan predecir valores macroscópicos, los cuales se encuentran reportados en literatura.

Bibliografía

- [1] D. R. Cardoso, K. Olsen, J. K. Møller y L. H. Skibsted, «Phenol and terpene quenching of singlet-and triplet-excited states of riboflavin in relation to light-struck flavor formation in beer», *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 54, n.º 15, págs. 5630-5636, 2006.
- [2] R. P. Nielsen, J. L. Sørensen, M. E. Simonsen, H. T. Madsen, J. Muff, M. Strandgaard y E. G. Sogaard, «Brewing as a comprehensive learning platform in chemical engineering», *Journal of Chemical Education*, vol. 93, n.º 9, págs. 1549-1555, 2016.
- [3] I. Caballero, C. A. Blanco y M. Porras, «Iso- α -acids, bitterness and loss of beer quality during storage», *Trends in Food Science & Technology*, vol. 26, n.º 1, págs. 21-30, 2012.
- [4] C. A. Blanco, A. Rojas y D. Nimubona, «Effects of acidity and molecular size on bacteriostatic properties of beer hop derivatives», *Trends in food science & technology*, vol. 18, n.º 3, págs. 144-149, 2007.
- [5] D. De Keukeleire, J. Vindevogel, R. Szücs y P. Sandra, *The history and analytical chemistry of beer bitter acids*, 1992.
- [6] B. King y C. Duineveld, «Changes in bitterness as beer ages naturally Food Qual», *Pref.*, vol. 10, págs. 315-324, 1999.
- [7] K. Huvaere, K. Olsen, M. L. Andersen, L. H. Skibsted, A. Heyerick y D. De Keukeleire, «Riboflavin-sensitized photooxidation of isohumulones and derivatives», *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 3, n.º 4, págs. 337-340, 2004.
- [8] R. G. Parr, «Density functional theory of atoms and molecules», en *Horizons of quantum chemistry*, Springer, 1980, págs. 5-15.
- [9] C. S. Burns, A. Heyerick, D. De Keukeleire y M. D. Forbes, «Mechanism for formation of the lightstruck flavor in beer revealed by time-resolved electron paramagnetic resonance», *Chemistry—A European Journal*, vol. 7, n.º 21, págs. 4553-4561, 2001.
- [10] D. J. Griffiths y D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018.
- [11] C. Fiolhais, F. Nogueira y M. A. Marques, *A primer in density functional theory*. Springer Science & Business Media, 2003, vol. 620.
- [12] C. Jon, «Methane Molecular Orbitals», 2019.
- [13] R. D. Johnson III, «NIST 101. Computational chemistry comparison and benchmark database», 1999.

- [14] V. Choudhary, A. Bhatt, D. Dash y N. Sharma, «DFT calculations on molecular structures, HOMO–LUMO study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes», *Journal of computational chemistry*, vol. 40, n.º 27, págs. 2354-2363, 2019.

Bibliografía Anotada

- [1] Esta referencia sirvió para revisar cada uno de los elementos teóricos en la producción de la cerveza, en cuanto al tipo de compuestos presentes y la naturaleza de los mismos.
- [2] Esta referencia, al igual que la primera, permitió analizar elementos de la ingeniería de la producción de la cerveza y la importancia del entendimiento del problema de fotosensibilidad en la industria cervecera.
- [3] Esta referencia permitió analizar el fenómeno de fotodegradación de compuestos y relacionarlo directamente con los iso- α -ácidos, para así identificar su aplicabilidad industrial.
- [4] En analogía a la primera referencia, esta permitió identificar los compuestos presentes en la cerveza, así como entender el sabor característico de la cerveza.
- [5] Esta referencia permitió entender que los iso- α -ácidos son los responsables, en gran medida, de la estabilidad de la cerveza, así como de percepciones sensoriales que tiene el consumidor del producto final.
- [6] Esta referencia se correlaciona con la referencia 7 en el sentido de que se analizan otras causas de degradación de la cerveza y donde se muestra que la fotodegradación permite los cambios más significativos en un tiempo menor.
- [7] Esta referencia sirvió para analizar que los generadores de las reacciones de fotodegradación son fundamentalmente ejecutadas por los compuestos tipo iso- α -ácidos y la incidencia de luz ubicada en el rango visible.
- [8] Esta referencia proporcionó una introducción a la teoría del funcional de la densidad, con una explicación profunda de cómo se expresa cada uno de los términos de la ecuación de Schrödinger para el sistema multiatómico. Por otro lado, permitió ver las limitaciones de cada una de las aproximaciones que se han realizado históricamente.
- [9] Esta referencia permitió evaluar los estudios que se han realizado acerca de si el lúpulo es la materia prima que, en las cervezas, induce a la formación de sabores no deseados.
- [10] Esta referencia permitió recordar elementos de la mecánica cuántica necesarios para abordar la teoría del funcional de la densidad, así como entender las limitaciones de la mecánica cuántica en la descripción de sistemas moleculares de forma analítica.
- [11] Esta referencia permitió evaluar el método de resolución del software GAMESS para obtener los orbitales moleculares, así como estudiar el algoritmo iterativo para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

- [12] Esta referencia permitió obtener la información de la formación de enlaces con los orbitales moleculares y cómo se relacionaba esto con la configuración electrónica de cada uno de los átomos constituyentes de la molécula.
- [13] Esta referencia permitió evaluar si cada uno de los parámetros calculados con la información obtenida a partir de los orbitales moleculares, concordaba con lo reportado en literatura para el metano. También, permitió retormar los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO tabulados para el metano.
- [14] Esta referencia permitió ver cómo eran los cálculos y el análisis correspondiente para los valores de energía encontrados para los orbitales moleculares. Por otro lado, permitió ver la forma de calcular propiedades adicionales que permiten hacer predicciones sobre el comportamiento molecular.