

UNA NUEVA HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LA RESONANCIA EN DOCENCIA QUÍMICA

A NEW TOOL FOR THE STUDY OF RESONANCE IN CHEMICAL EDUCATION

Francisco Torrens¹, Gloria Castellano²

(1) Universitat de València, Institut Universitari de Ciència Molecular, Edifici d'Instituts de Paterna, A.C.
No. 22085, E-46071 Valencia - España

(2) Universidad Católica de Valencia *San Vicente Mártir*, Facultad de Veterinaria y Ciencias Experimentales,
Guillem de Castro-94, E-46001 Valencia - España
(e-mail: Francisco.Torrens@uv.es)

Recibido: 23/10/2013 - Evaluado: 23/12/2013 - Aceptado: 14/01/2014

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar un proyecto basado en el computador, para el que se ha escrito el logicial POLAR y una versión de PAPID para el estudio del tema de la resonancia en Química. Ambos algoritmos permiten una mejor estrategia didáctica y adaptación metodológica al estudio de las propiedades moleculares en docencia Química. Los profesores encontrarán las opciones de POLAR y PAPID muy útiles para demostraciones. Queda todavía por explorar la acomodación metodológica de estos programas informáticos para enriquecer las actuales técnicas de enseñanza. Realizar nuevos algoritmos en situaciones de aprendizaje es técnicamente sencillo, pero comprobar su utilidad en la práctica de la docencia es extraordinariamente complejo y requiere una investigación que apenas ha comenzado. El tema de la resonancia en Química representa una oportunidad para la integración de la docencia y la investigación dentro del Espacio Europeo de Educación Superior.

ABSTRACT

The objective of this study is to present a computer-based project, for which our program POLAR and our version of PAPID were written for the study of the subject of resonance in chemistry. Both algorithms allow a better didactic strategy and methodological adaptation for the study of molecular properties in chemical education. Teachers will find the options of POLAR and PAPID useful for demonstrations. It is still to be explored the methodological application of these computational programs enriching the present teaching techniques. Implementing new algorithms in learning situations is technically simple, but checking their usefulness in teaching practice is extraordinarily complex and requires a research that has hardly begun. The topic of resonance in chemistry represents an opportunity for the integration of teaching and research into the European Space for Higher Education.

Palabras clave: visualización de propiedad; proyecto basado en computador; estrategia didáctica; adaptación metodológica

Keywords: property visualization; computer-based project; didactic strategy; methodological adaptation

INTRODUCCIÓN

Una simple manera de entender la emergencia de varios efectos ópticos en muchas sustancias se basa en un modelo de dipolos atómicos que obran recíprocamente. Se mira los átomos de una molécula como partículas isotropas, las cuales obran recíprocamente *vía* los momentos dipolares inducidos en ellos por un campo eléctrico externo. En una molécula diatómica AB cuyos átomos presentan polarizabilidades isotropas α_A y α_B , respectivamente, el modelo aditivo de polarizabilidad permite calcular la polarizabilidad molecular isotropa $\alpha_{mol} = \alpha_A + \alpha_B$. La forma diagonal de α_{mol} muestra un solo componente:

$$\alpha_{mol} = \begin{bmatrix} \alpha_A + \alpha_B & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_A + \alpha_B & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_A + \alpha_B \end{bmatrix} \quad (1)$$

En el modelo de polarización por dipolos inducidos que obran recíprocamente, la polarizabilidad molecular de AB se puede expresar en forma simple y explícita. La forma diagonal de α_{mol} anisótropa presenta dos distintos componentes α_{\parallel} y α_{\perp} , paralelo y perpendicular, respectivamente, al eje del enlace. Las ecuaciones de Silberstein para este caso resultan (Silberstein, 1917a, 1917b, 1917c):

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha_A + \alpha_B + 4\alpha_A\alpha_B/r^3}{1 - 4\alpha_A\alpha_B/r^6} \quad (2)$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\alpha_A\alpha_B/r^3}{1 - \alpha_A\alpha_B/r^6} \quad (3)$$

$$\alpha_{mol} = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (4)$$

La polarizabilidad media $\bar{\alpha}$ y anisotropía δ se definen por:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3 \quad (5)$$

$$\delta = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/\bar{\alpha} \quad (6)$$

Como un ejemplo de la manera en la cual la polarizabilidad molecular depende de las polarizabilidades atómicas, se considera la molécula isotropa metano (CH₄) (Applequist *et al.*, 1972). Ciertas características de esta dependencia se ilustran en la superficie de la Figura 1. La aditividad de las polarizabilidades atómicas requeriría que la superficie fuera un plano, lo cual es aproximadamente cierto en la vecindad del origen donde las acciones recíprocas son pequeñas. Sin embargo, la polarizabilidad experimental del CH₄ resulta 2.62Å³, la cual se alcanza sólo en regiones de la superficie donde la influencia de las acciones recíprocas es marcada. Note una curva de discontinuidad a lo largo de la cual la polarizabilidad tiende a $\pm\infty$. Este comportamiento se ve en las superficies de polarizabilidad de varias moléculas que se ha explorado de manera similar. Su emergencia para moléculas diatómicas se puede ver en las Ecuaciones (2) y (3) donde los denominadores se anulan cuando $\alpha_A\alpha_B$ tiende a $r^6/4$ o r^6 , respectivamente. Para este caso α_A y α_B se relacionan inversamente a lo largo de la curva de discontinuidad, la cual en el plano $\alpha_H - \alpha_C$ cumple la relación $\alpha_H\alpha_C = 0.193\text{Å}^6$ que es de la forma esperada para

las moléculas diatómicas, aunque la constante numérica no es predecible a partir de las Ecuaciones (2) o (3). El significado de una polarizabilidad $\pm\infty$ es que la molécula está en un estado de resonancia y absorbe energía del campo eléctrico aplicado, lo que ocurre a pesar del hecho de que no se introduce ninguna propiedad de absorción de los átomos. El comportamiento del modelo se puede entender a partir de su próxima relación con el clásico sistema de N osciladores acoplados el cual, asimismo, muestra resonancia bajo otras condiciones diferentes de las de resonancia de los osciladores aislados (Kauzmann, 1957). Se puede predecir las propiedades de absorción (Mahan, 1964; Philpott, 1969; Rhodes & Chase, 1967) de algunos tipos de sistemas a partir de la aproximación de dipolos puntuales que obran recíprocamente usada en el presente informe, pero parece dudoso que esto pudiera ser hecho de forma fidedigna para moléculas con el modelo; el desprecio del intercambio electrónico entre átomos es probablemente serio. En la inmediata vecindad de la condición de resonancia, la polarizabilidad está obligada a ser errónea porque el modelo no tiene en cuenta efectos de amortiguación, los cuales prevendrían que la polarizabilidad tendiera a infinito. Se mira las condiciones de resonancia, dondequiera que aparezcan, simplemente como indicaciones de que el acoplamiento entre los átomos excede de lejos el alcance que se puede tratar con el modelo.

En publicaciones anteriores se presentó las didácticas empíricas de la congelación del agua y forma molecular, representación de propiedades moleculares, filogénesis de los simios antropoides, análisis fractal de la estructura terciaria de las proteínas, análisis de orbitales híbridos fractales en la estructura terciaria de proteínas modelo, modelado de sistemas multicelulares complejos, competición tumor-células inmunes, clasificación estructural de moléculas complejas, diversidad molecular *vía* técnicas de inteligencia artificial, teoría de la información, entropía informacional y conjetura de equipartición y nueva herramienta para la interrogación de la estructura macromolecular. La abstracción asociada al tema de los campos polarizantes de fuerza conduce al uso de modelos y teorías diferentes para comprender el concepto de resonancia, haciendo que esta materia sea bastante compleja.

El objetivo del presente estudio es presentar un proyecto basado en el ordenador para una nueva aproximación metodológica al estudio del tema de la resonancia en Química, en enseñanza superior en el Grado en Química, y analizar si representa una oportunidad para la integración de la docencia y la investigación dentro del Espacio Europeo de Educación Superior.

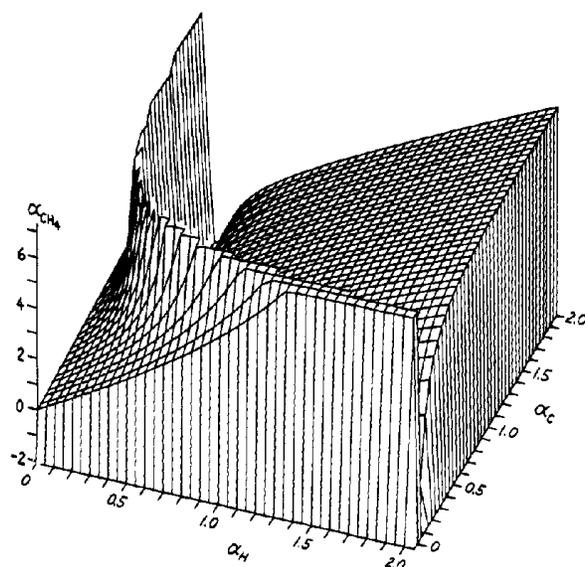


Fig. 1: Polarizabilidad de CH_4 vs. polarizabilidades de H y C (Applequist *et al.*, 1972). Unidades son \AA^3 . Dibujado con la subrutina THREEED (H. Jespersen, Iowa State University Computation Center). La coordenada vertical se trunca a 7 y -2

METODOLOGÍA

La polarizabilidad dipolo-dipolo α se calcula con el modelo de polarización por dipolos inducidos que obran recíprocamente después de Silberstein, el cual calcula tensores puntuales anisótropos de polarizabilidad efectiva por el método de Applequist et al. Polarizabilidad molecular α_{ab}^{mol} es respuesta lineal al campo eléctrico externo:

$$\mu_a^{\text{ind}} = \alpha_{ab}^{\text{mol}} E_b^{\text{ext}} \quad (7)$$

donde μ_a^{ind} es el momento dipolar molecular inducido y $a, b, c...$ denotan coordenadas cartesianas (Torrens, 2002, 2003a, 2004a, 2004b; Torrens & Castellano, 2009). Considerando un conjunto de N polarizabilidades atómicas que obran recíprocamente, el momento dipolar inducido en cada átomo presenta también una contribución de los otros átomos:

$$\mu_{p,a}^{\text{ind}} = \alpha_{p,ab} \left(E_b^{\text{ext}} + \sum_{q \neq p}^N T_{pq,bc}^{(2)} \mu_{q,c}^{\text{ind}} \right) \quad (8)$$

donde $T_{pq,bc}^{(2)}$ es el tensor gradiente del campo eléctrico:

$$T_{pq,ab}^{(2)} = \frac{3r_{pq,a} r_{pq,b}}{r_{pq}^5} - \frac{\delta_{ab}}{r_{pq}^3} \quad (9)$$

donde r_{pq} es la distancia entre los átomos p y q , y δ representa la *función delta* de Kronecker: $\delta(a,b) = 1$ si $a = b$, y $\delta(a,b) = 0$ si $a \neq b$. La polarizabilidad molecular se puede escribir como:

$$\alpha_{ab}^{\text{mol}} = \sum_p^N \alpha_{p,ab}^{\text{eff}} = \sum_{q,p}^N B_{pq,ab} \quad (10)$$

donde α_p^{eff} es la polarizabilidad efectiva del átomo p , y \mathbf{B} el tensor de relevos de los N -cuerpos (en notación supertensorial):

$$\mathbf{B} = (\alpha^{-1} - T^{(2)})^{-1} \quad (11)$$

La diferencia entre el logicial POLAR propuesto y la versión del programa PAPID utilizada está en los diferentes esquemas de parametrización usados para las iniciales polarizabilidades atómicas. El algoritmo PAPID usa valores atómicos α_p ajustados a cálculos de alta calidad, mientras POLAR lleva a cabo un cálculo individual más simple para cada molécula, con vistas a explotar la diferencia entre diferentes átomos en diversos grupos funcionales en varios ambientes moleculares. Se ha introducido mejoras en el modelo de polarización:

1. Para construir el tensor de relevos \mathbf{B} , el tensor de polarizabilidades atómicas $\alpha_p = \alpha_p^\sigma + \alpha_p^\pi$ se ha usado en lugar de la polarizabilidad escalar α_p . El tensor de polarizabilidad atómica se calcula de acuerdo con:

$$\alpha^\sigma = \sum_{\text{bonds}} \frac{3\alpha^\sigma}{\alpha_\parallel^\sigma + 2\alpha_\perp^\sigma} \begin{bmatrix} \alpha_\perp^\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\perp^\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\parallel^\sigma \end{bmatrix} = \sum_{\text{bonds}} \frac{3\alpha^\sigma}{3.676} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1.676 \end{bmatrix} \quad (12)$$

donde el eje z es la dirección del enlace en cada conexión. La diagonal de α^σ contiene dos componentes: α_\parallel^σ y α_\perp^σ , paralelo y perpendicular al eje de enlace. El parámetro $\alpha_\parallel^\sigma/\alpha_\perp^\sigma = 1.676$ se obtuvo ajustando las isotropas polarizabilidades de enlace de Vogel (1948). Se introdujo las polarizabilidades de enlace en la base de datos del logicial SIBFA (Gresh *et al.*, 1979). Se evaluó las escalares polarizabilidades atómicas π con una modificación del método de orbitales moleculares de Hückel. El parámetro β de Hückel se varía *vs.* el ángulo de torsión: $\beta = \beta_0 \cos^{1.15} \theta$, donde β_0 es el del benceno (Joachim *et al.*, 1992). El tensor de polarizabilidad atómica π resulta:

$$\alpha^\pi = \sum_{\text{bonds}} \frac{3\alpha^\pi}{2\alpha_{||}^\pi + \alpha_{\perp}^\pi} \begin{bmatrix} \alpha_{||}^\pi & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{||}^\pi & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^\pi \end{bmatrix} = \sum_{\text{bonds}} \frac{3\alpha^\pi}{3.741} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1.741 \end{bmatrix} \quad (13)$$

donde el plano $x-y$ es el plano σ . Las $\alpha_{||}^\pi$ y α_{\perp}^π son paralela y perpendicular al plano σ , respectivamente. El parámetro $\alpha_{\perp}^\pi/\alpha_{||}^\pi = 1.741$ se obtuvo ajustando las polarizabilidades experimentales de moléculas aromáticas.

2. Se usa funciones de amortiguación en el cálculo del tensor de acciones recíprocas para prevenir que la polarizabilidad tienda a infinito (Birge 1980; Voisin & Cartier, 1993; Voisin *et al.*, 1992). Thole (1981), propuso:

$$\mathbf{T}_{pq,\alpha\beta}^{(2)} = \frac{3v_{pq}^4 \mathbf{r}_{pq,\alpha} \mathbf{r}_{pq,\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^5} - \frac{(4v_{pq}^3 - 3v_{pq}^4) \delta_{\alpha\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^3} \quad (14)$$

donde $v_{pq} = r_{pq}/s_{pq}$, si $r_{pq} < s_{pq}$; de otro modo $v_{pq} = 1$. El factor $s_{pq} = 1.662(\alpha_p \alpha_q)^{1/6}$. Miller (1990a, 1990b) sugirió:

$$\mathbf{T}_{pq,\alpha\beta}^{(2)} = \left(\frac{3\mathbf{r}_{pq,\alpha} \mathbf{r}_{pq,\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^3} \right) \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mathbf{r}_{pq}}{0.7\rho_{pq}} \right)^{10} \right] \right\} \quad (15)$$

con $\rho_{pq} = \rho_p + \rho_q$ (suma de los radios de van der Waals).

3. Se desprecia las acciones recíprocas entre átomos enlazados y aquéllos a una distancia en $[r^{\text{inf}}, r^{\text{sup}}]$. Los iniciales valores son $[0, 10^{30}]$ u.a. El cálculo comienza con un valor de r^{inf} , *e.g.*, $r^{\text{inf}} = 0$, y aumenta r^{inf} en una unidad atómica ($\Delta r = 1$ u.a.) cada vez que se detecta condiciones de resonancia hasta r^{sup} .

4. Cuatro pruebas indican una condición de resonancia: ensayar si el tensor \mathbf{B}^{-1} es singular, si el tensor \mathbf{B}^{-1} no se define positivo, si el tensor \mathbf{B} no se define positivo y si algún tensor efectivo \mathbf{B}_p no se define positivo.

5. Se obtiene correcciones vibracionales por una modificación de incrementos de polarizabilidades atómicas.

6. Se ha incluido las polarizabilidades experimentales en la base de datos (Applequist, 1977).

La optimizada versión del código POLAR se ha introducido en el código de mecánica molecular (MM2) (Allinger, 1977), su extensión a complejos de coordinación de metales de transición (MMX) (Deiters *et al.*, 1977) y el código de energía conformacional empírica para péptidos (ECEPP2) (Némethy *et al.*, 1983). Estas versiones se llaman MMID2, MMXID2 (Torrens, 2003b, 2004c, 2004d, 2004e) y ECEPPID2.

Tabla 1: Correcciones vibracionales para las polarizabilidades atómicas efectivas y molecular media del metano

Átomo	α^a	$R_{\text{H-C}}^b$	$\alpha(\text{CH}_4)^c$	$R_{\text{H-C}}^{\text{vib},d}$	α^e	α_{vib}^f	$\alpha^{\text{vib}}(\text{CH}_4)^g$
H	0.135	–	0.123	–	1.233	0.159	0.146
C	0.878	–	1.288	–	-2.081	0.838	1.308
CH ₄	1.418	1.113	1.779	1.094	–	1.474	1.892

^a Polarizabilidades isotropas atómicas y molecular aditiva media (Å^3), ^b Longitud del enlace C-H (Å), ^c Polarizabilidades atómicas efectivas medias y molecular media (Å^3). ^d Longitud del enlace C-H (Å) de referencia para calcular α' . ^e Derivadas de polarizabilidad para los modos vibracionales H-C y C-H (Å^2). ^f Polarizabilidades isotropas atómicas corregidas por vibración y molecular aditiva media (Å^3). ^g Polarizabilidades atómicas efectivas medias y molecular media corregidas por vibración (Å^3).

RESULTADOS

La derivada del tensor de polarizabilidad molecular α' con respecto a la coordenada normal de vibración Q es:

$$\alpha' = - \sum_{i,j,k,l} \mathbf{B}^{ij} \cdot (\mathbf{A}^{jk})' \cdot \mathbf{B}^{kl} \quad (16)$$

donde $(\mathbf{A}^{jk})'$ es la derivada de \mathbf{A}^{jk} con respecto a Q , \mathbf{A}^{jk} el tensor inverso de polarizabilidad $\mathbf{A}\boldsymbol{\mu} = \mathbf{E}$, $\boldsymbol{\mu}$ el vector momento dipolar inducido, \mathbf{E} el vector campo eléctrico y $\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$ el tensor de relevos de polarizabilidad. La derivada $(\mathbf{A}^{jk})'$ se calcula para $j \neq k$, a partir del tensor de transformación desde un sistema de coordenadas cartesianas en coordenadas normales para el modo vibracional $\mathbf{A}^{jk} = \mathbf{T}^{jk}$ ($\forall j \neq k$), donde \mathbf{T}^{jk} es el tensor gradiente del campo eléctrico. Sin embargo, se calcula los elementos diagonales $(\mathbf{A}^{jj})'$ puesto que el modelo tiene en cuenta la dependencia de las polarizabilidades atómicas vs. la longitud de los enlaces, lo cual conduce a imponer una indispensable *hipótesis suplementaria*: la corrección vibracional de polarizabilidades atómicas para promediar modos vibracionales moleculares de tensión. Las modificadas polarizabilidades atómicas resultan:

$$\alpha_j = \alpha_j^0 + \sum_n \left(\frac{d\alpha_j}{dR_n} \right) R_n \quad (17)$$

donde R_n es el desplazamiento de la n -ésima longitud de enlace desde su valor experimental en equilibrio y α_j^0 la polarizabilidad atómica de la unidad j en la configuración de reposo de la molécula. Optimizando las relaciones $d\alpha_j/dR_n$ para representar los valores experimentales de la derivada del tensor de polarizabilidad molecular α' , es posible modelar las variaciones de polarizabilidad molecular durante las vibraciones de enlace. La ecuación (17) es una hipótesis indispensable para una adecuada representación de α' , sin la cual las registradas variaciones serían de signo opuesto a las magnitudes experimentales. La Tabla 1 lista las correcciones vibracionales para las polarizabilidades atómicas efectivas y molecular del CH_4 . Se incluye mejoras:

1. Para el tensor de relevos de polarizabilidad \mathbf{A} se usa tensores atómicos $\alpha_i = \alpha_i^\sigma + \alpha_i^\pi$ en lugar de escalares α_i .
2. Se usa un tensor amortiguado de acciones recíprocas para prevenir que la polarizabilidad tienda a infinito.

a. Böttcher propuso:

$$\mathbf{T}_{pq,\alpha\beta}^{(2)} = \frac{3\mathbf{r}_{pq,\alpha}\mathbf{r}_{pq,\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^3} \quad (18)$$

donde $\mathbf{T}^{(2)}$ es el tensor gradiente del campo eléctrico \mathbf{E} y δ representa la función delta de Kronecker.

b. Thole sugirió:

$$\mathbf{T}_{pq,\alpha\beta}^{(2)} = \frac{3v_{pq}^4 \mathbf{r}_{pq,\alpha}\mathbf{r}_{pq,\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^5} - \frac{(4v_{pq}^3 - 3v_{pq}^4)\delta_{\alpha\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^3} \quad (19)$$

donde $v_{pq} = r_{pq}/s_{pq}$ si $r_{pq} < s_{pq}$, de otro modo $v_{pq} = 1$. Las α_p parametrizan por *ab initio* Hartree–Fock acoplado.

c. Miller propuso:

$$\mathbf{T}_{pq,\alpha\beta}^{(2)} = \left(\frac{3\mathbf{r}_{pq,\alpha}\mathbf{r}_{pq,\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\mathbf{r}_{pq}^3} \right) \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mathbf{r}_{pq}}{0.7\rho_{pq}} \right)^{10} \right] \right\} \quad (20)$$

con $\rho_{pq} = \rho_p + \rho_q$ (suma de los radios de van der Waals).

3. Se desprecia las acciones recíprocas entre átomos enlazados y entre aquellos a una distancia en $[r^{inf}, r^{sup}]$. Los iniciales valores son $[0, 10^{30}]$ u.a. y r^{inf} aumenta si se detecta resonancia.
4. Se incluye los siguientes ensayos que indican una condición de resonancia.
 - a. Ensayo de si el tensor \mathbf{B}^{-1} es singular, donde \mathbf{B} es el tensor de relevos de polarizabilidad.
 - b. Ensayo de si el tensor \mathbf{B}^{-1} no se define positivo.
 - c. Ensayo de si el tensor \mathbf{B} no se define positivo.
 - d. Ensayo de si algún tensor efectivo \mathbf{B}_p no se define positivo.
5. Las polarizabilidades atómicas mejoran con correcciones vibracionales para modos vibracionales de tensión.
6. Las polarizabilidades atómicas permiten seleccionar entre valores optimizados *ab initio* y experimentales.
7. Las clases atómicas se pueden bien leer desde el archivo de entrada, bien asignar por el logicial.
8. La molécula se puede reorientar por sus ejes principales de inercia.
9. Se incluye en la base de datos las polarizabilidades de los átomos He–B, Ne–S, Ar–Se, Kr–Te y Xe.
10. Se incluye los optimizados parámetros experimentales de polarización en la base de datos para las clases de H (alcano, alcohol, aldehído, amida, amina y aromático), C (alcano, carbonilo, nitrilo y aromático), N (amida, amina y nitrilo), O (alcohol, éter y carbonilo), F, Cl, Br e I (haloalcano).

DISCUSIÓN

El término resonancia se refiere a un conjunto de fenómenos relacionados con los movimientos periódicos o casi periódicos, en que se produce reforzamiento de una oscilación al someter el sistema a oscilaciones de una frecuencia determinada. Más concretamente el término puede referirse en mecánica a la resonancia mecánica de una estructura o cuerpo, la cual es el aumento en la amplitud del movimiento de un sistema debido a la aplicación de fuerza pequeña en fase con el movimiento. Un ejemplo familiar de resonancia es empujar a una persona en un columpio del patio de recreo, el cual actúa como un péndulo.

El concepto de resonancia es fundamental en Física y Química. La interacción de la radiación electromagnética con la materia se soporta en la resonancia, y su asimilación es importante para la comprensión de los diferentes aspectos relacionados con la estructura interna de la materia y de las propiedades macroscópicas y microscópicas de las sustancias.

La resonancia ocurre cuando un sistema es capaz de almacenar y transferir fácilmente energía entre dos o más diferentes modos de almacenamiento, *e.g.*, energías cinética y potencial en el caso de un péndulo. Sin embargo, nuestro modelo no tiene en cuenta que la molécula pueda absorber energía del campo eléctrico aplicado porque no se introduce ninguna propiedad de absorción de los átomos. Por lo tanto, se mira las condiciones de resonancia simplemente como indicaciones de que el acoplamiento entre los átomos excede de lejos el alcance que se puede tratar con el modelo. El estudio de la resonancia se incorporó en diferentes fases del Grado de Química en la Universitat de València. La herramienta propuesta ayudó a la comprensión del concepto de resonancia e interacción de la radiación electromagnética con la materia.

El análisis de la resonancia es más sencillo que el de la reacción química oscilante (reloj químico) de Belousov–Zhabotinsky, ciclo del ácido cítrico o de los ácidos tricarbónicos de Krebs, bandadas de pájaros, bancos de peces o comportamiento de órganos biológicos. El examen de las células vivas es incluso más elaborado. Además, existen los complicados sistemas caóticos: ecuaciones depredador–presa de Lotka–Volterra, extinción de especies, resiliencia (capacidad de las comunidades de soportar, adaptarse y recuperarse a perturbaciones ambientales adquiriendo nuevas herramientas) de ecosistemas, meteorología, clima, *etc.*

Reiniciar el interés en los alumnos que desean estudiar Química al nivel de Grado y más allá es con mucho ofrecer interesantes cursos y prácticas sesiones, las cuales permitan a los alumnos usar moderna instrumentación que ponga la teoría del libro de texto en sus manos de una manera fácil de usar y directa. Este reto es para los profesores y los que trabajan en desarrollar relevantes lógicos informáticos que exciten a los químicos del mañana. No se sabe si el modelo de formación experimentado con esta herramienta didáctica va a ser ejercido o no para los futuros profesores en su vida profesional, pero se cree que se ha dado un primer paso en esa dirección.

El Profesor Michael W. Tausch (Universidad de Wuppertal, Alemania), propuso un proyecto para la modernización del currículum en educación química, el cual resalta el papel de la luz, sobre química para un mundo sostenible: (1) Investigación en educación química. Sin embargo, ¿cuánta teoría se necesita para enseñar fotoquímica? (2) ¿Por qué fotoquímica? (3) Experimentos y aplicaciones. El experimento se requiere didácticamente conciso y científicamente consistente, tanto el experimento del profesor (para demostrar el efecto) como los experimentos de los estudiantes (para investigar la influencia de los parámetros). ¿Cómo diseñarlo? Pensando en las propiedades del sistema.

La inversión comercial en educación práctica (en Química Práctica, Física Práctica, *etc.*) es una decisión sabia. La idea de formación del aprendiz no es nueva o inusual; ha estado funcionando desde la Edad Media. Rolls-Royce paga regularmente a 900 aprendices para asegurarse una permanente fuerza de trabajo competente. Esta acción es buena para la compañía, sus clientes, trabajadores y la economía. Alemania ha estado apoyando este concepto durante años.

Las determinadas polarizabilidades atómicas son adecuadas para calcular polarizabilidades moleculares razonablemente exactas de moléculas poliatómicas y tienen mayor validez, en general, que los valores aditivos para calcular acciones recíprocas entre átomos en moléculas. Se puede atribuir ampliamente las anisotropías de una vasta variedad de moléculas poliatómicas a dipolos atómicos que obran recíprocamente, en apoyo de las sugerencias de Silberstein y Applequist. La variedad de propiedades moleculares de las cuales se puede dar cuenta sugiere, al menos aproximadamente, que el modelo de dipolos atómicos que obran recíprocamente es una razonable reproducción de las moléculas reales. El modelo es atractivo porque requiere relativamente poca información para prácticos cálculos. Se espera que subsiguiente investigación en el modelo conducirá a refinamientos y expansiones a otras propiedades; *e.g.*, la teoría se ha extendido para incluir efectos debidos a la no lineal respuesta de los átomos a un campo eléctrico aplicado y considerar el papel de más altas acciones recíprocas multipolares en rotación óptica. Ambos desarrollos deberían tener significativos efectos sobre las propiedades discutidas en este informe. Incluso si uno está interesado sólo en la respuesta dipolar del sistema, la cual se expresa por apropiados elementos del tensor \mathbf{A}^{-1} , esa contestación viene influida por todos los órdenes de respuesta multipolar en virtud de la dependencia de cada elemento de \mathbf{A}^{-1} de todos los elementos de \mathbf{A} . Una *hipótesis suplementaria* es indispensable para una adecuada representación de la derivada de la polarizabilidad, sin la cual las registradas variaciones serían de signo opuesto a las magnitudes experimentales. El modelo de átomos puntuales es no sólo una aproximación matemática para las moléculas reales sino también un sistema bien definido, cuyo comportamiento se puede calcular hasta un alto grado de exactitud sobre la base de conocidas leyes físicas: donde el comportamiento de una molécula real es semejante al del modelo, uno se forma una idea de las emergencias del comportamiento; donde se encuentran discrepancias, *e.g.*, resonancias, se puede concluir que la molécula no es como el modelo. Los resultados del presente trabajo claramente indican que, a causa de las diferencias observadas entre los cálculos de polarizabilidad molecular con el logicial POLAR y la versión del programa PAPID propuestos, se debería recalibrar POLAR. Los valores computados con POLAR son

bastante mayores que aquellos obtenidos con el algoritmo de referencia PAPID, y los valores de polarizabilidad de POLAR no aumentan monotónicamente con las distancias de enlace.

CONCLUSIONES

A partir de los presentes resultados y discusión se puede extraer las siguientes conclusiones.

1. Se ha escrito el logicial POLAR y la versión de PAPID para el estudio del tema de la resonancia en Química. Ambos programas permiten una mejor estrategia didáctica y adaptación metodológica al estudio de las propiedades moleculares en la enseñanza de la Química. Los profesores encontrarán las opciones de POLAR y PAPID muy útiles para demostraciones. Además, se puede usar ambos algoritmos por los estudiantes para explorar el concepto de resonancia y sus implicaciones en Química.
2. El estudio de la resonancia se incorporó en diferentes fases del Grado de Química. La herramienta ayudó a la comprensión del concepto de resonancia e interacción de la radiación electromagnética con la materia.
3. Queda todavía por explorar la acomodación metodológica de estos logicales informáticos para enriquecer las actuales técnicas de enseñanza. Escribir nuevos programas en situaciones de aprendizaje es técnicamente sencillo, pero comprobar su utilidad en la práctica de la docencia es extraordinariamente complejo y requiere una investigación que apenas ha comenzado.
4. El tema de la resonancia en Química representa una oportunidad para la integración de la docencia y la investigación dentro del Espacio Europeo de Educación Superior. Un trabajo en progreso adecuará el estudio de la resonancia en Química a una estrategia docente basada en el planteamiento de un caso y aprendizaje basado en problemas.

REFERENCIAS

1. Allinger, N.L. (1977). Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V_1 and V_2 torsional terms. *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 8127-8134.
2. Applequist, J. (1977). An atom dipole interaction model for molecular optical properties. *Acc. Chem. Res.*, *10*, 79-85.
3. Applequist, J., Carl, J.R. & Fung, K.-K. (1972). An atom dipole interaction model for molecular polarizability. Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.*, *94*, 2952-2960.
4. Birge, R.R. (1980). Calculation of molecular polarizabilities using an anisotropic atom point dipole interaction model which includes the effect of electron repulsion. *J. Chem. Phys.*, *72*, 5312-5319.
5. Deiters, J.A., Gallucci, J.C., Clark, T.E. & Holmes, R.R. (1977). Computer simulation of phosphorane structures. *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 5461-5471.
6. Gresh, N., Claverie, P. & Pullman, A. (1979). Intermolecular interactions: Reproduction of the results of *ab initio* supermolecule computations by an additive procedure. *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, *13*, 243-253.
7. Joachim, C., Treboux, G. & Tang, H. (1992). A model conformational flip-flop molecular switch. *AIP Conf. Proc.*, *262*, 107-117.

8. Kauzmann, W. (1957). Quantum Chemistry, p. 568. Nueva York: Academic.
9. Mahan, G.D. (1964). Davydov splittings in anthracene. *J. Chem. Phys.*, *41*, 2930-2933.
10. Miller, K.J. (1990a). Additivity methods in molecular polarizability. *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 8533-8542.
11. Miller, K.J. (1990b). Calculation of the molecular polarizability tensor. *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 8543-8551.
12. Némethy, G., Pottle, M.S. & Scheraga, H.A. (1983). Energy parameters in polypeptides. 9. Updating of geometric parameters, nonbonded interactions, and hydrogen bond interactions for the naturally occurring amino acids. *J. Phys. Chem.*, *87*, 1883-1887.
13. Philpott, M.R. (1969). Dipole Davydov splittings in crystalline anthracene, tetracene, naphthalene, and phenanthrene. *J. Chem. Phys.*, *50*, 5117-5128.
14. Rhodes, W. & Chase, M. (1967). Generalized susceptibility theory I. Theories of hypochromism. *Rev. Mod. Phys.*, *39*, 348-361.
15. Silberstein, L. (1917a). Molecular refractivity and atomic interaction. *Philos. Mag.*, *33*, 92-128.
16. Silberstein, L. (1917b). Dispersion and the size of molecules of hydrogen, oxygen, and nitrogen. *Philos. Mag.*, *33*, 215-222.
17. Silberstein, L. (1917c). Molecular refractivity and atomic interaction. II. *Philos. Mag.*, *33*, 521-533.
18. Thole, B.T. (1981). Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.*, *59*, 341-350.
19. Torrens, F. (2002). Molecular polarizability of fullerenes and endohedral metallofullerenes. *J. Phys. Org. Chem.*, *15*, 742-749.
20. Torrens, F. (2003a). Effect of elliptical deformation on molecular polarizabilities of model carbon nanotubes from atomic increments. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, *3*, 313-318.
21. Torrens, F. (2003b). Nature of Fe^{III}-O₂, Fe^{II}-CO and Fe^{III}-CN complexes of hemoprotein models. *Polyhedron*, *22*, 1091-1098.
22. Torrens, F. (2004a). Molecular polarizability of Si/Ge/GaAs semiconductor clusters. *J. Comput. Method. Sci. Eng.*, *4*, 439-450.
23. Torrens, F. (2004b). Effect of size and deformation on polarizabilities of carbon nanotubes from atomic increments. *Future Gener. Comput. Syst.*, *20*, 763-772.
24. Torrens, F. (2004c). Nature of O₂, CO, and CN binding to hemoprotein models. *Int. J. Quantum Chem.*, *99*, 963-971.
25. Torrens, F. (2004d). An improved force field for O₂, CO and CN binding to metalloporphyrins. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, *49*, 37-46.
26. Torrens, F. (2004e). A comparative study of O₂, CO and CN binding to heme-IX protein models. *Molecules*, *9*, 632-649.

27. Torrens, F. & Castellano, G. (2009). Resonance in interacting induced-dipole polarizing force fields: Application to force-field derivatives. *Algorithms*, 2, 437-447.
28. Vogel, A.I. (1948). Physical properties and chemical constitution. XXIII. Miscellaneous compounds. Investigation of the so-called co-ordinate or dative link in esters of oxy acids and in nitro paraffins by molecular refractivity determinations. Atomic, structural, and group parachors and refractivities. *J. Chem. Soc.*, 1833-1855.
29. Voisin, C., Cartier, A. & Rivail, J.-L. (1992). Computation of accurate electronic molecular polarizabilities. *J. Phys. Chem.*, 96, 7966-7971.
30. Voisin, C. & Cartier, A. (1993). Determination of distributed polarizabilities to be used for peptide modeling, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 286, 35-45.

