

Laboratorio de Química Física II

Prácticas de Química Computacional

Práctica 3- Estudio de Sistemas Electrónicos con El Método de Hückel

Práctica 4- Modelización Molecular: Estructura y Reactividad

Introducción General

Conoce la estructura molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Aproximación de Born-Oppenheimer:

Tratamiento de núcleos y e⁻ por separado debido a su diferente masa ($m_N \gg m_e$)

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R)X(R)$$

Introducción General

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^S \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Ecuación de Schrödinger electrónica:

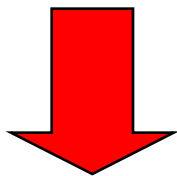
$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e \Psi_e(r; R)$$

Introducción

Para la obtención de la **energía potencial** de la molécula:

$$V(R) = E_e(R) + \hat{V}_{NN}$$

$$V(R) = E_e(R) + \sum_{A=1}^S \sum_{B>A}^S \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$



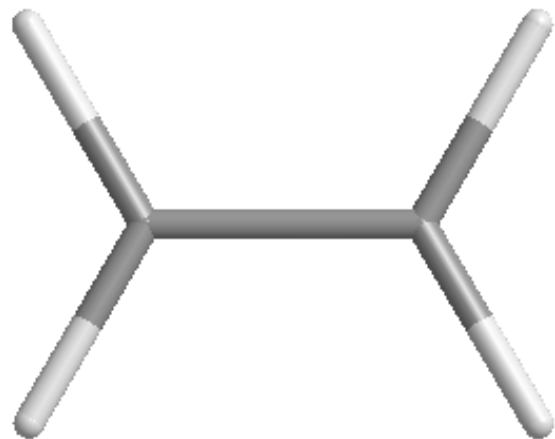
Práctica de Hückel: Estructura electrónica y distribución de carga

Superficies de Energía Potencial: Geometría molecular

1. Método de Hückel

Hückel: Fundamentos Teóricos

Planteamiento problema: Estudio de una molécula de etileno



C_2H_4 : 6 núcleos y 16 electrones

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \hat{H}_e$$

r (electrones) R (núcleos) = **22 partículas**

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^S \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

1.- Aproximación Born-Oppenheimer

$$m_N \gg m_e$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \hat{H}_e$$

↙ ↘
0 **cte**

$$\psi(r, R) = \psi_R(r) \chi(R) \quad \longrightarrow \quad \hat{H}_e \psi_R(r) = E_e \psi_R(r)$$

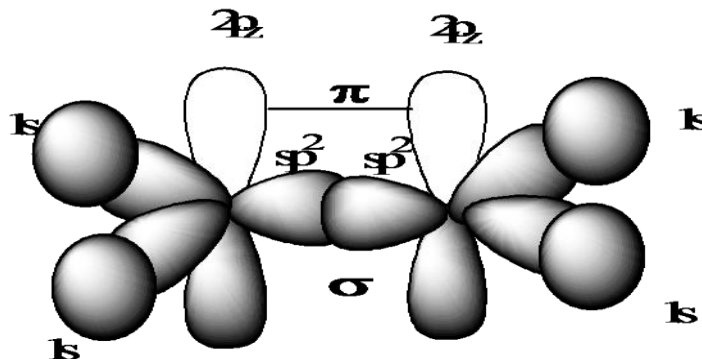
16 partículas

Energía Potencial de la Molécula

$$E_e + V_n = E_e + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = V(\mathbf{R})$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

2.- Aproximación π electrónica



$$\hat{H}_e = \hat{H}_\sigma + \hat{H}_\pi + \hat{H}_{\sigma\pi}$$

- * Estamos interesados en los electrones π
- * Los electrones σ y π ocupan distintas regiones del espacio

$$\hat{H}_e(1, \dots, N) = \hat{H}_\sigma(1, \dots, k) + \hat{H}_\pi(k+1, \dots, N)$$

$$\psi_R(1, 2, \dots, N) = \psi_\sigma(1, \dots, k) \psi_\pi(k+1, \dots, N)$$

$$\hat{H}_\pi(k+1, \dots, N) \psi_\pi(k+1, \dots, N) = E_\pi \psi_\pi(k+1, \dots, N)$$

Puede incluir implícitamente interacción con e- σ

2 partículas

Hückel: Fundamentos Teóricos

3.- Aproximación Orbital (OM)

$$\hat{H}_\pi(1, 2, \dots, N_\pi) = \hat{h}_\pi(1) + \hat{h}_\pi(2) + \dots + \hat{h}_\pi(N_\pi)$$

$$\psi_\pi(1, 2, \dots, N_\pi) = \phi_i(1)\phi_j(2) \dots \phi_l(N_\pi)$$

$$\hat{h}_\pi(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1)$$

$$E_\pi = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_l$$

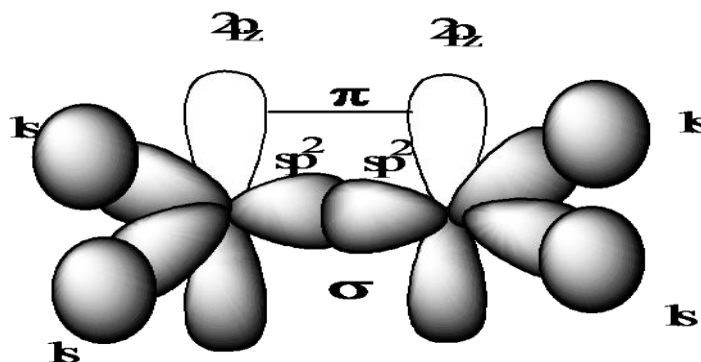
Problema de **1**
partícula !!

Hückel: Fundamentos Teóricos

4.- Aproximación OM-CLOA (Orb. Molecular como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)

$$\phi_i = \sum_{a=1}^K c_{ai} \chi_a$$

Ejemplo: El orbital π del etileno se construye por C. L. de los orbitales $2p_z$ de los carbonos



$$\phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

5.- Cálculo de la Energía: Aproximación Variacional

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

$$\varepsilon = \frac{\langle \phi | \hat{h}_\pi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle c_1\chi_1 + c_2\chi_2 | \hat{h}_\pi | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \rangle}{\langle c_1\chi_1 + c_2\chi_2 | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \rangle} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2}$$

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{h}_\pi | \chi_b \rangle = H_{ba}$$

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = S_{ba}$$

$$S_{aa} = \langle \chi_a | \chi_a \rangle = 1$$

$$c_1^2 \varepsilon + 2c_1c_2 S_{12} \varepsilon + c_2^2 \varepsilon = c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

5.- Cálculo de la Energía: Aproximación Variacional

$$c_1^2 \varepsilon + 2c_1 c_2 S_{12} \varepsilon + c_2^2 \varepsilon = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \Rightarrow 2c_1 \varepsilon + c_1^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} + 2c_2 S_{12} \varepsilon + 2c_1 c_2 S_{12} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} + c_2^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}$$

$$(H_{11} - \varepsilon)c_1 + (H_{12} - S_{12}\varepsilon)c_2 = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial c_2} \Rightarrow (H_{12} - S_{12}\varepsilon)c_1 + (H_{22} - \varepsilon)c_2 = 0$$

Sistema de ec. seculares

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - S_{12}\varepsilon \\ H_{12} - S_{12}\varepsilon & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Ec. 2º grado que da dos soluciones de la energía (2 C.L. distintas de los orbitales $2p_z$)

Hückel: Fundamentos Teóricos

6.- Aproximaciones del método Hückel

H_{ab}

$$H_{aa} = \langle \chi_a | \hat{h}_\pi | \chi_a \rangle = \int \chi_a^* \hat{h}_\pi \chi_a d\tau$$

Integral de Coulomb:

energía de un electrón π descrito por el orbital χ_a en el campo de la molécula

Todas iguales $H_{aa}=H_{bb}=\alpha$

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{h}_\pi | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{h}_\pi \chi_b d\tau$$

Integral de Resonancia:

energía de solapamiento entre orbitales χ_a y χ_b

$H_{ab}=-\beta$ si a y b son átomos directamente enlazados

$H_{ab}=0$ si a y b no están directamente enlazados

Hückel: Fundamentos Teóricos

6.- Aproximaciones del método Hückel

S_{ab}

Integral de solapamiento

$$S_{ab} = \delta_{ab} \left\{ \begin{array}{l} = 1 \text{ si } a=b \text{ (orbital normalizado)} \\ = 0 \text{ si } a \neq b \text{ (despreciamos solapamiento)} \end{array} \right.$$

Determinante de Hückel

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - S_{12}\varepsilon \\ H_{12} - S_{12}\varepsilon & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & -\beta \\ -\beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

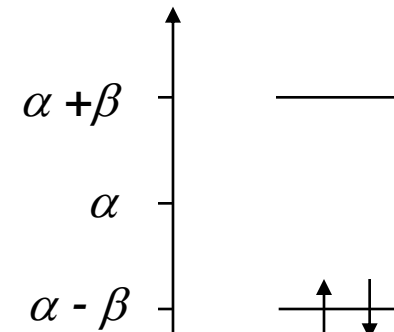
$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{-\beta}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

Soluciones del método Hückel: Energías

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad x^2 - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad x = \pm 1$$

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{-\beta} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = +1 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \alpha + \beta \\ x = -1 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \alpha - \beta \end{array} \right.$$


Energía π molécula = 2 ($\alpha - \beta$)

Hückel: Fundamentos Teóricos

Soluciones del método Hückel: Orbitales

Ecuaciones Seculares

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon)c_1 + (H_{12} - S_{12}\varepsilon)c_2 &= 0 \\ (H_{12} - S_{12}\varepsilon)c_1 + (H_{22} - \varepsilon)c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} (\alpha - \varepsilon)c_1 - \beta c_2 &= 0 \\ -\beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

1ª solución $\varepsilon = \alpha - \beta$ \Rightarrow $\left. \begin{aligned} \beta c_1 - \beta c_2 &= 0 \\ -\beta c_1 + \beta c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c_1 &= c_2 \\ c_1 &= c_2 \end{aligned} \right\}$

Otra ecuación \rightarrow *Normalización* $\left. \begin{aligned} c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned} \right\}$

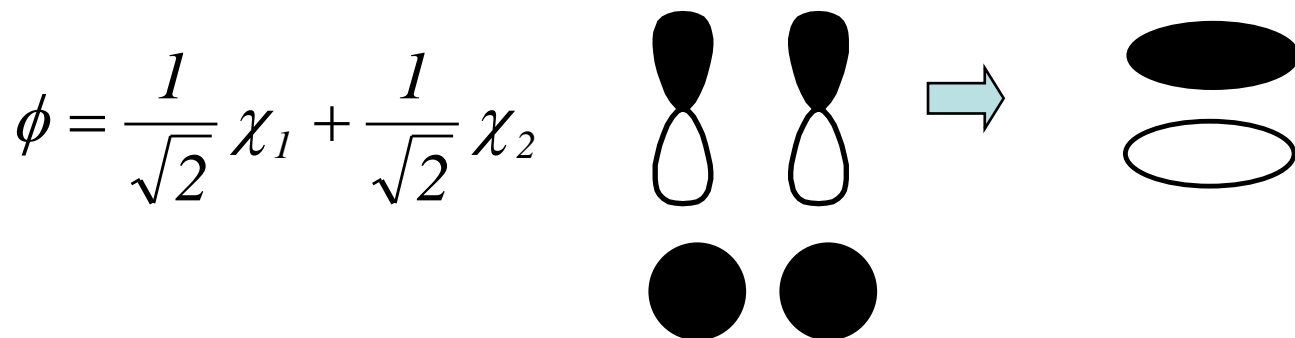
$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

Soluciones del método Hückel: Orbitales

1ª solución $\varepsilon = \alpha - \beta$

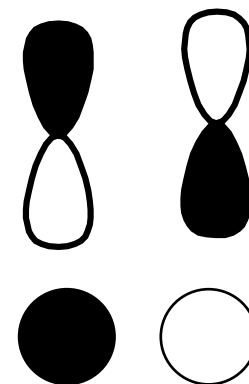
$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



2ª solución $\varepsilon = \alpha + \beta$

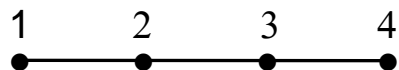
$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2$$



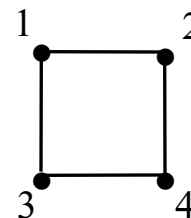
Hückel: Fundamentos Teóricos

Construcción Determinante Hückel: Generalización



1,3-Butadieno (C_4H_6)

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right. \end{array}$$



Ciclobutadieno (C_4H_4)

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 & 1 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{array} \right. \end{array}$$

Hückel: Fundamentos Teóricos

Cálculo de Propiedades Moleculares

Energía Electrónica (sistema π)

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{OMs} n_i \varepsilon_i$$

n_i número ocupación del orbital i (0,1,2)

Densidad electrónica π sobre un átomo

$$q_a = \sum_{i=1}^{OMs} n_i C_{ai}^2$$

Carga neta $Q = 1 - q_a$

Orden de Enlace π entre átomos a y b

$$\rho_{ab} = \sum_{i=1}^{OMs} n_i C_{ai} C_{bi}$$

Orden total $P = 1 + \rho_{ab}$

Hückel: Fundamentos Teóricos

Extensión a Sistemas con Heteroátomos

Para heteroátomos X e Y en moléculas conjugadas planas

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

$$\beta_{XY} = k_{XY} \beta$$

Programa a usar:

<http://www.chem.ucalgary.ca/SHMO/index.html>

2. Superficies de Energía Potencial

Superficie de energía potencial

- Energía de una molécula (E).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN}$$

No se puede resolver exactamente

- Aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\Psi_e(r;\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(r;\mathbf{R})$$

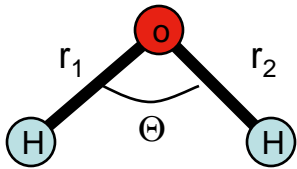
$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

- **Energía potencial** es la energía de una molécula para una posición relativa dada (**fija**) de los núcleos (**R** son las coordenadas de los átomos).

$$V(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$$

La **superficie de energía potencial** es el conjunto de valores de la energía potencial para todas posiciones relativas de todos los átomos y corresponde a la función $V(\mathbf{R})$.

Molécula de H₂O

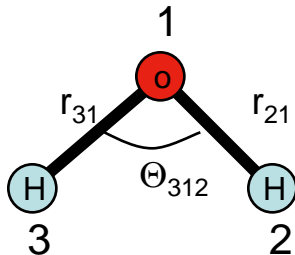


La energía potencial dependerá de tres coordenadas

Coordenadas internas.

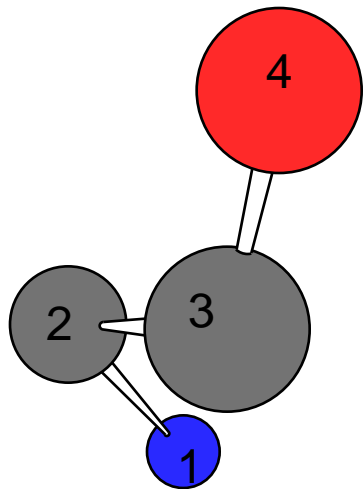
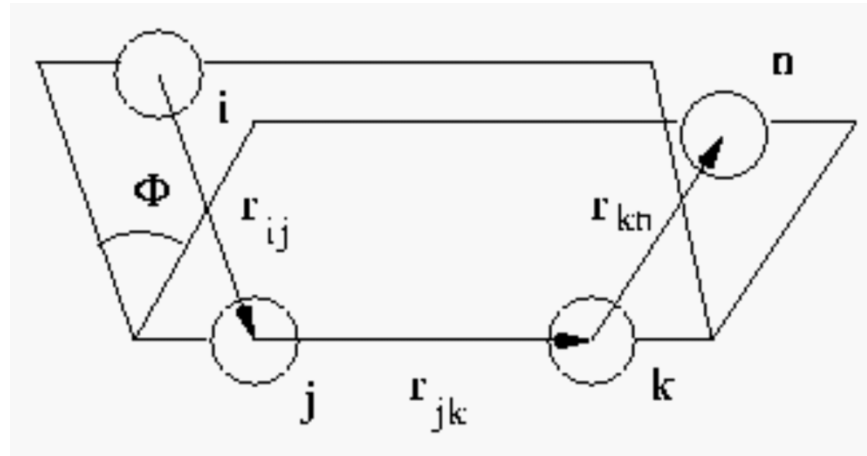
- Hacen uso de variables como:
 - distancia entre dos átomos.
 - ángulo formado por tres átomos
 - ángulo diedro formado por cuatro átomos

Ejemplo: H₂O

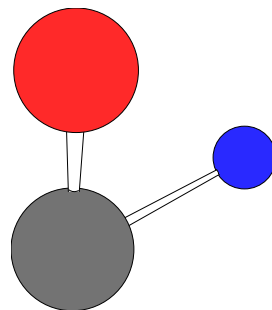


N. Orden	Tipo	Ref	distancia	Ref	ángulo
1	O				
2	H	1	0.942		
3	H	1	0.942	2	103.7

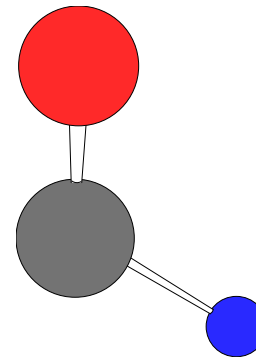
El **ángulo diedro** formado por cuatro átomos i-j-k-n se define como el ángulo entre dos planos, uno conteniendo los átomos i,j,k y el otro los átomos j,k,n.



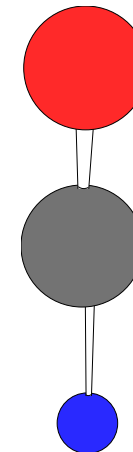
$\Phi = 60^\circ$



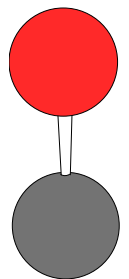
$\Phi = 120^\circ$



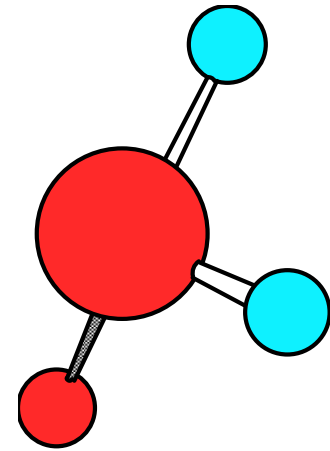
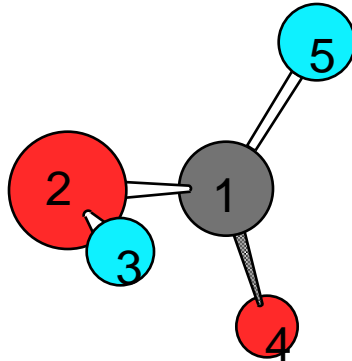
$\Phi = 180^\circ$



$\Phi = 0^\circ$



Ejemplo: HCOOH



Orden	Tipo	Ref	distancia	Ref	ángulo	Ref	diedro
1	C						
2	O	1	1.336				
3	H	2	0.972	1	106.10		
4	O	1	1.206	2	124.68	3	90.00
5	H	1	1.113	2	110.46	3	-90.0

- ¿Cuántas coordenadas internas son necesarias para definir una molécula de N átomos?

En general $3N-6$ (El HCOOH tiene 5 átomos, necesitamos $3*5-6=9$)

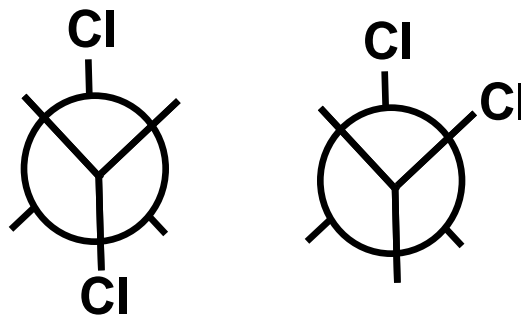
En general la energía potencial de una molécula de N átomos será función de $3N-6$ coordenadas → **Hipersuperficie de Energía Potencial**

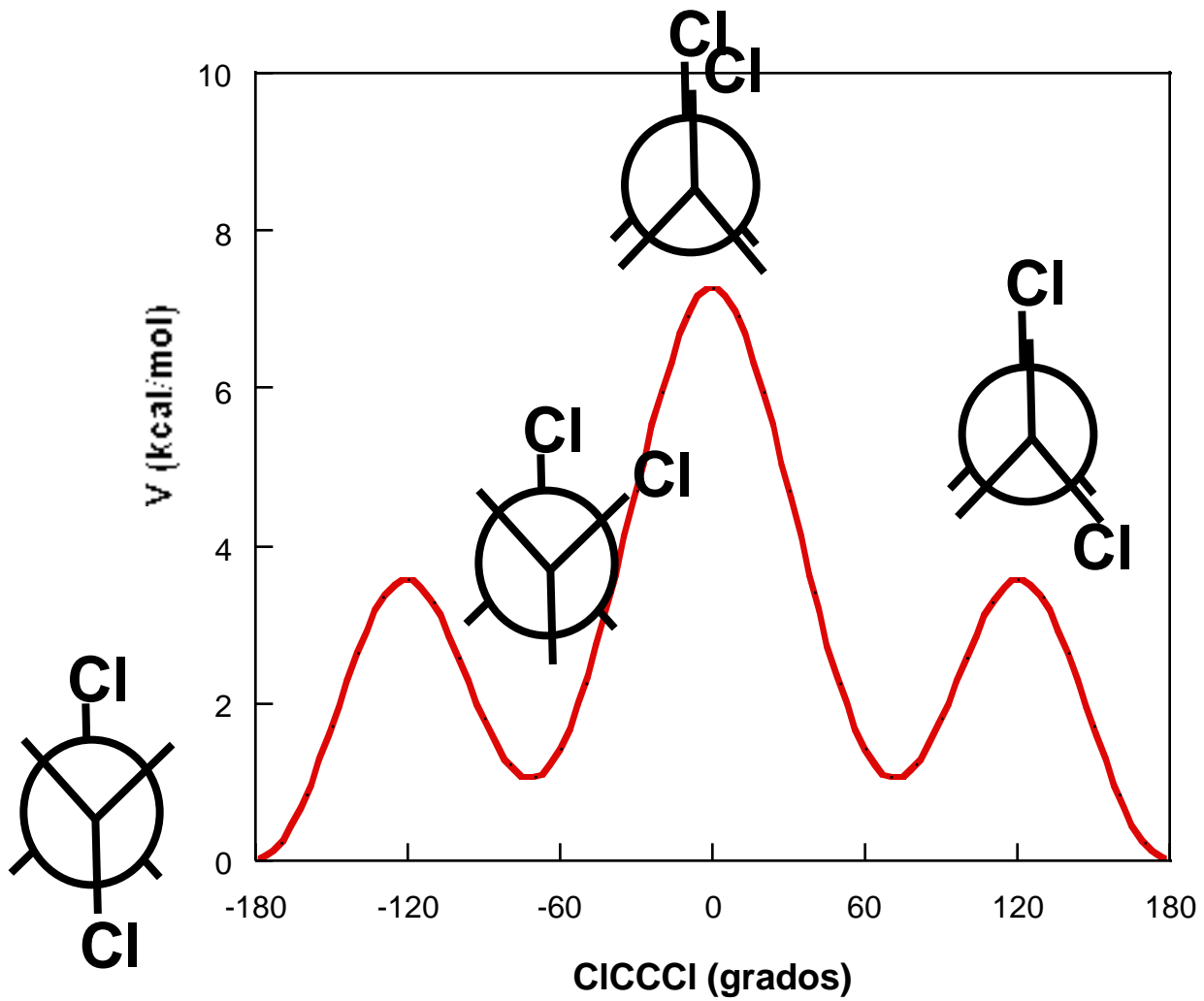
Muchas veces solo una o dos coordenadas internas son importantes o tienen variaciones significativas en el proceso que se estudia. En estos casos se puede representar $V(\mathbf{R})$ frente a esas pocas coordenadas obteniéndose una **superficie de potencial reducida**.

Equilibrio Conformacional del 1,2-dicloroetano



V depende de $3 \cdot 8 - 6 = 18$ variables pero sólo una es significativa para el proceso → El dihedro ClCCl





Puntos estacionarios de la superficie.

De la superficie de energía potencial se puede deducir las fuerzas que sienten los átomos.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \vec{R}_i}$$

- Hay puntos (un conjunto de coordenadas determinado) en la superficie para los que las fuerzas que sienten todos los átomos es cero

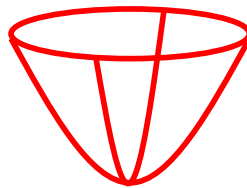
o

la derivada de V con respecto a cada una de las coordenadas es cero .

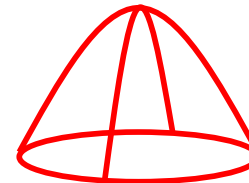
A estos puntos se les denomina puntos estacionarios.

Sobre dos dimensiones pueden ser:

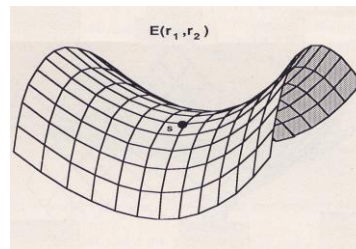
* **Mínimos**

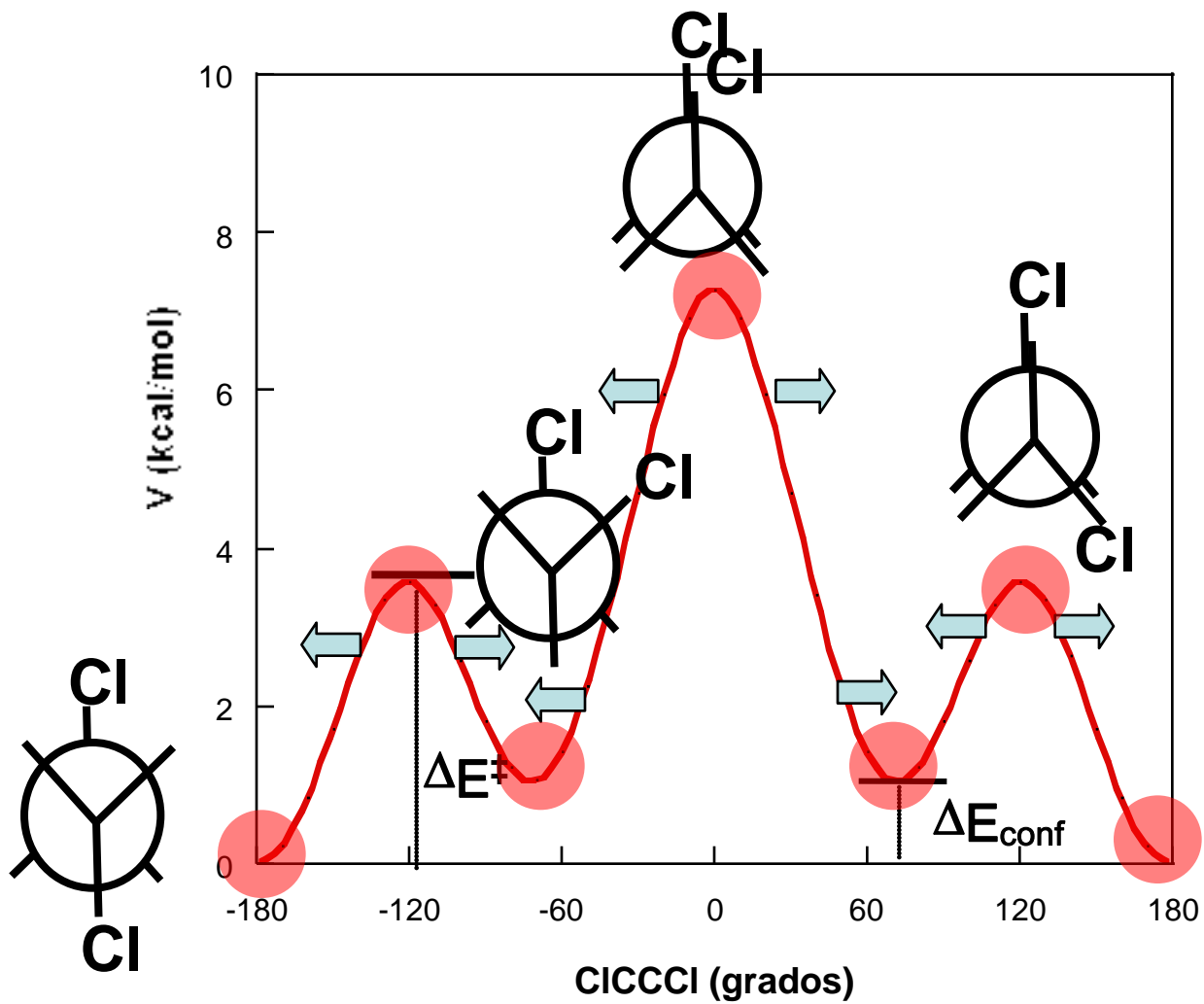


* **Máximos**



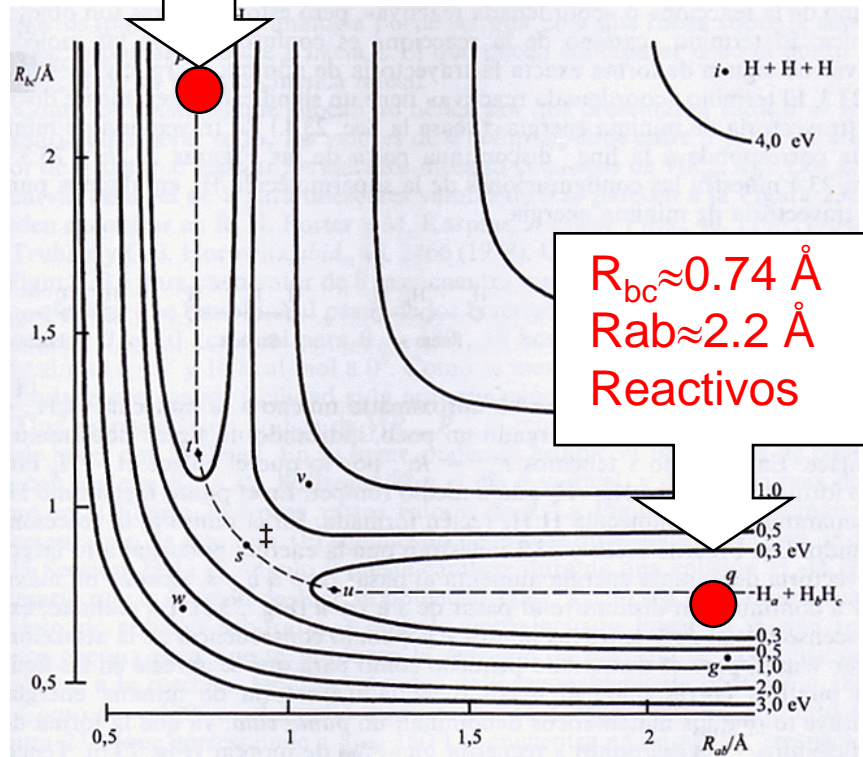
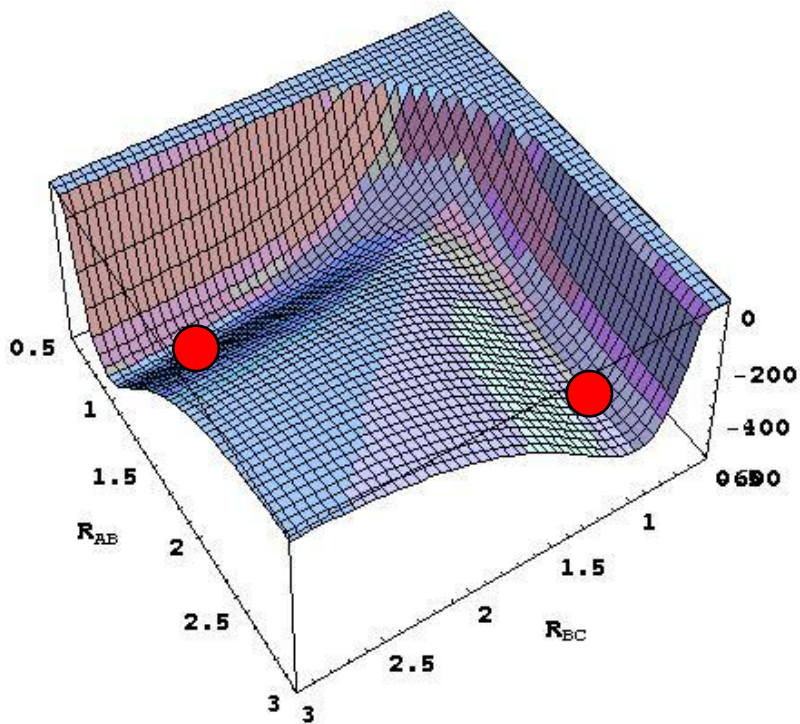
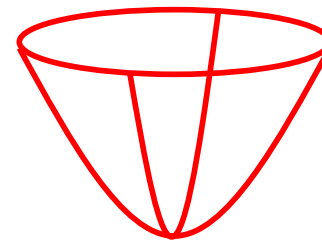
* **Puntos de Silla**

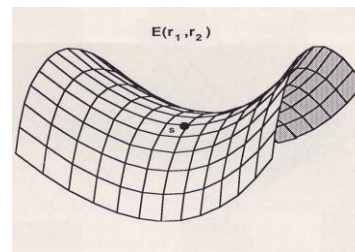




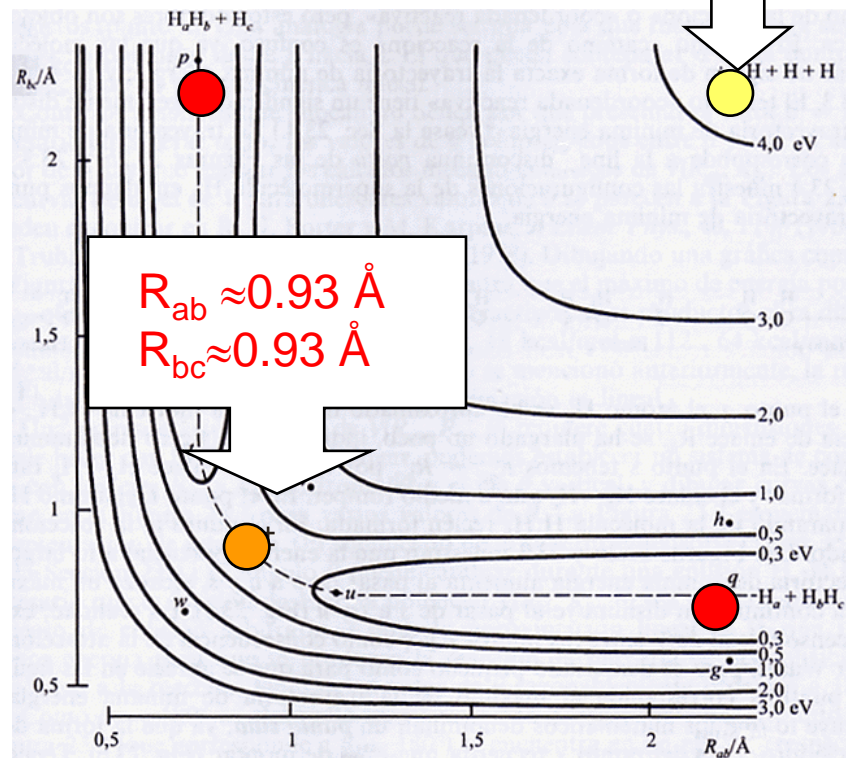
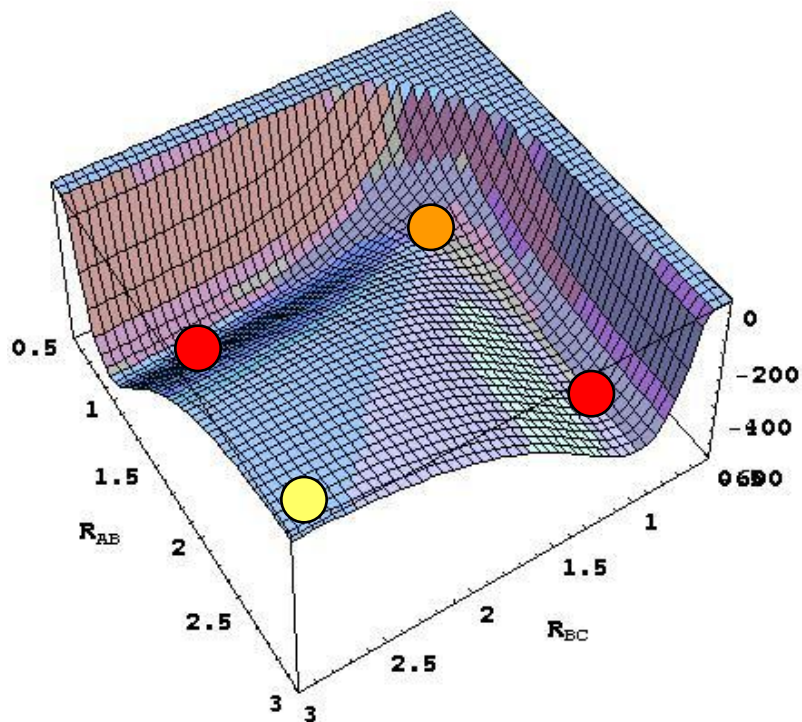


$R_{ab} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{bc} \approx 2.2 \text{ \AA}$
 Productos



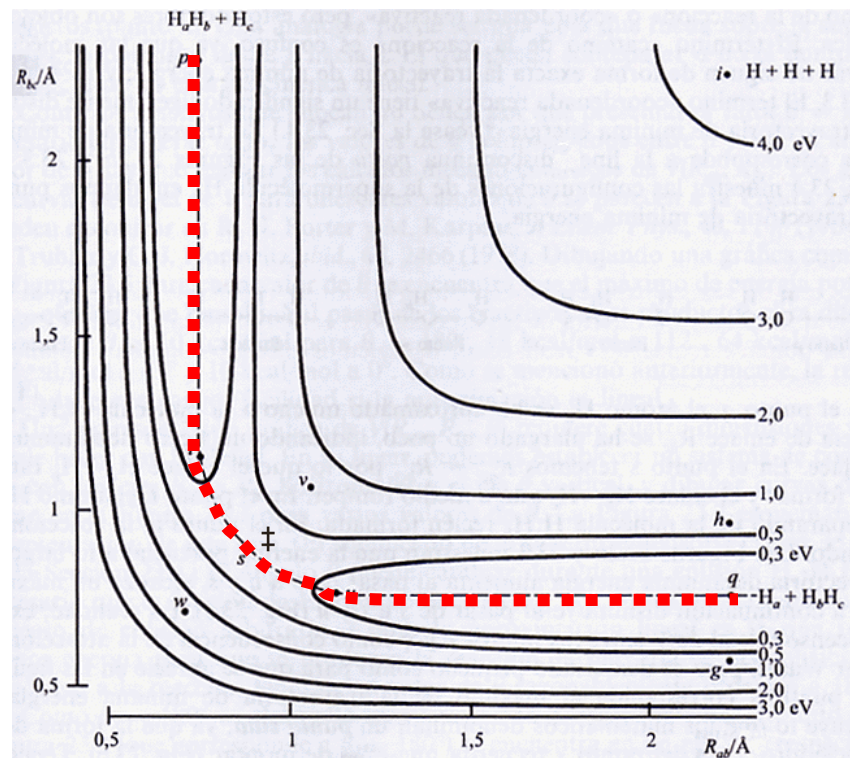
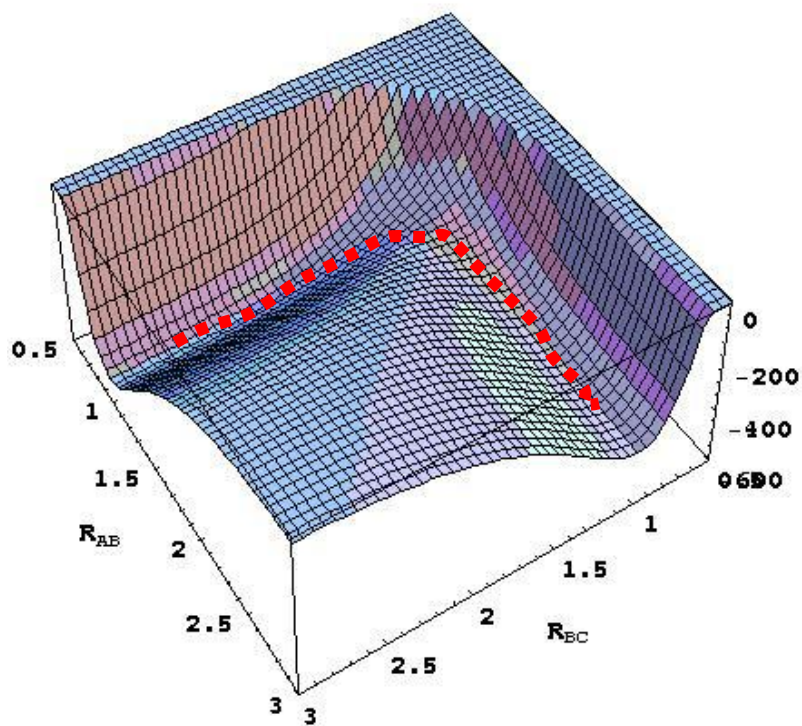


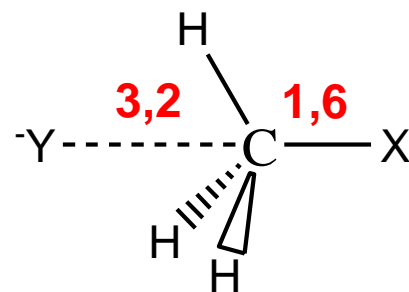
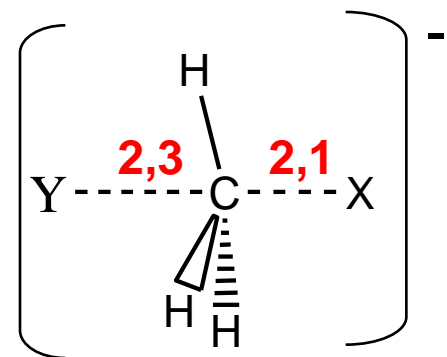
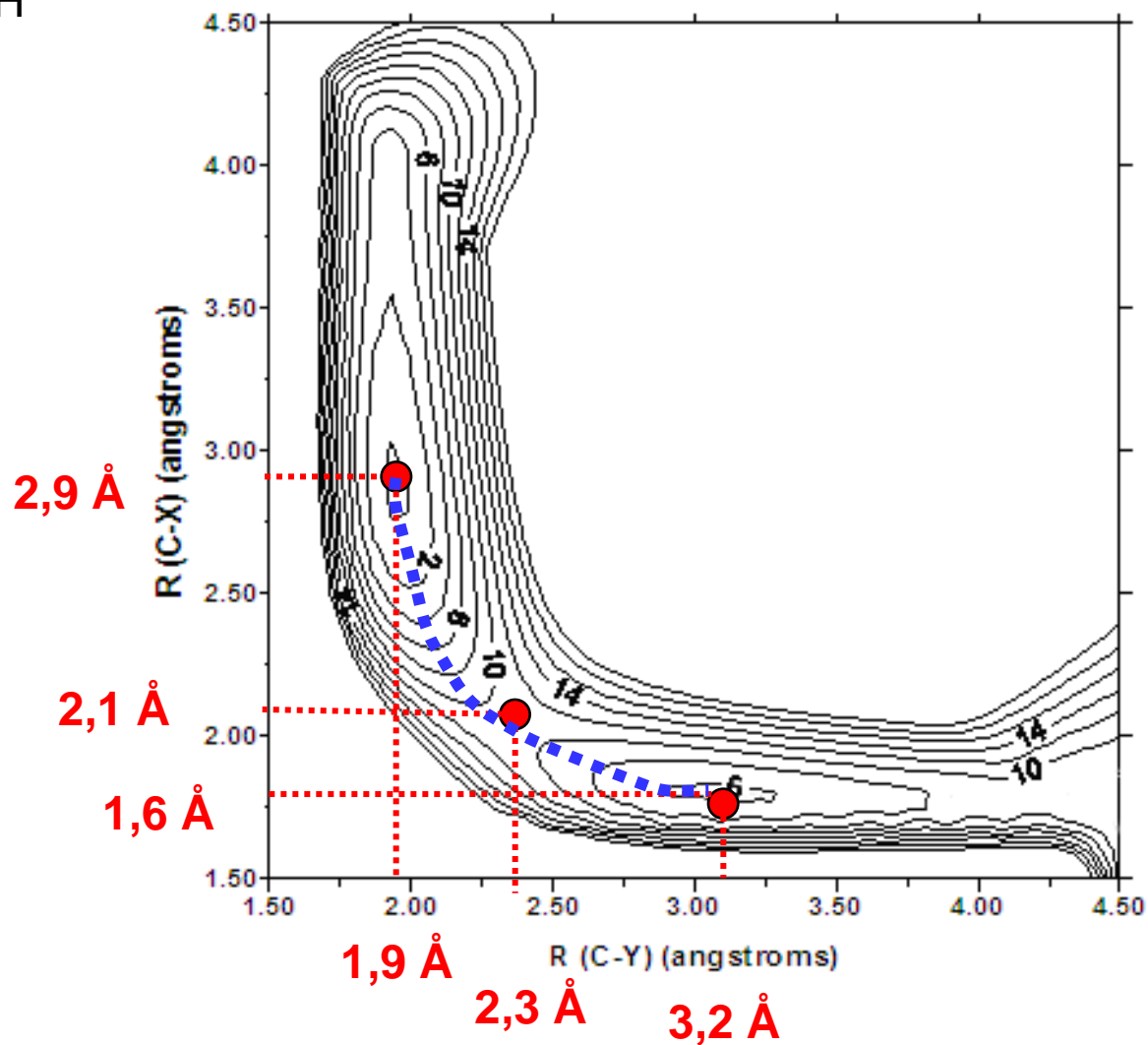
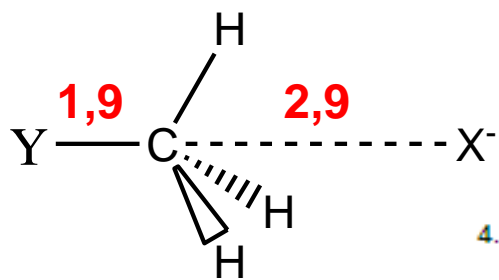
$R_{ab} \rightarrow \infty$
 $R_{bc} \rightarrow \infty$

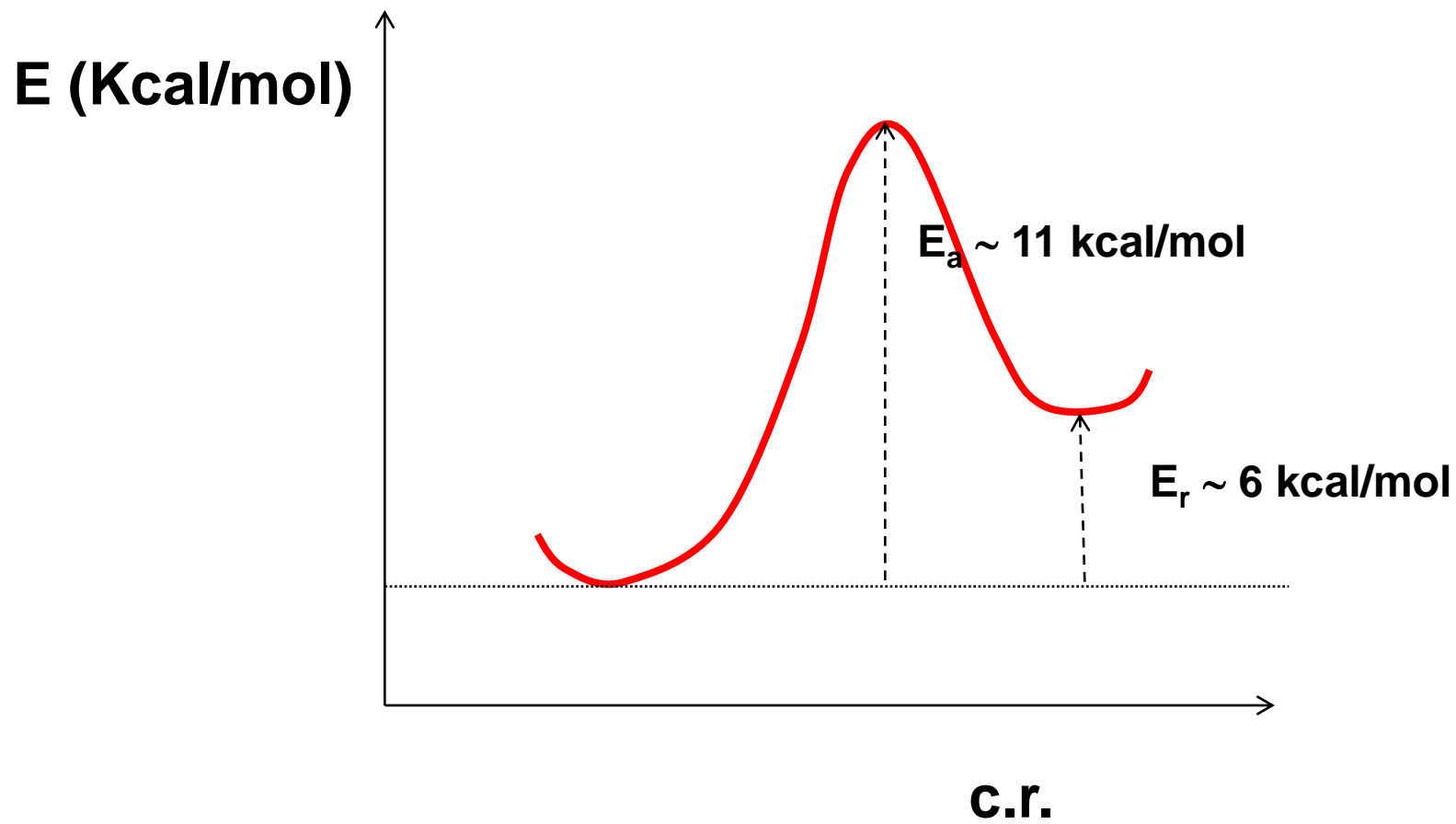




Camino de Reacción







Importancia de los mínimos

- Los mínimos nos indican las coordenadas para las que tenemos estructuras estables.

Importancia de los puntos silla

- Para pasar de reactivos a productos hay que pasar cerca del punto silla.
- La estructura del punto silla corresponde a la del estado de transición
- La diferencia de energía entre el mínimo y el punto silla es la **barrera de potencial**.
- La velocidad de una reacción va a depender de la diferencia de energía entre el mínimo correspondiente a reactivos y el punto silla.

Camino de reacción:

- Camino a través de la superficie de potencial que une dos mínimos y pasa por un punto silla.
- Une los reactivos con los productos a través del estado de transición.

Cálculo de la energía potencial.

$$V(\mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$$

- Se puede obtener dentro de dos metodologías generales

- Mecánica Cuántica (QM)

- Mecánica Molecular (MM)

Mecánica Cuántica (QM)

- Se resuelve la ecuación de Schrödinger $\hat{H}_{ele}(\mathbf{R})\Psi_{ele}(\mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R})\Psi_{ele}(\mathbf{R})$
- Hay muchos métodos y se diferencian en las aproximaciones utilizadas para resolver la ecuación de Schrödinger
- En general son mas exactos que los métodos MM.
- En general son mas costosos computacionalmente que los métodos MM

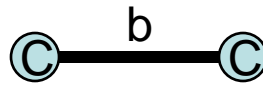
Mecánica Molecular (MM)

- Calculan cuanto cambia la energía de la molécula cuando modificamos las coordenadas de los átomos.

- Dependiendo del método los términos energéticos pueden ser diferentes, pero en general los mas usados son:

$$V = \sum_{\text{enlaces}} V_{enl} + \sum_{\text{ángulos}} V_{ang} + \sum_{\text{diedros}} V_{die} + \sum_{\text{electrostaticas}} V_{ele} + \sum_{\text{vdw}} V_{vdw}$$

$$V_{enl} = \frac{1}{2} k_{enl} (b - b_{enl})^2$$



k_{enl} y b_{enl} son parámetros que dependen de tipo de enlace.

Por ejemplo todos los enlaces CC tendrán los mismos valores de estos parámetros

El enlace es como un muelle con una constante de fuerza igual a k_{enl} y una distancia de equilibrio de b_{enl}

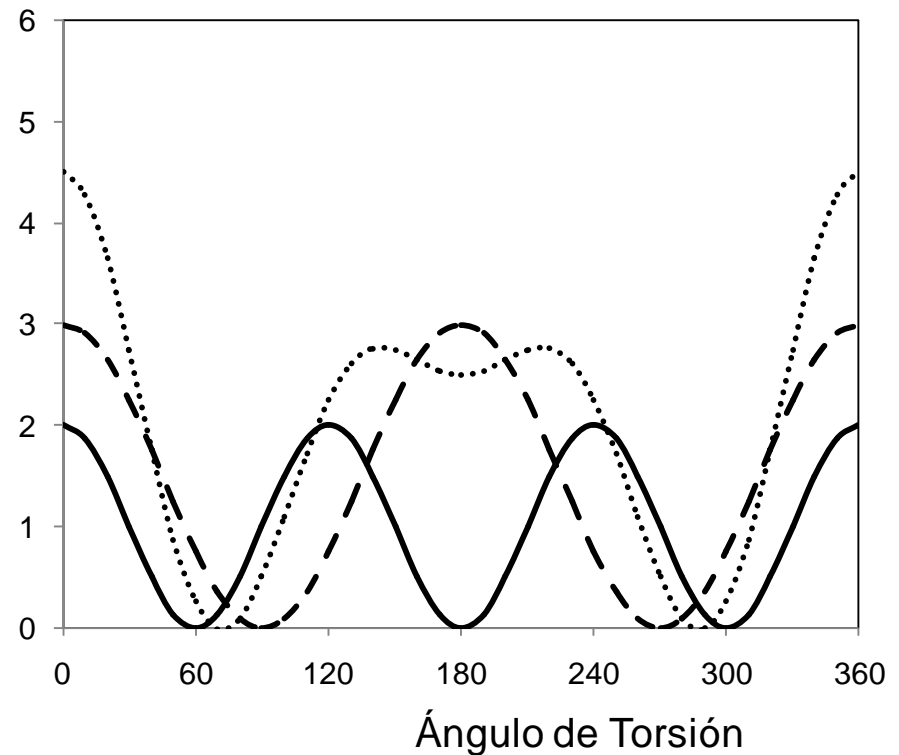
$$V_{ang} = \frac{1}{2} k_{ang} (\theta - \theta_{ang})^2$$

$$V_{die} = \frac{1}{2} k_{die} (1 + \cos(n\phi - \gamma))$$

$$V_{ele} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$V_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

V_{die}



$$V_{enl} = \frac{1}{2} k_{enl} (b - b_{enl})^2$$

$$V_{ang} = \frac{1}{2} k_{ang} (\theta - \theta_{ang})^2$$

$$V_{die} = \frac{1}{2} k_{die} (1 + \cos(n\phi - \gamma))$$

$$V_{ele} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$V_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Parametros	Variable
$k_{ang} \quad \theta_{ang}$	θ (ángulo formado por tres átomos)
$k_{die} \quad n \quad \gamma$	ϕ (ángulo diedro formado por 4 átomos)
$q_i \quad q_j$	r_{ij} (distancia entre dos átomos i y j)
$\epsilon_{ij} \quad \sigma_{ij}$	r_{ij} (distancia entre dos átomos i y j)

- Es un método muy aproximado
- No se puede utilizar para estudiar reacciones químicas.
- Es un método barato computacionalmente.
- Se utiliza mucho en el estudio de proteínas.

Programa a usar:

Chem3D