

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

- Aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}_{ele}(\mathbf{R})\Psi_{ele}(\mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R})\Psi_{ele}(\mathbf{R})$$

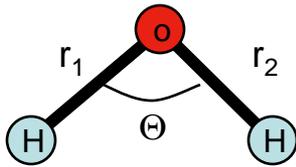
$$\hat{H}_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{Ne}$$

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

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

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

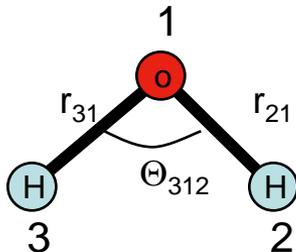


La energía potencial dependerá de tres coordenadas

Coordenadas internas.

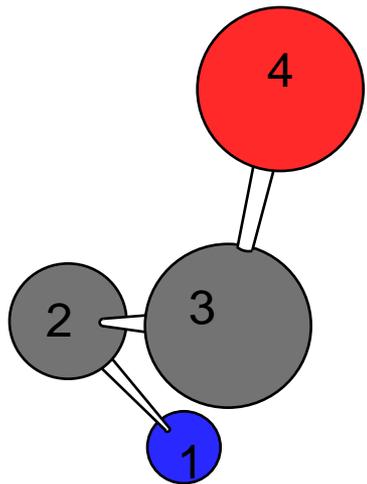
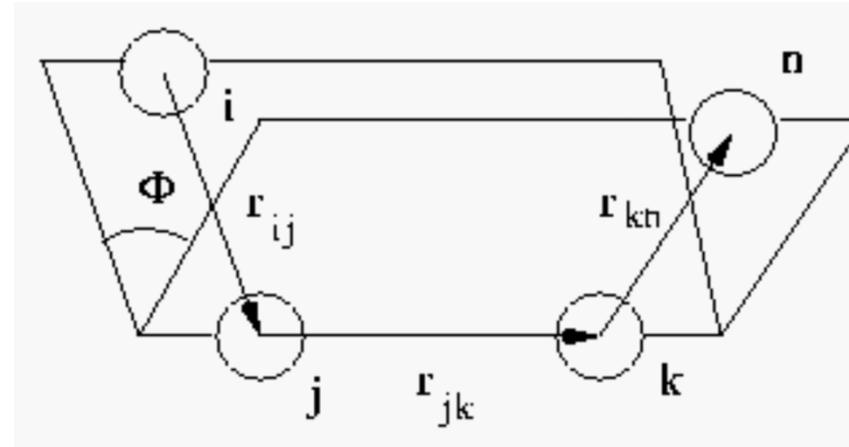
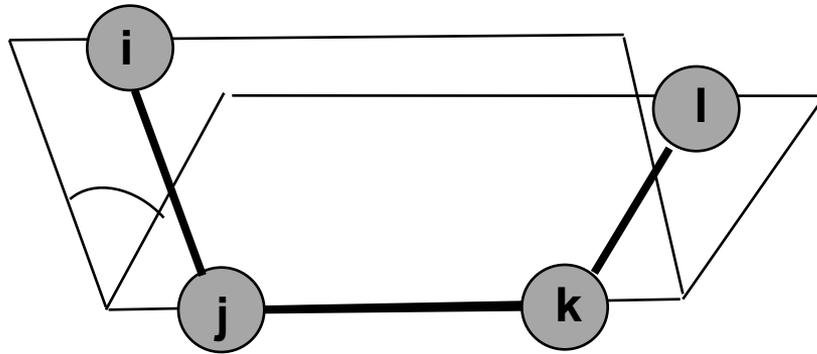
- Hacen uso de variables como:
 - distancia entre dos átomos.
 - ángulo formado por tres átomos
 - ángulo diedro formado por cuatro átomos

Ejemplo: H₂O

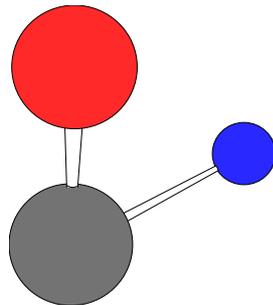


N. Orden	Tipo	Ref.	distancia	Ref.	ángulo
1	O				
2	H	1	0.942		
3	H	1	0.942	2	103.7

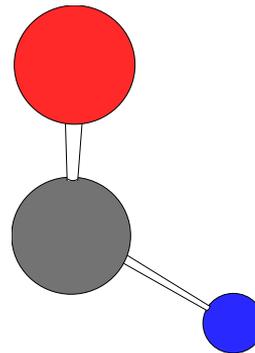
El **ángulo diedro** formado por cuatro átomos i-j-k-n se define como el ángulo entre dos planos, uno conteniendo los átomos i,j,k y el otro los átomos j,k,n.



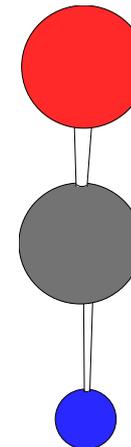
$\Phi = 60^\circ$



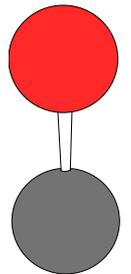
$\Phi = 120^\circ$



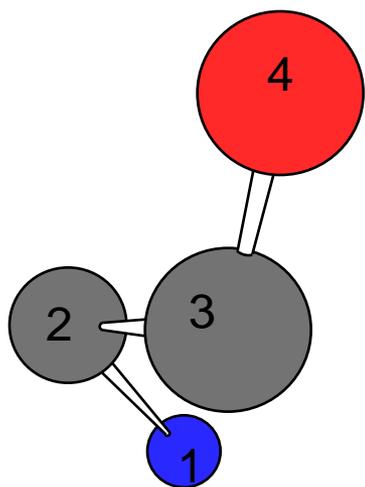
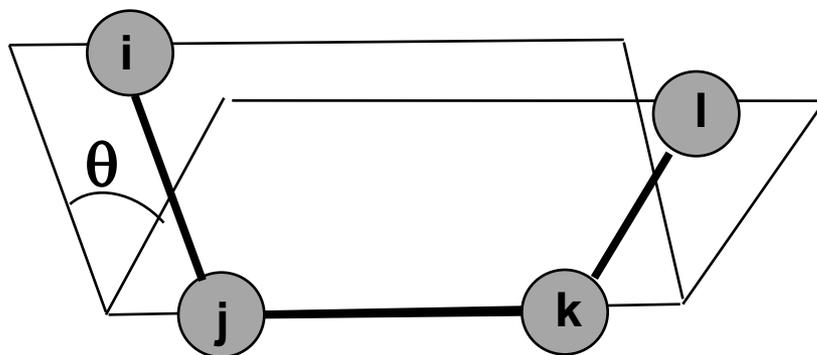
$\Phi = 180^\circ$



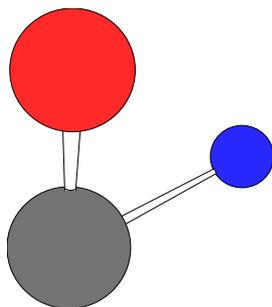
$\Phi = 0^\circ$



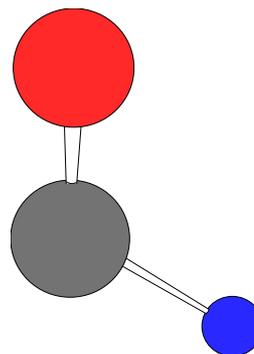
El **ángulo diedro** formado por cuatro átomos i-j-k-n se define como el ángulo entre dos planos, uno conteniendo los átomos i,j,k y el otro los átomos j,k,n.



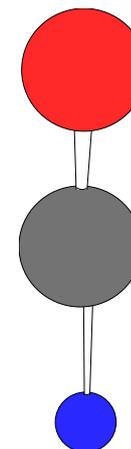
$\Phi = 60^\circ$



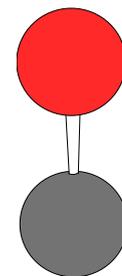
$\Phi = 120^\circ$



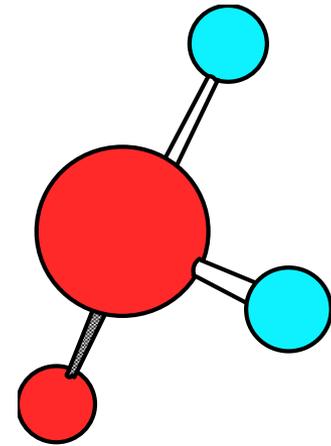
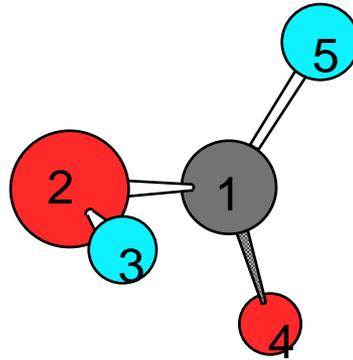
$\Phi = 180^\circ$



$\Phi = 0^\circ$



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?

moléculas no lineales $3N-6$

lineales $3N-5$

En general la energía potencial de una molécula de N átomos será función de $3N-6$ coordenadas si no es lineal y de $3N-5$ si es lineal →

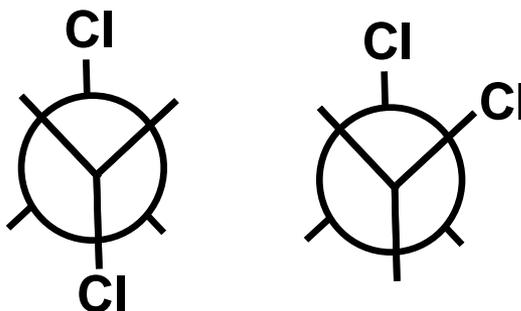
Hipersuperficie de Energía Potencial

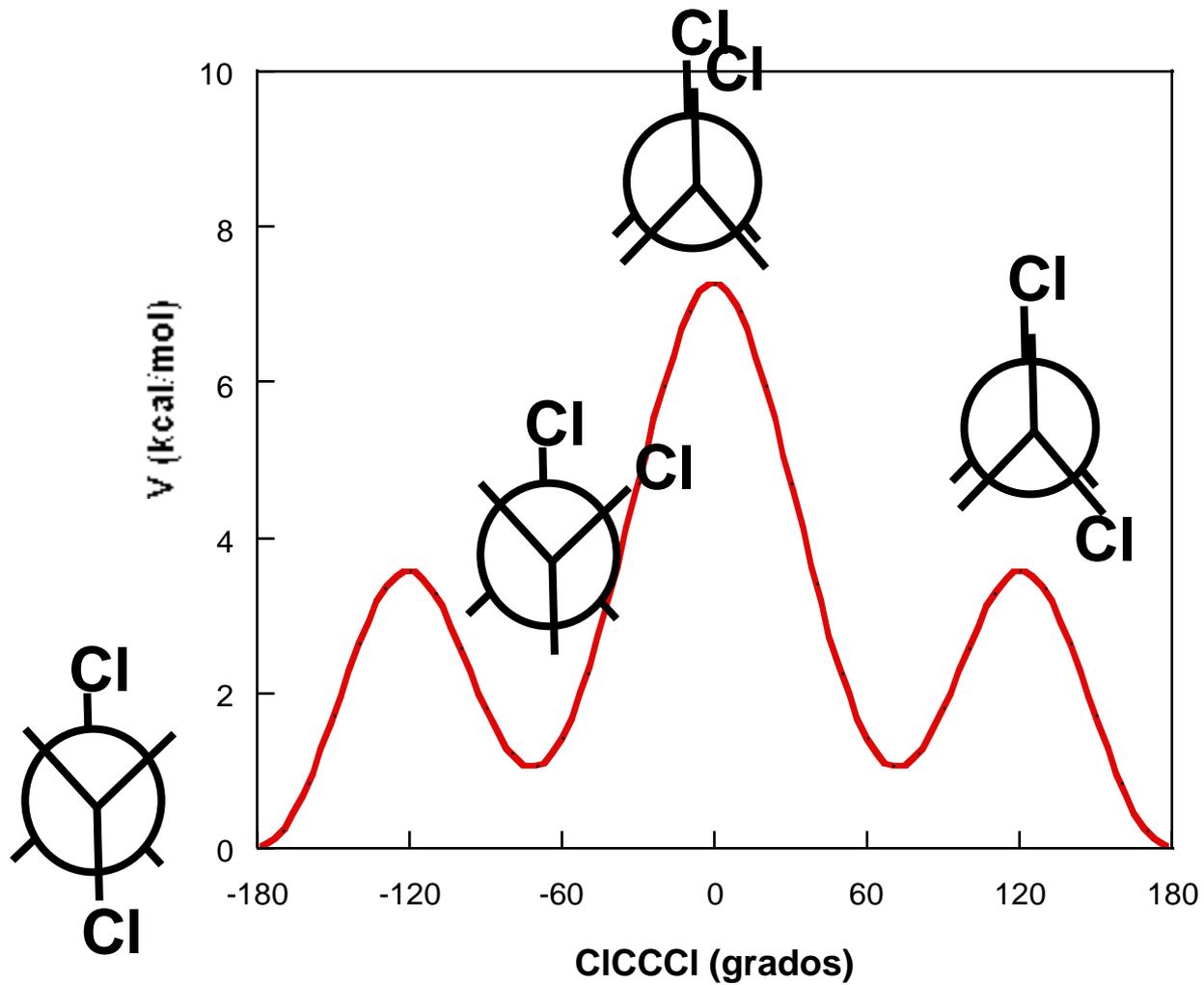
Muchas veces solo una o dos coordenadas internas son importantes o tienen variaciones significativas en el proceso que se estudia. En estos casos se puede representar $V(\mathbf{R})$ frente a esas pocas coordenadas obteniéndose una **superficie de potencial reducida**.

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

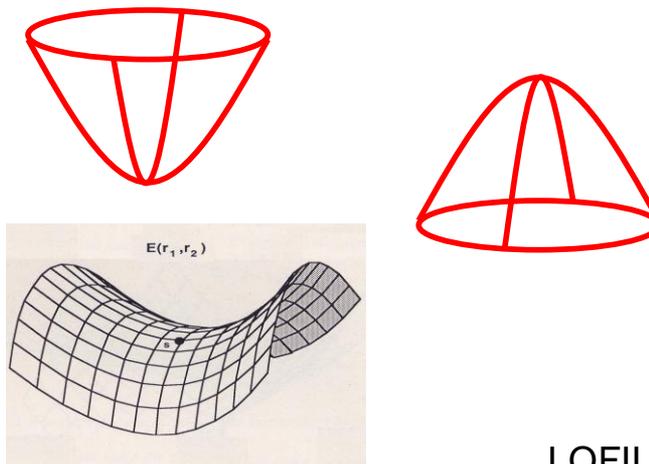
la derivada de V con respecto a cada una de las coordenadas es cero .

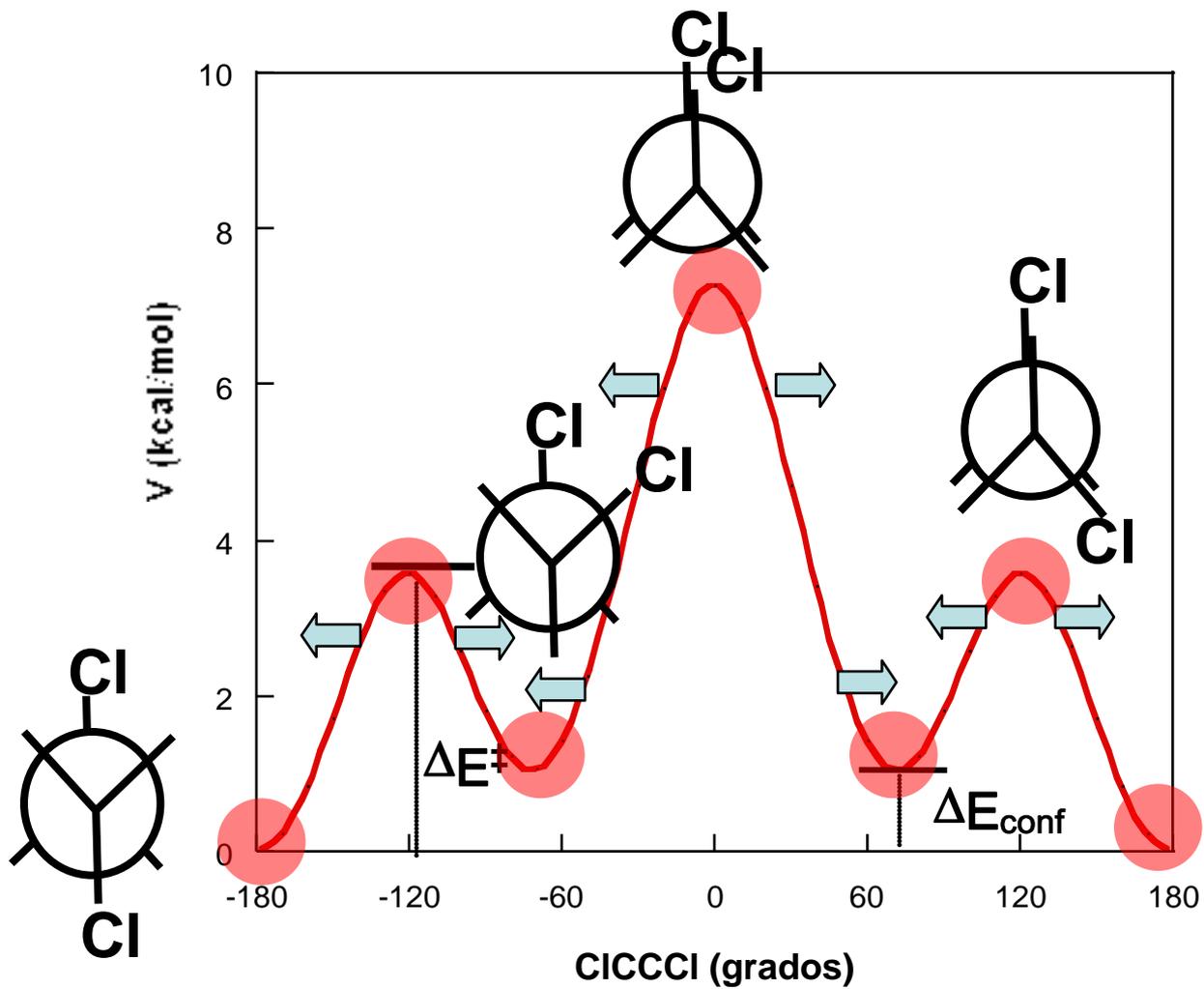
A estos puntos se les denomina puntos estacionarios.

* **Mínimos**

* **Máximos**

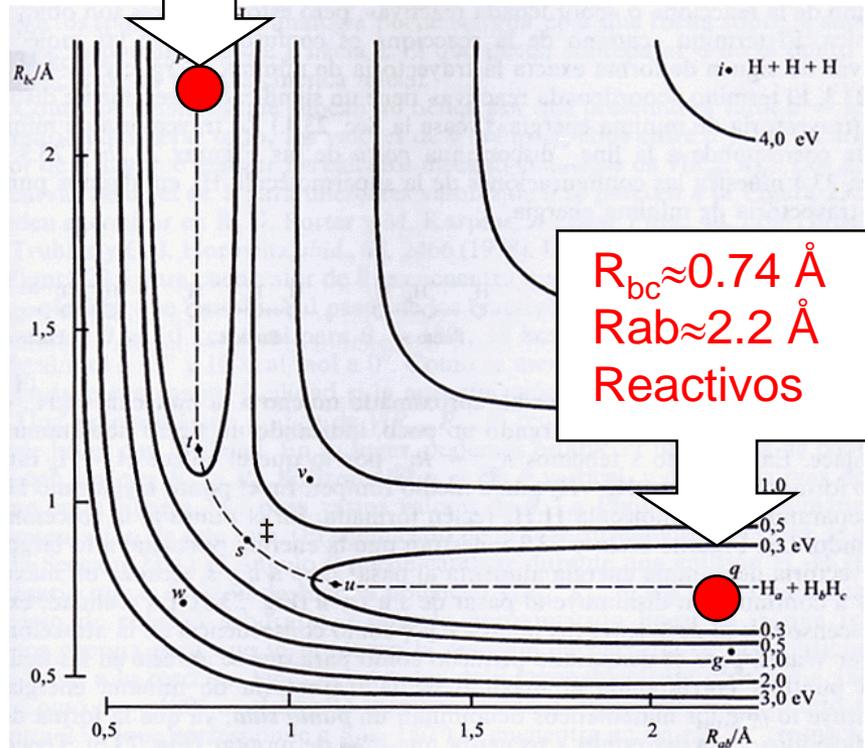
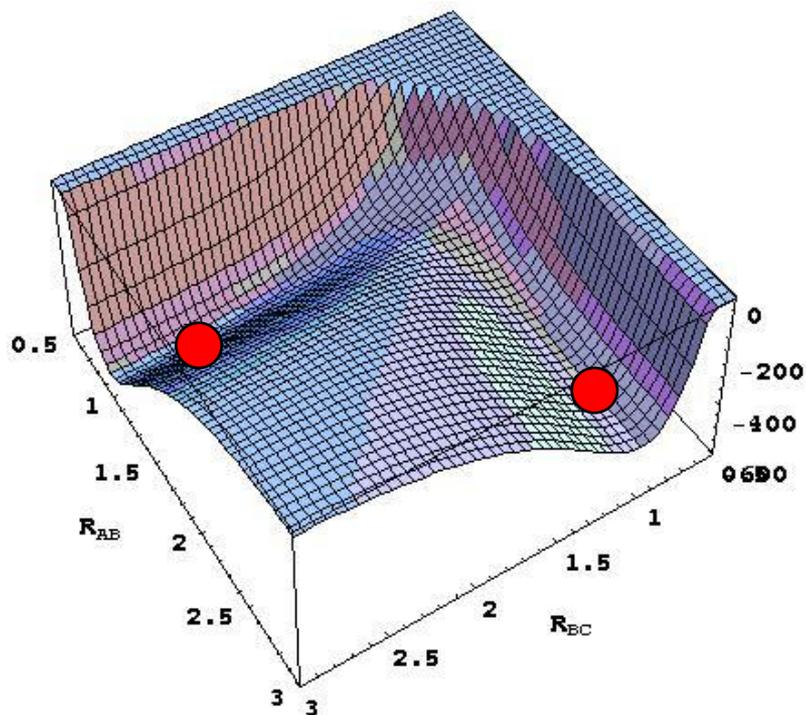
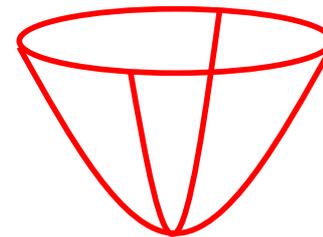
* **Puntos de Silla**

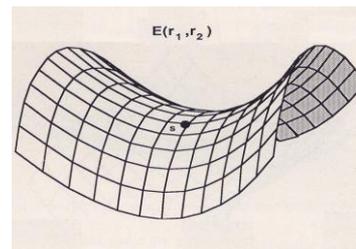
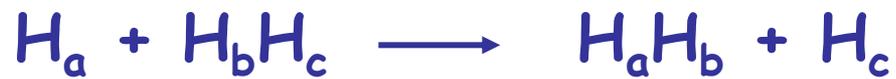




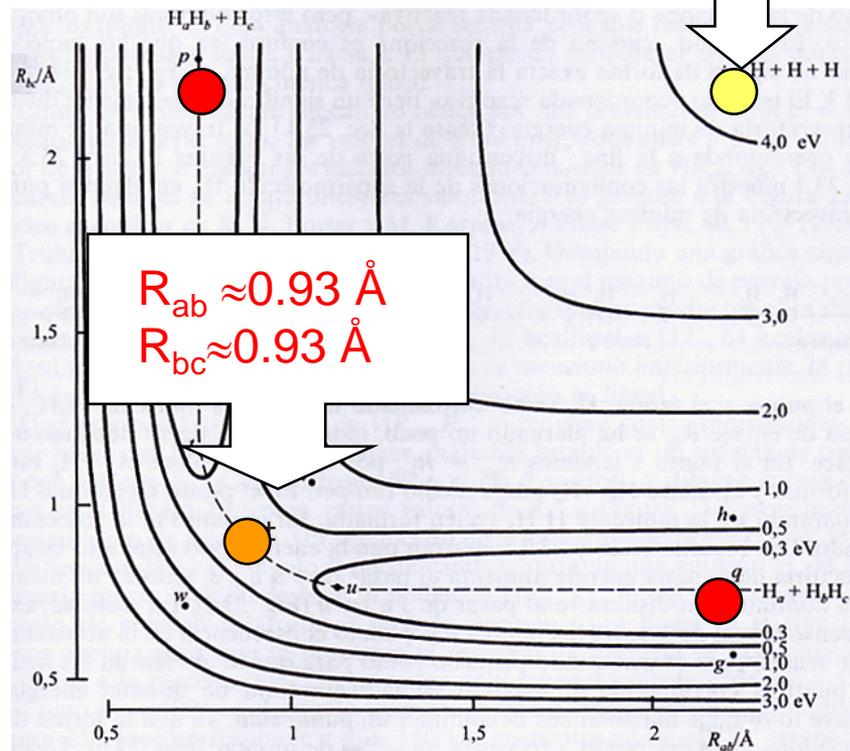
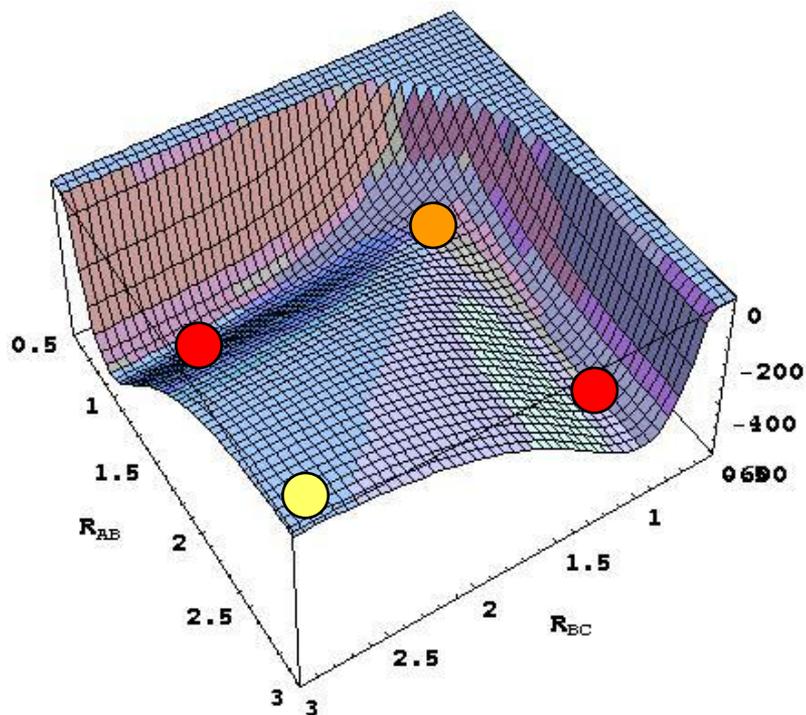


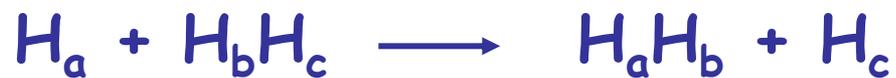
$R_{ab} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{bc} \approx 2.2 \text{ \AA}$
 Productos



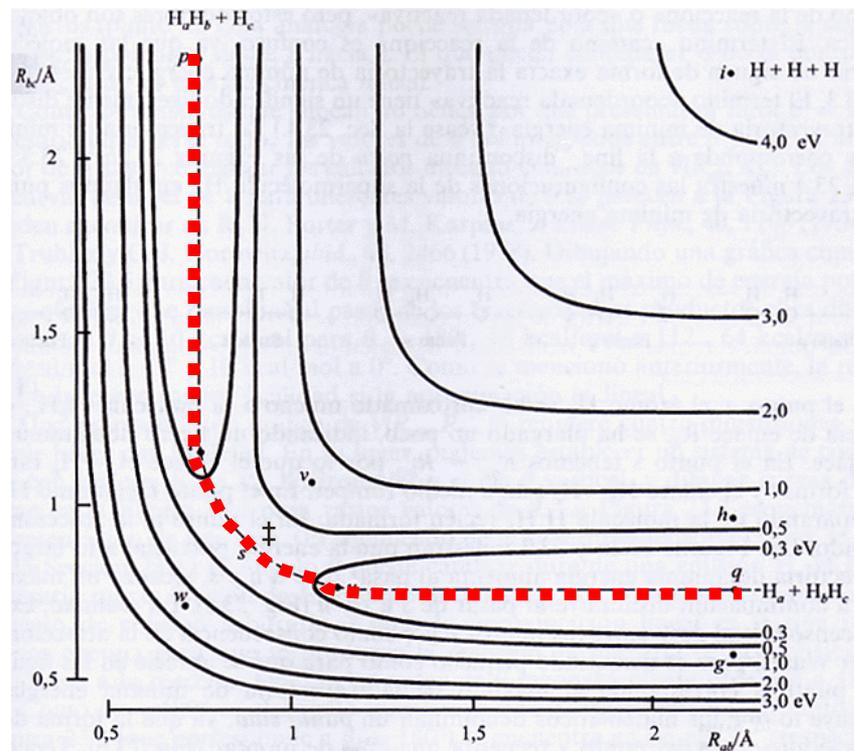
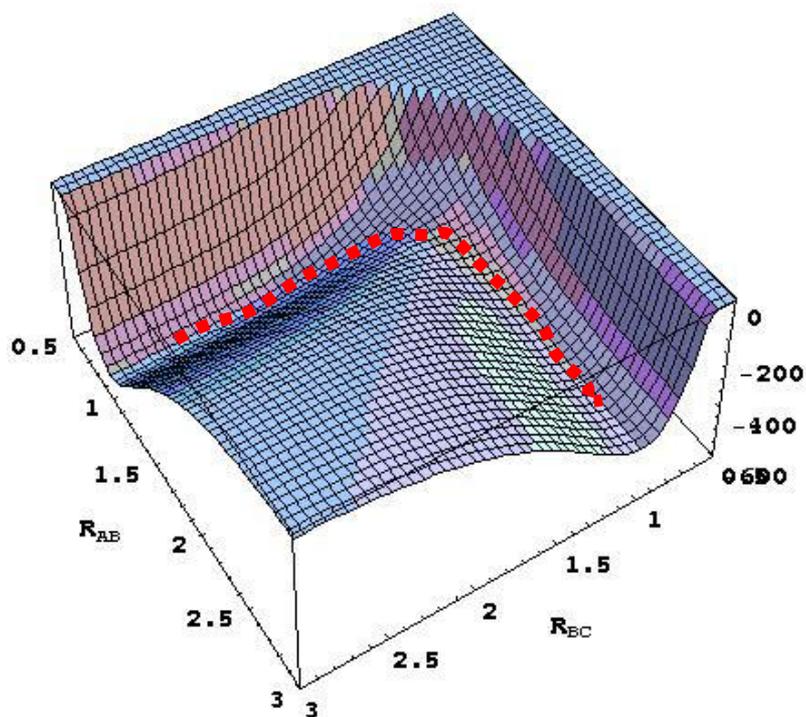


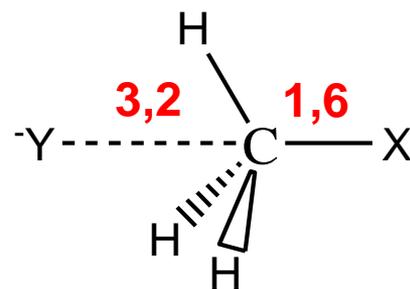
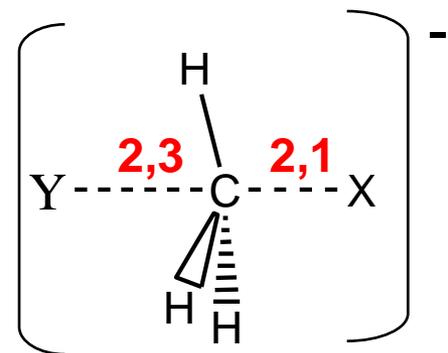
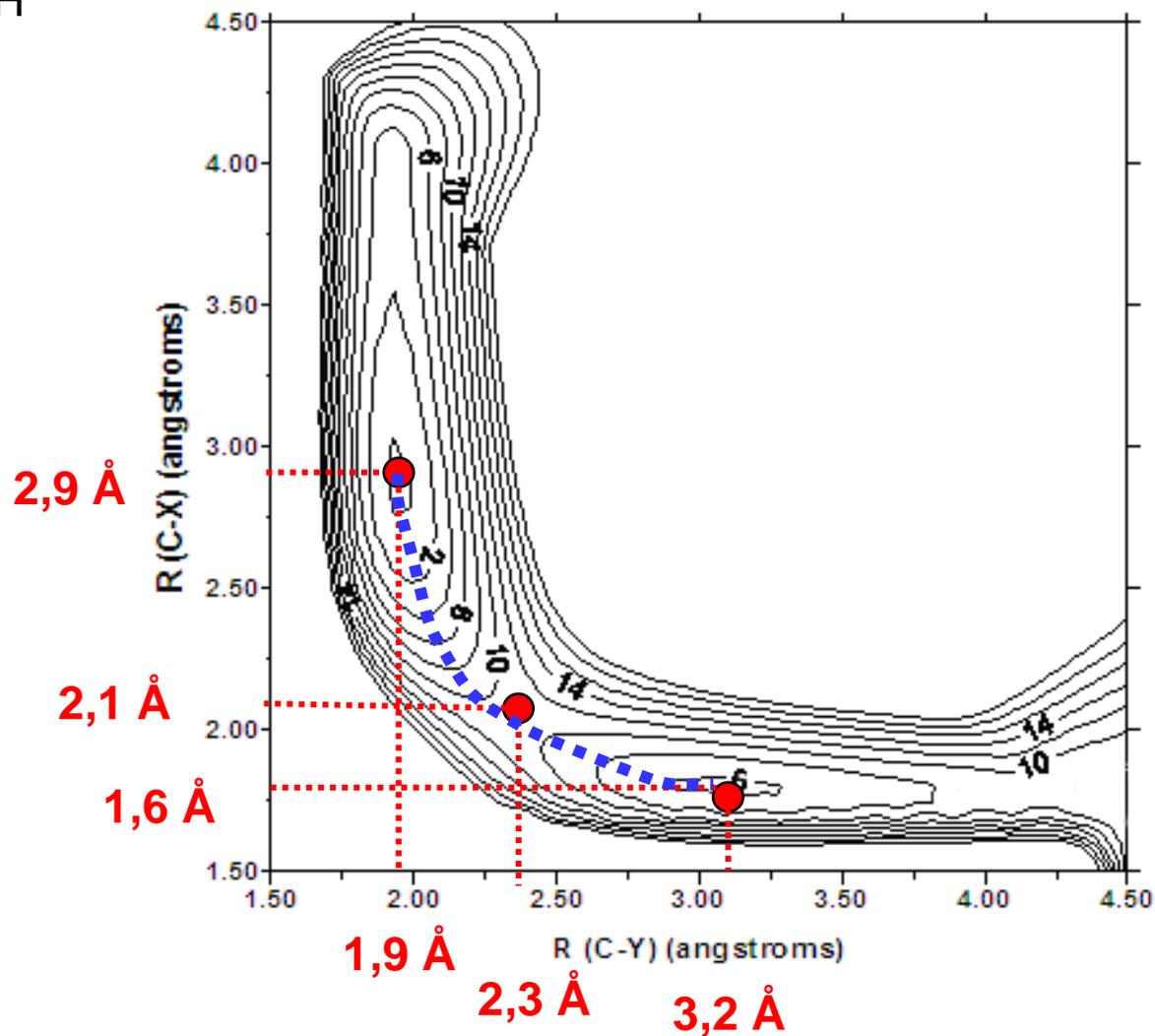
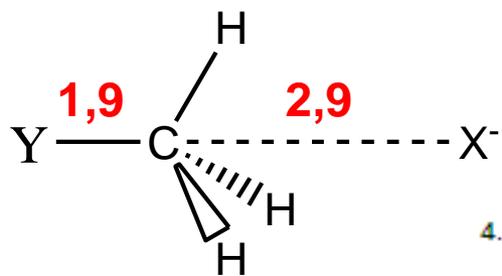
$R_{ab} \rightarrow \infty$
 $R_{bc} \rightarrow \infty$

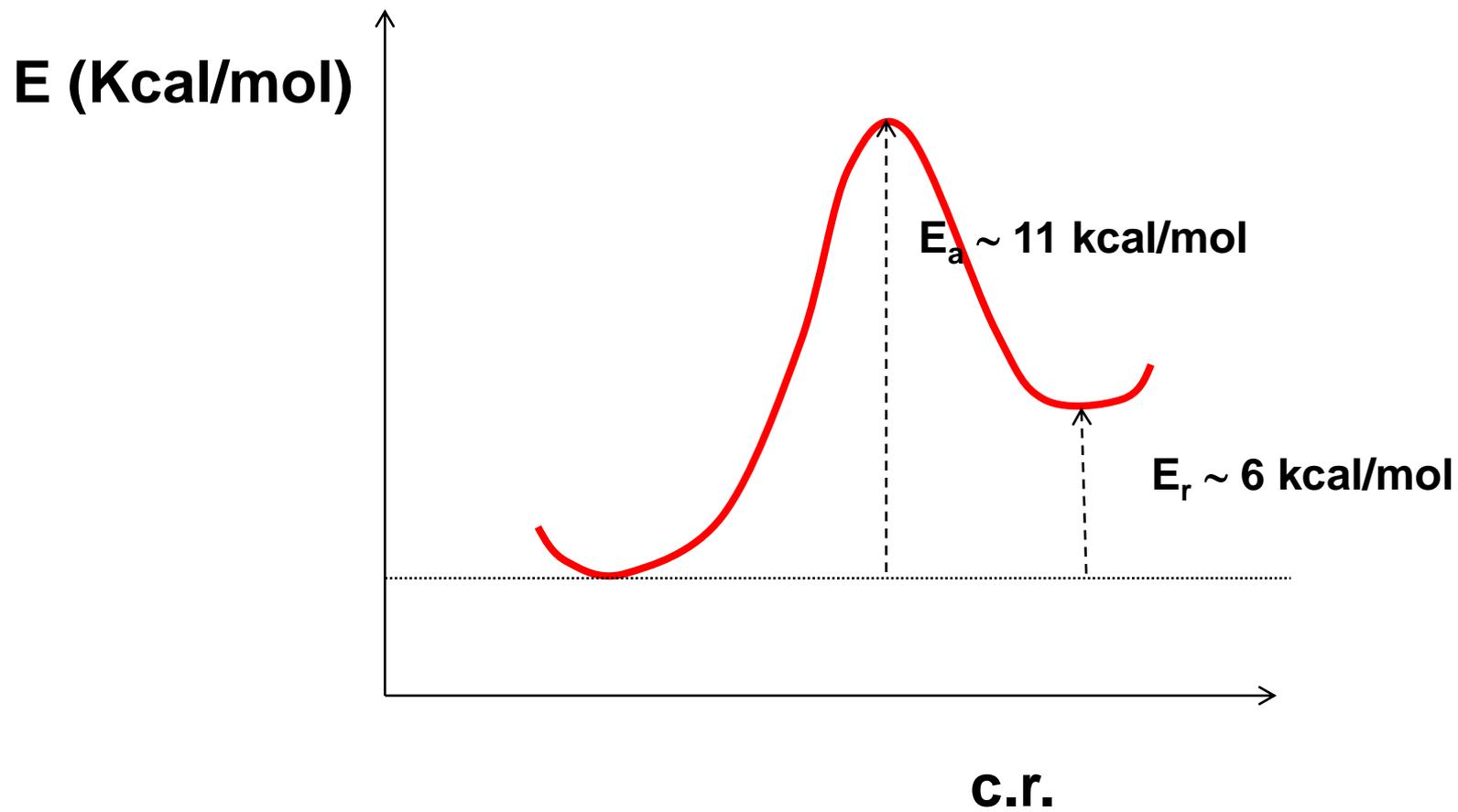




Camino de Reacción







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 más exactos que los métodos MM.
- En general son más costosos computacionalmente que los métodos MM

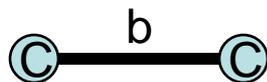
Mecánica Molecular (MM)

- 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 más 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}

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

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

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

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

Parametros	Variable
k_{ang} θ_{ang}	θ (ángulo formado por tres átomos)
k_{die} n γ	ϕ (ángulo diedro formado por 4 átomos)
q_i q_j	r_{ij} (distancia entre dos átomos i y j)
ϵ_{ij} σ_{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.

5. Uso básico de Chem3D

Para ver esta película, debe disponer de QuickTime™ y de un descompresor TIFF (LZW).

Preparar programa:

Ir al menu View => Settings

Seleccionar Building en el panel desplegable.

No debe estar seleccionado rectify

Cómo construir una molécula. Forma 1

- Enlace simple, doble y triple de barra de herramientas.
- Seleccionar átomo, átomos, enlaces.
- Tools => Rectify (añade hidrógenos)
- Tools => Show H's and Lp's (muestra hidrógenos y pares solitarios)
- Tools => Clean Up Structure (aplica valores estándar para distancias, ángulos..)
- Tools => Fit (ajusta molécula a la ventana)

Cómo construir una molécula. Forma 2

- Seleccionar de la barra de herramientas=> Construcción por texto (A).
- Picar en la ventana.
- Escribir la fórmula de la molécula.

Cómo modificar el tipo de átomo.

- Seleccionar de la barra de herramientas => Construcción por texto (A).
- Picar en un átomo.
- Escribir el nombre del átomo.
- Los diferentes tipos de átomos con sus nombres se pueden ver en:
 - View ==> Atom Types

Explicar como hacer.

- Trasladar toda la molécula
- Trasladar parte de la molécula.
- Girar toda la molécula.
- Girar toda la molécula a través de un enlace.
- Girar parte de la molécula a través de un enlace.