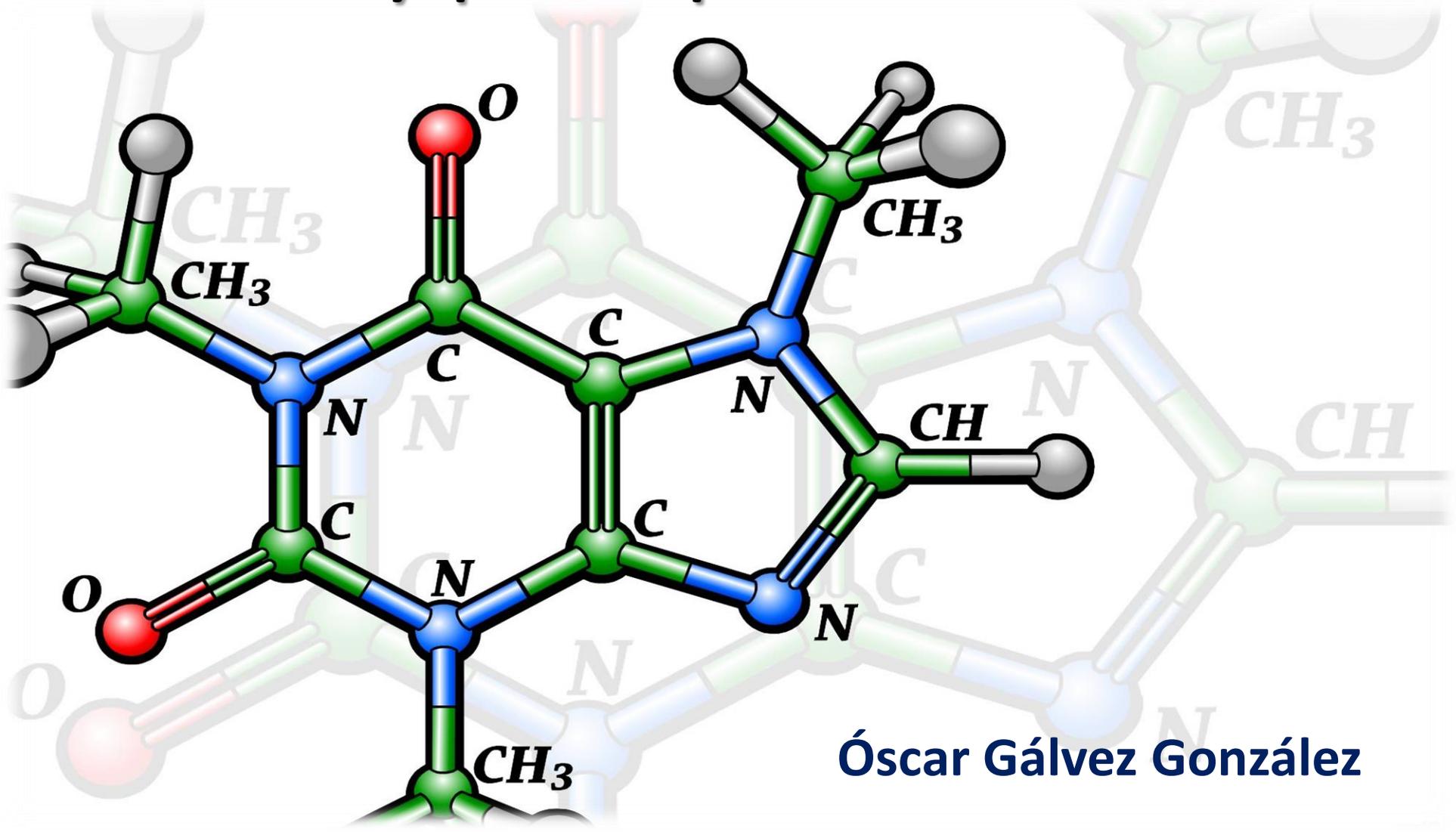
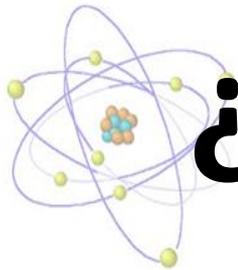


¿Qué es la Química Cuántica y para que sirve?

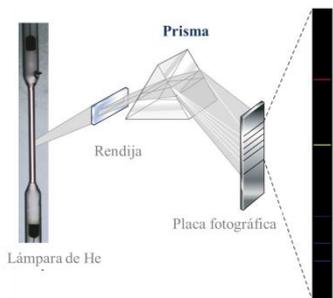


Óscar Gálvez González

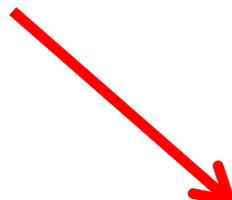


¿Qué vamos a ver hoy?

La historia de la química cuántica,
que es la historia de la mecánica cuántica,
que es la historia de lo muy pequeño,
que es la historia del átomo



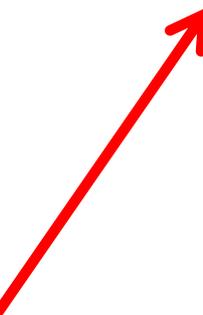
¿Cómo surge?



Fundamentos experimentales y sobre
todo “teóricos” de la química cuántica

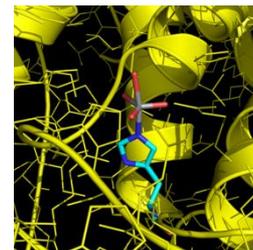
¿Cómo funciona?

$$H\Psi = E\Psi$$

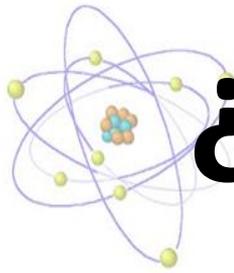


Algunas aplicaciones “hechas” aquí...

¿Para que sirve?



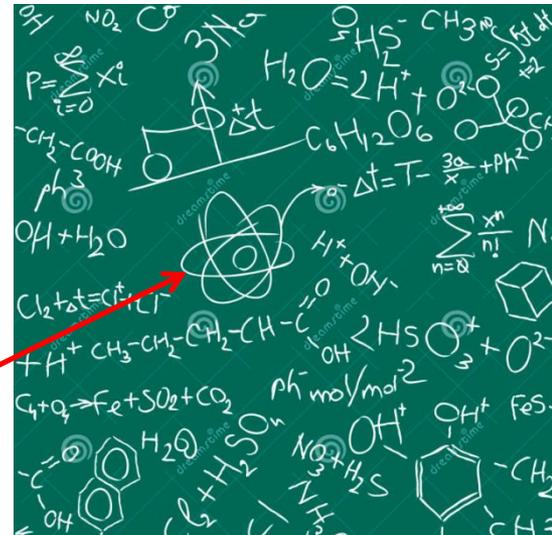
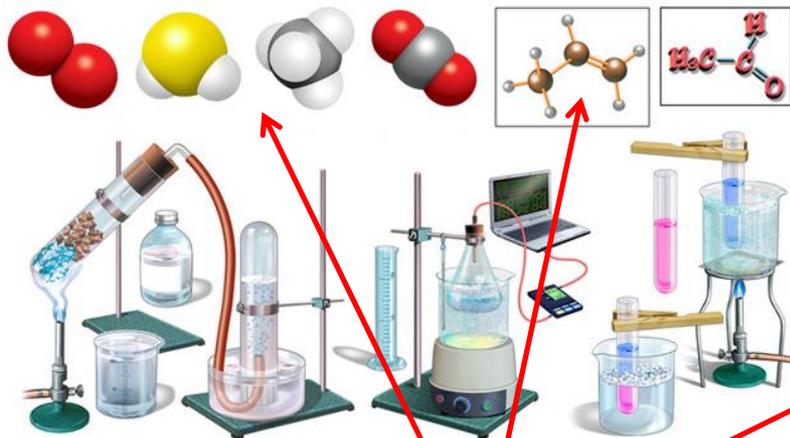
$$H\Psi = E\Psi$$



¿Qué vamos a ver hoy?

Vamos a hablar de Química

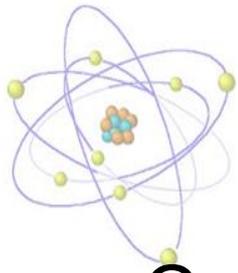
Linus Pauling, la definió como la ciencia que estudia las sustancias, su estructura (tipos y formas de acomodo de los átomos), sus propiedades y las reacciones que las transforman en otras sustancias.



Importante: La “Química” se produce por las interacciones de los electrones exteriores de los átomos.

La Química Cuántica trata de “modelar” su “comportamiento”

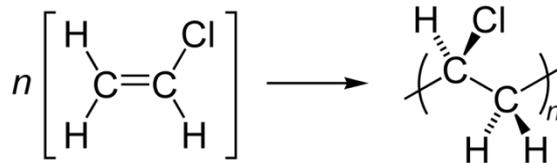
$$H\Psi = E\Psi$$



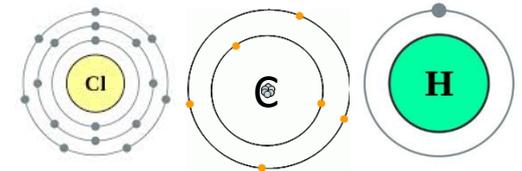
Definición

La **Química Cuántica** es una rama de la Química, principalmente **teórica**, en la que a través de modelos se describe el comportamiento fundamental de la materia a una **escala atómica o molecular**

Materia → “Molécula” → Átomo

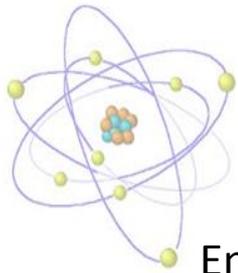


policloruro de vinilo (PVC) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$



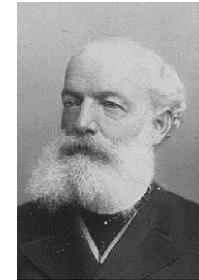
Entender el comportamiento de la materia y sus propiedades desde sus primeros principios (desde la raíz “ab initio”)

$$H\Psi = E\Psi$$



Un sueño científico

En 1867 Friedrich August Kekulé von Stradonitz dijo:
*“Espero que algún día podamos encontrar la explicación físico-química para eso que llamamos **átomos**, y seamos así capaz de explicar sus propiedades”*



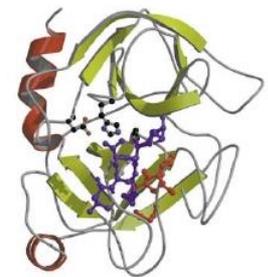
A. Kekulé
1829-1896

Imaginemos que por ejemplo...

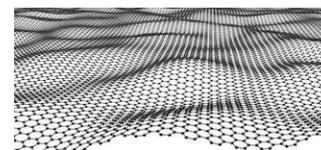
Que sin necesidad de “experimentos” sepamos si el oxígeno y el hidrógeno reaccionarían para formar algún tipo de molécula. Que podamos saber la geometría, forma y diferentes propiedades de esa molécula. Que sepamos si esa molécula se agrega con otras y da algún tipo de sustancia. Que sepamos si esa posible sustancia es un gas, líquido o sólido y en que condiciones....



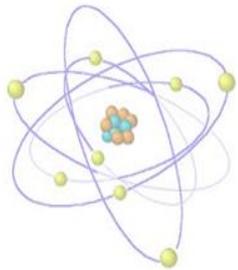
Una proteína que se encuentra en un agente extraño (una bacteria, un virus...). Que podemos conocer su estructura y que función realiza. Que podamos probar y encontrar una molécula que la inhiba en el caso de que haga algo malo. Y que todo eso lo podamos hacer sin experimentos, ni poner en riesgo vidas....



Tenemos un material y queremos mejorarlo, haciéndolo más duro, más flexible, mejor conductor eléctrico, más resistente al calor... Pero sin experimentos costosos, claro.



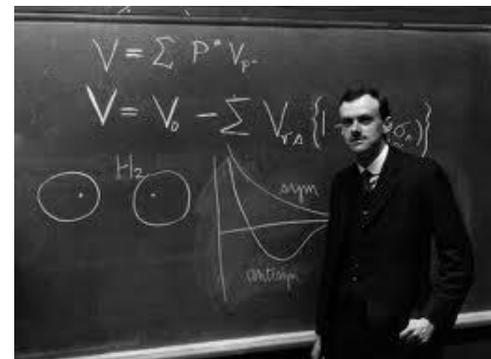
$$H\Psi = E\Psi$$



Y una pesadilla...

En 1929, Dirac dijo, *“Las leyes físicas necesarias para la utilización de modelos matemáticos que nos den cuenta del todo en Química, están ya comprendidas, ahora la dificultad es que la aplicación exacta de esas leyes nos lleva a ecuaciones demasiado complejas para poder resolverlas”*

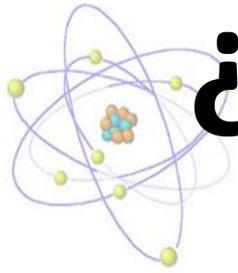
1933 P. Nobel de Física



P.A.M. Dirac
(1902-1984)

No nos desesperemos, las aproximaciones están para usarlas...

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Estaba todo entendido?

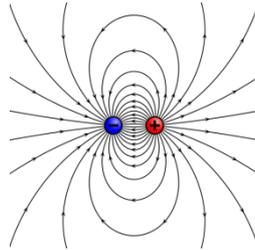
S-XIX

Física Clásica

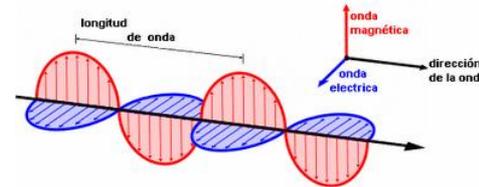
Gravitación



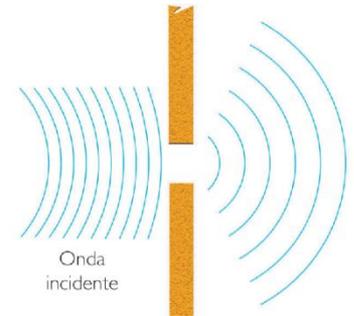
Electrostática



Electromagnetismo



Óptica



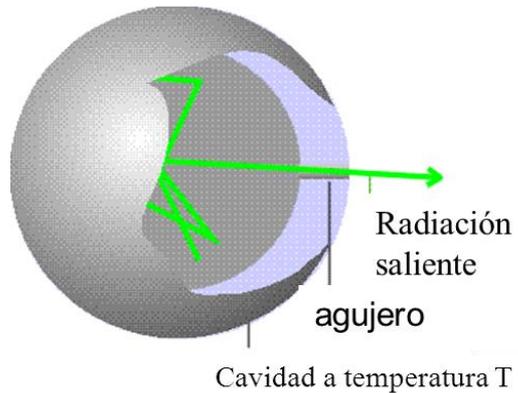
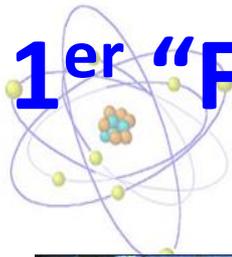
Pero había “pequeños flecos” que no se entendían

“Átomo”

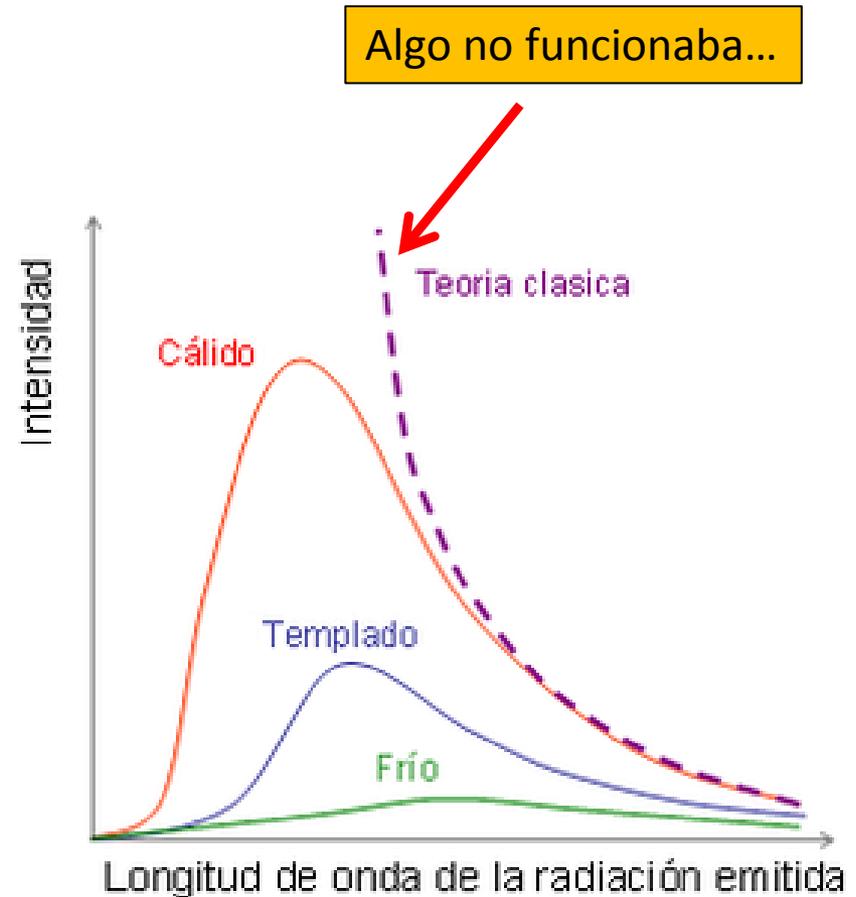
Componente último e indivisible de la materia

$$H\Psi = E\Psi$$

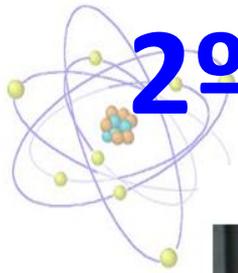
1er "Fleco": Radiación del Cuerpo Negro



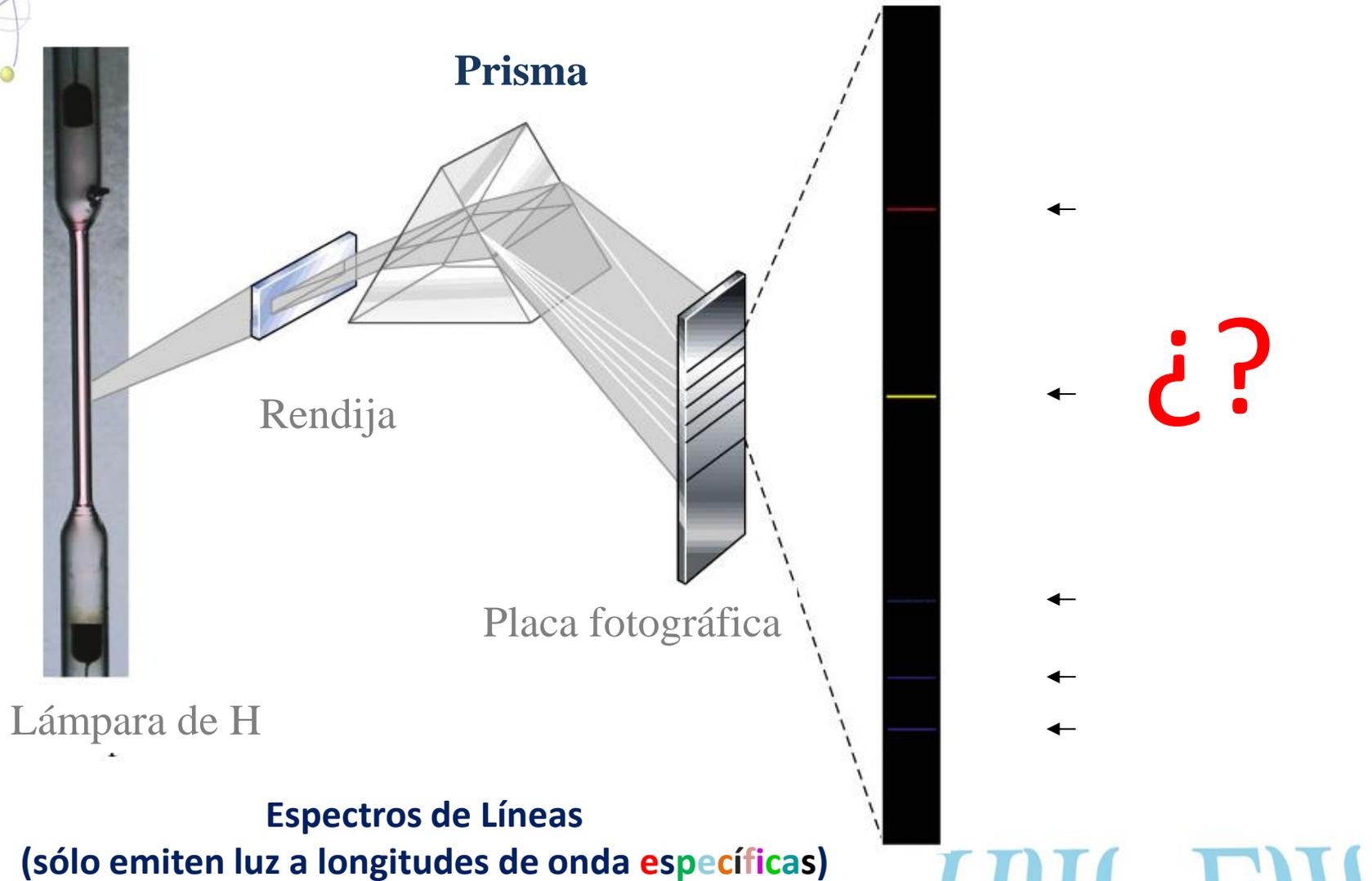
Objeto Físico ideal que absorbe toda la radiación que le llega y la emite en función de su temperatura: **El color de los objetos incandescentes**. "Osciladores de materia" que vibran y emiten luz...



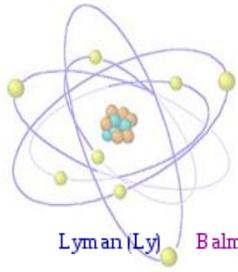
$$H\Psi = E\Psi$$



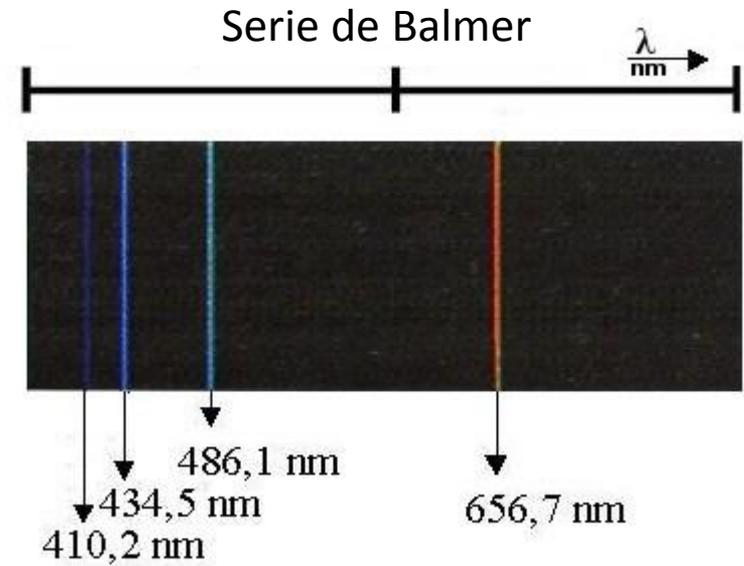
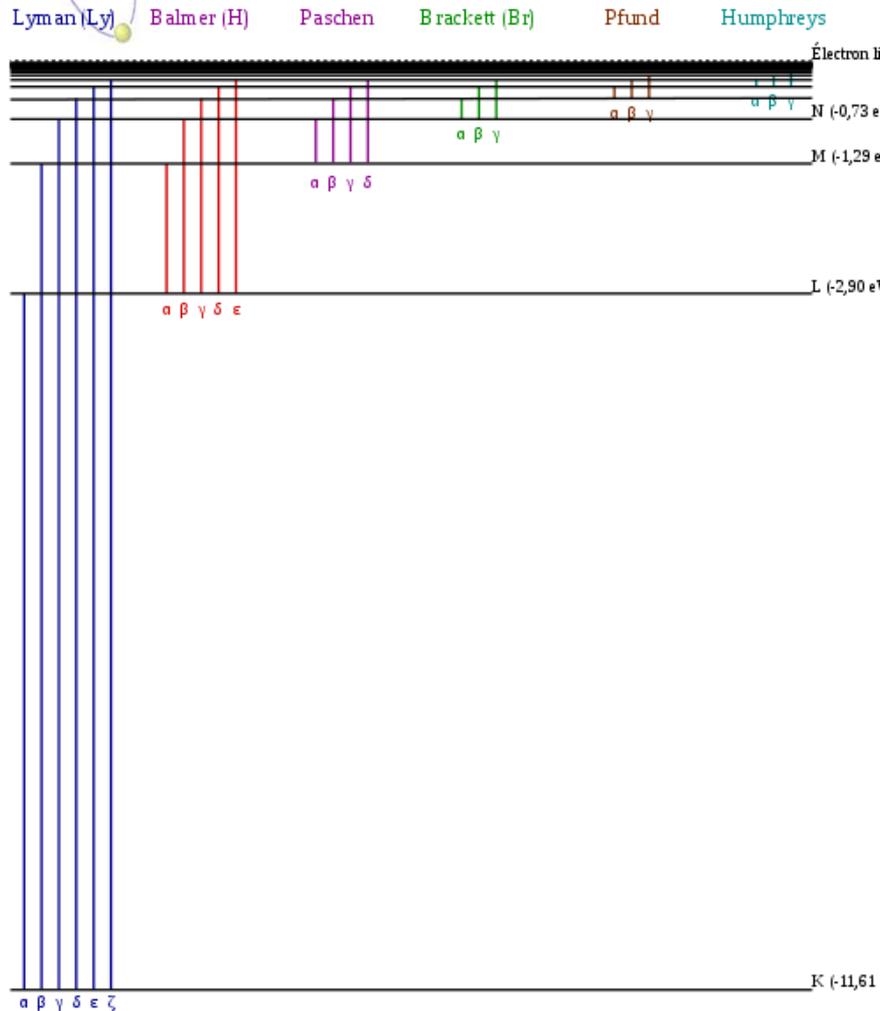
2º “Fleco”: Espectros Atómicos



$$H\Psi = E\Psi$$

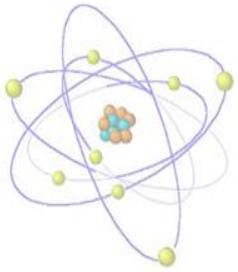


Espectro del Hidrógeno



??

$$H\Psi = E\Psi$$

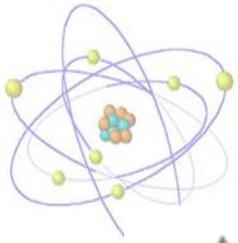


Para avanzar en este asunto, no nos queda más remedio que introducir conceptos “cuánticos”

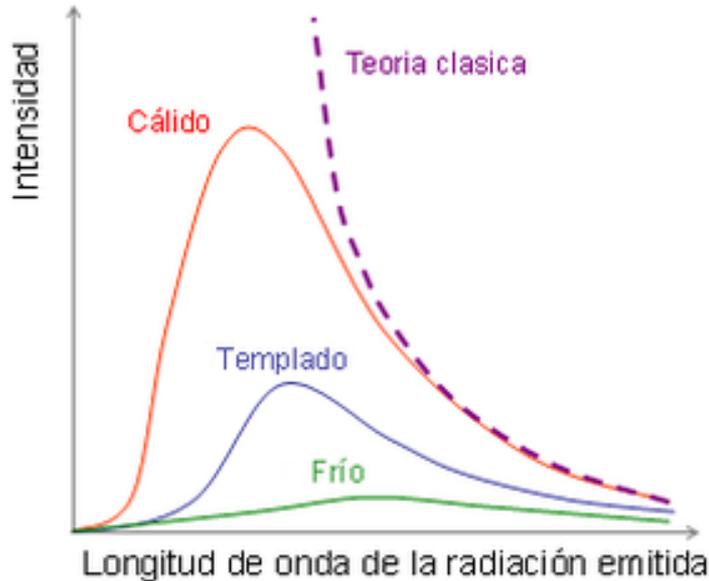
¡Dejemos la intuición a un lado!



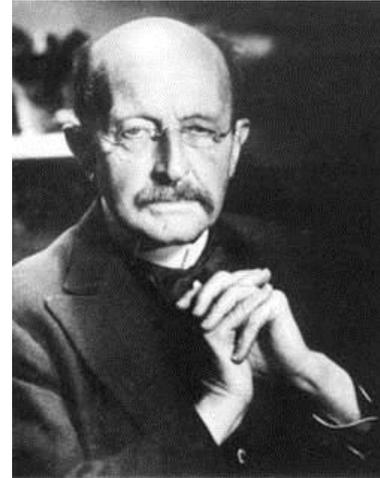
$$H\Psi = E\Psi$$



Radiación del Cuerpo Negro



1918 P. Nobel de Físicas



Max Karl Ernst Ludwig Planck
1858-1947

Max Planck, 1900, postuló: ***La energía, como la materia, es discontinua***

Los “*osciladores de materia*” que absorbían la radiación tenían una energía cuantizada

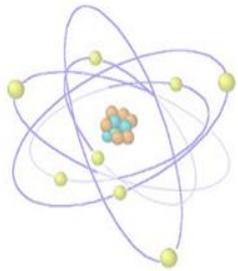
$$E = h\nu$$

$$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

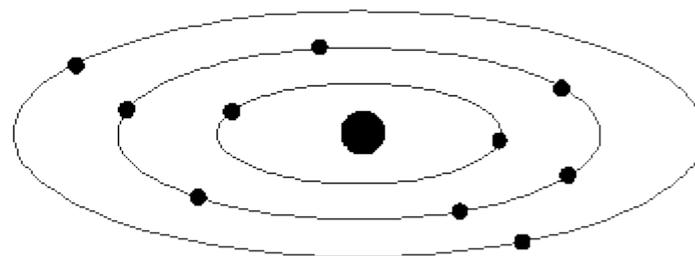
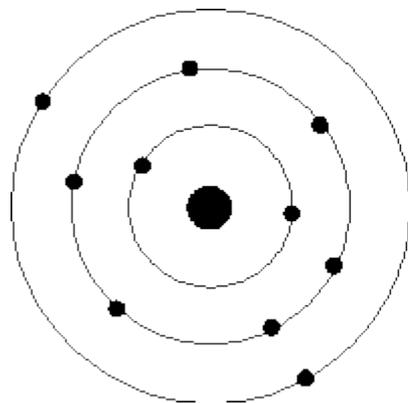
cte Planck

$$6.626 \times 10^{-34} \neq 0$$

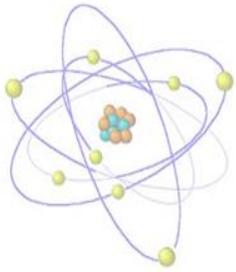
$$H\Psi = E\Psi$$



El primer Modelo Atómico



$$H\Psi = E\Psi$$



Átomo de Bohr (I)

Las ideas cuánticas se abren paso

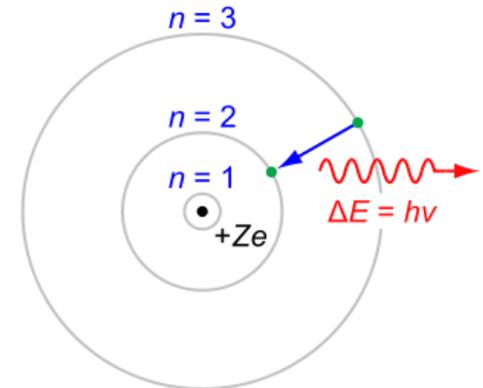
Hace uso del conocimiento existente: Modelo Rutherford , Planck y otros ...

Postulados

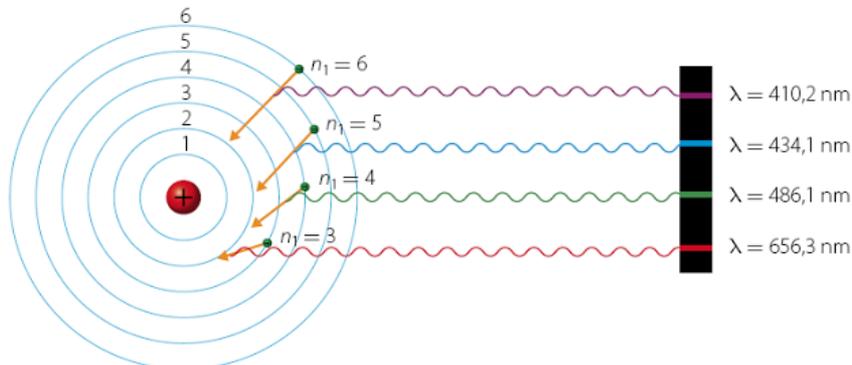
1. Los electrones describen **órbitas circulares** en torno al núcleo del átomo sin radiar energía (órbitas estacionarias)

$$F_{\text{atracción eléctrica}} = F_{\text{centrífuga}}$$

2. **No todas las órbitas** para electrón **están permitidas**, tan solo se puede encontrar en órbitas cuyo radio cumpla que el momento angular sea un **múltiplo entero "n" de $\hbar=h/2\pi$** (**sólo hay unos radios de giro permitidos**)
La Energía del electrón depende sólo de "n"



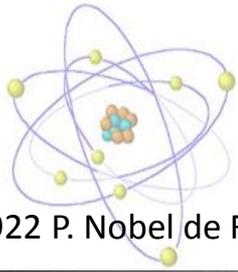
3. El electrón sólo **emite o absorbe energía en los saltos** de una órbita permitida a otra. En dicho cambio emite o absorbe un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre ambos niveles.



$$H\Psi = E\Psi$$

Átomo de Bohr (II)

Validación

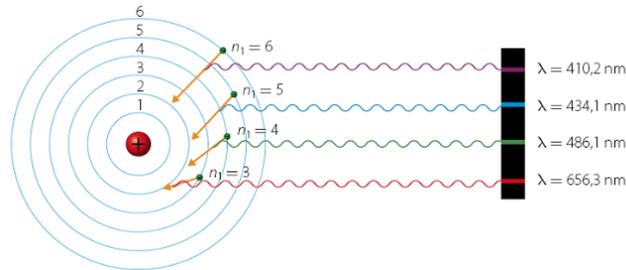


1922 P. Nobel de Física

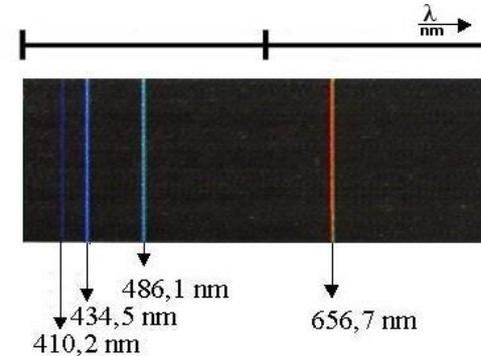


Niels Bohr
1885-1962

Espectro Teórico



Espectro Experimental



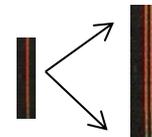
Éxito de la Teoría!!!!

Problemas

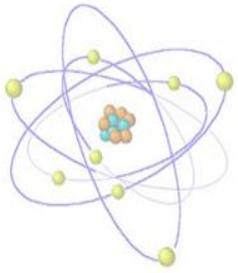
- Se aplica con éxito a hidrogenoides (sólo 1 e⁻), por ejemplo: H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺
- **No funciona para átomos polielectrónicos.** En espectros realizados para otros átomos se observaba que electrones de un mismo nivel energético (órbita) tenían energías ligeramente diferentes.
- No da cuenta de los **multipletes atómicos** descubiertos por Miguel A. Catalán.



Miguel A. Catalán
1894-1957



$$H\Psi = E\Psi$$

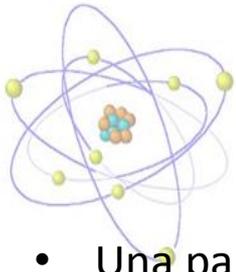


Pero para explicar más cosas...

Tenemos que seguir hablando de Cuántica

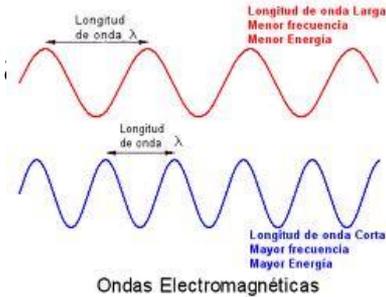


$$H\Psi = E\Psi$$



Dualidad Onda-Partícula

- Una partícula ocupa un lugar en el espacio y tiene masa en reposo.
- Una onda es la propagación de una propiedad que se extiende en el espacio caracterizándose por tener una velocidad definida y masa nula.



Ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Longitud de la Onda asociada a la Materia

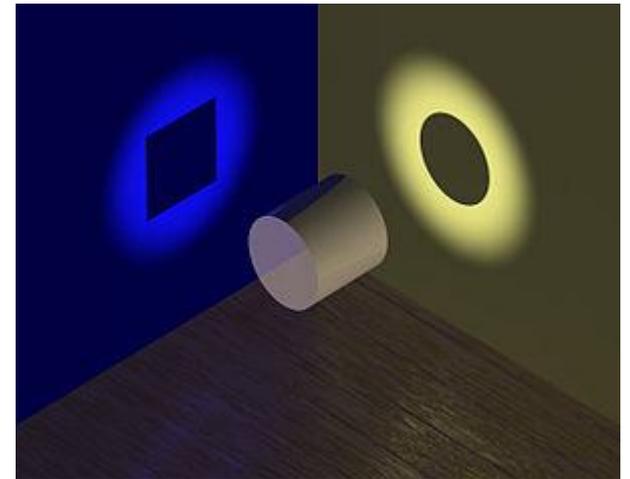
1929 P. Nobel de Física



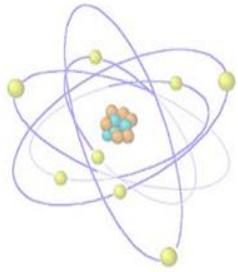
Louis Victor De Broglie
(1892-1987)

“Toda la materia presenta características tanto ondulatorias como corpusculares comportándose de uno u otro modo dependiendo del experimento específico”

Fulereno, $C_{60} = 1.195 \times 10^{-24}$ kg. es el mayor objeto en el que se ha observado su onda asociada (1990)



$$H\Psi = E\Psi$$



Principio de Indeterminación

1932 P. Nobel de Física



Werner Heisenberg
(1901-1976)

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$p_x = m \cdot v_x$$

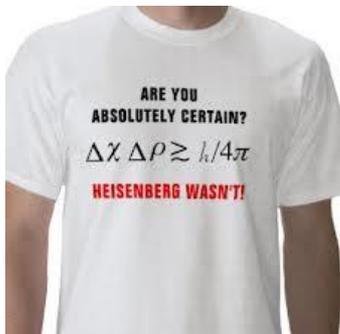
Sólo lo vemos a "m" pequeñas

El principio de incertidumbre establece la imposibilidad de que determinados pares de magnitudes físicas sean conocidas con precisión arbitraria, por ejemplo: posición y velocidad

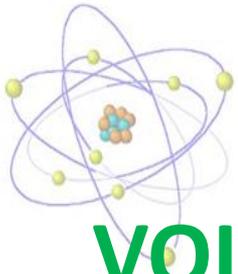
La física deja de ser determinista: el futuro es incierto



En el mundo macroscópico, el pequeño valor de \hbar impide que la indeterminación se observe macroscópicamente



$$H\Psi = E\Psi$$

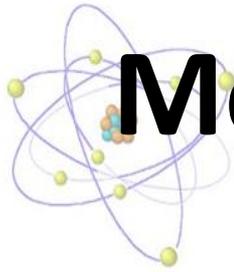


VOLVEMOS A LOS MODELOS ATÓMICOS

Ahora teniendo en cuenta estas nuevas ideas...



$$H\Psi = E\Psi$$

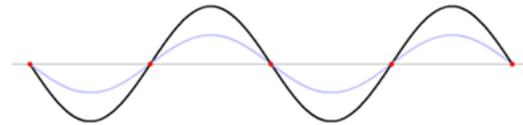


Modelo Ondulatorio del Átomo

Las partículas tienen un comportamiento como ondas

¿Cual es la ecuación de ondas?

Por ejemplo para una onda estacionaria clásica del tipo de cuerda vibrante:

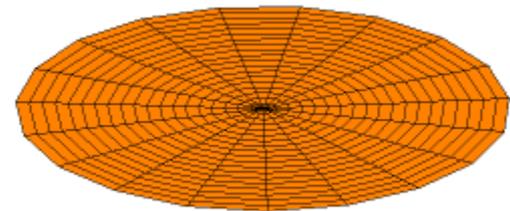


Establecemos la ecuación de onda clásica

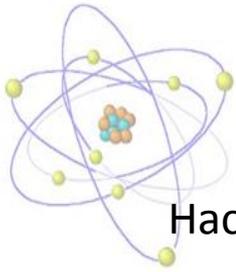
Y llegamos a determinar la solución de una función de onda, Ψ que describe el comportamiento de esa onda

Modelo Ondulatorio de la Materia: el Átomo

*Y si pensamos que en el átomo los e^- (que son onda-partículas) se mueven en **ondas estacionarias (independientes del tiempo)**, en un potencial esférico creado por el núcleo ¿cuál sería la ecuación de ondas de la materia (átomo)?...*



$$H\Psi = E\Psi$$



Ecuación de Schrödinger

Haciendo uso del conocimiento existente Schrödinger llegó a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

La ecuación de Schrödinger es la ecuación de las ondas materiales que se asocian a las partículas

Ψ es La **función de onda** es una función de las coordenadas del sistema (por ejemplo un electrón), no es necesariamente real y no se atribuye significado especial. **Toda la información sobre el sistema está contenida en ella.**

V representa la **energía potencial** a la que está sometida la partícula en cada punto del espacio (el potencial de atracción e⁻-núcleo, en el caso de los átomos)

E es la Energía del sistema

Si definimos: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ como el **Hamiltoniano** del sistema (W.R. Hamilton, 1805-1865), tenemos:

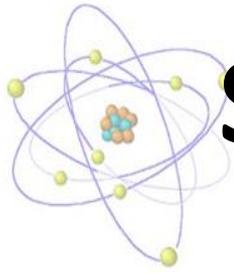
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$H\Psi = E\Psi$$

1933 P. Nobel de Física

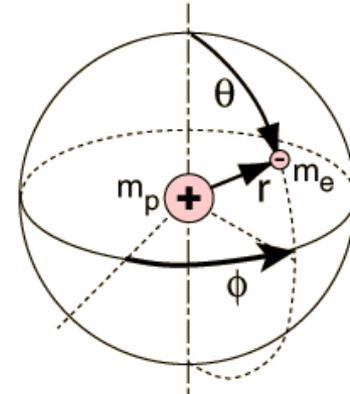


Erwin Schrödinger
(1887-1961)



Solución para el átomo H (I)

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



En el caso del átomo de H podemos encontrar una.. **SOLUCIÓN EXACTA**

Encontramos un “conjunto” de funciones que resuelven la ecuación

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

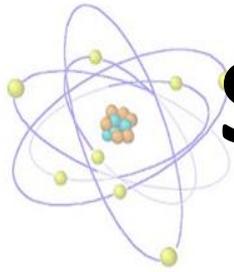
Exacta, pero muy complicada e imaginaria

La solución depende de 3 números enteros: **n , l y m_l**

$$Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \propto \underline{\underline{e^{im_l\phi}}} \quad i = \sqrt{-1}$$

Armónicos Esféricos

$$H\Psi = E\Psi$$



Solución para el átomo H (II)

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

La solución depende de 3 números enteros: n , l y m_l ,

Números Cuánticos

$$n=1,2,3\dots$$

$$l=0,1,2,3\dots n-1$$

$$m_l=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3\dots,\pm l$$

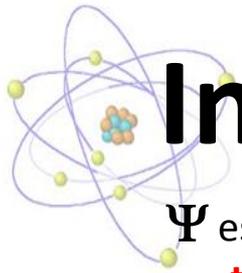
Misma expresión que Bohr para la energía (sólo depende de "n")

Ya no hay órbitas circulares...

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno son los *orbitales* atómicos, así llamados en recuerdo de las *órbitas* de Bohr

Éxito de la teoría, reproduce el átomo de H..., y mucho más...

$$H\Psi = E\Psi$$

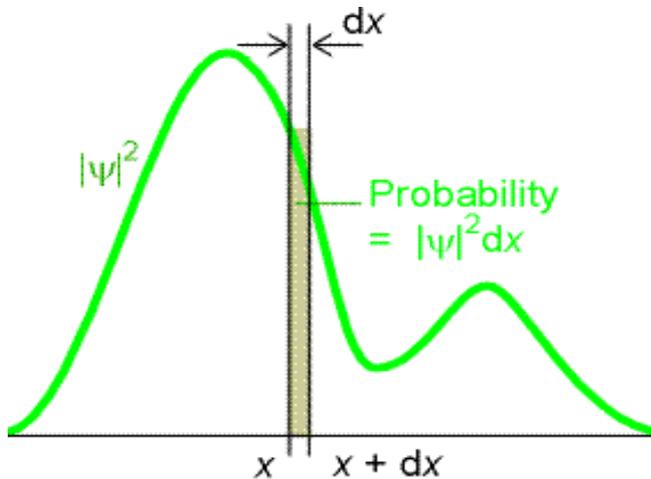


Interpretación de Copenhague

Ψ es La **función de ondas** de las coordenadas del sistema (todos los electrones). **Tiene toda la información del sistema**, y si la conocemos podemos **predecir todas las propiedades** (energía, geometría, reactividad, etc....)

Ψ es una **función imaginaria: ¿qué significa?**

Interpretación de Copenhague, hecha por: Bohr, Born, Heisenberg y otros durante una conferencia realizada en Como, Italia.



Ψ Es imaginaria pero $|\Psi|^2$ es real y nos da la probabilidad de encontrar al electrón, que es 1 o el 100% cuando se integra todo el espacio

1954 P. Nobel de Física

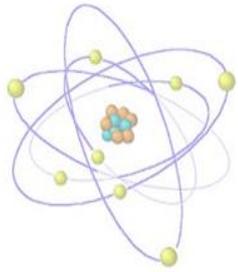


Max Born
(1882-1970)

Abuelo de Olivia Newton-John

La solución de la ecuación **no establece cómo se mueven las partículas**, sino la probabilidad de encontrarlas en un cierto intervalo, u otras probabilidades de otras propiedades (p , L , etc...)

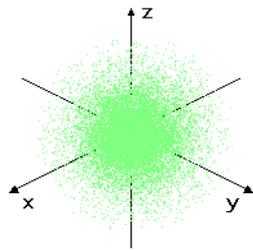
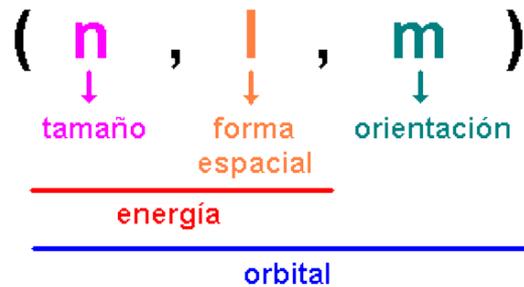
$$H\Psi = E\Psi$$



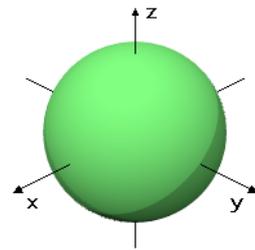
Orbitales atómicos

Un orbital atómico es una zona del **espacio donde existe una alta probabilidad** (superior al 90%) de encontrar al electrón

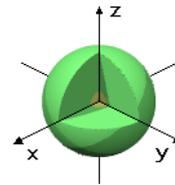
Según los números cuánticos (n, l y m_l) tienen **diferentes formas**: probabilidad de encontrar al electrón. Pasamos de las orbitas circulares a una nube difusa con diferente forma



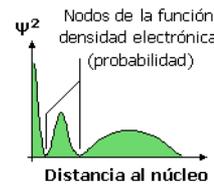
Orbital s ($l=0, m_l=0$)



$n = 1$ (H)



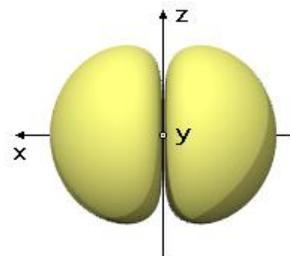
$n = 3$ (Na)



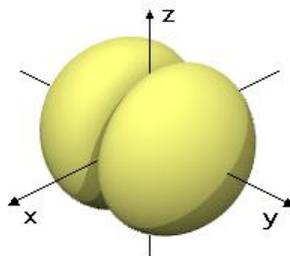
$n=1,2,3..$

$l=0$

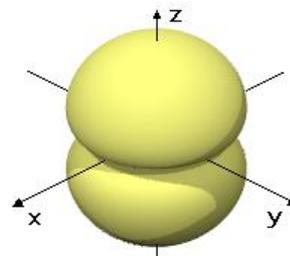
$m_l=0$



Orbital p_x



Orbital p_y



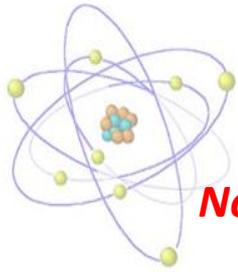
Orbital p_z

$n=2$

$l=1$

$m_l=-1,0,1$

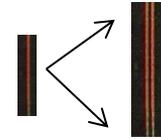
$$H\Psi = E\Psi$$



El casi-comprendido H

No todo estaba resuelto, incluso el átomo de H sigue sin estar bien entendido

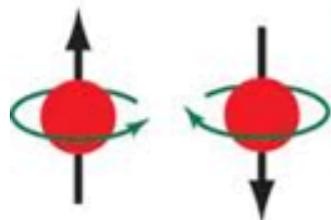
En la expresión mecano-cuántica no-relativista la energía sigue dependiendo sólo de n aunque Ψ depende de n, l y m_l . No se justifican los famosos dobletes del hidrógeno.



Sin entrar en más detalles diremos que esto es por:

El **espín o momento angular intrínseco** se refiere a una propiedad física de las partículas subatómicas, por la cual toda partícula elemental tiene un momento angular intrínseco de valor fijo. Se trata de una propiedad intrínseca de la partícula como lo es la masa o la carga eléctrica.

Spinorbitales $m_s = \pm 1/2$

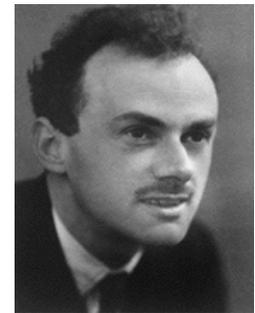


Visión clásica: no-real

4 Números cuánticos: n, l, m_l, m_s

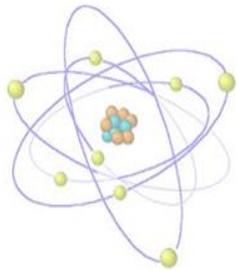
E depende de n y m_s

1933 P. Nobel de Física



P.A.M. Dirac
(1902-1984)

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Y ahora que?

Todos este largo viaje nos ha llevado a entender perfectamente el átomo de H

Pero..., ¿valdrá esta teoría para el resto de átomos?
¿para las moléculas?
¿para los líquidos o los sólidos?

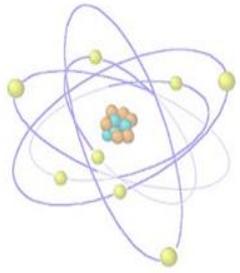
Al fin y al cabo la vida, es algo más que átomos de hidrógeno



Así que... empecemos por el He



$$H\Psi = E\Psi$$



Átomos Polieletrónicos (I)

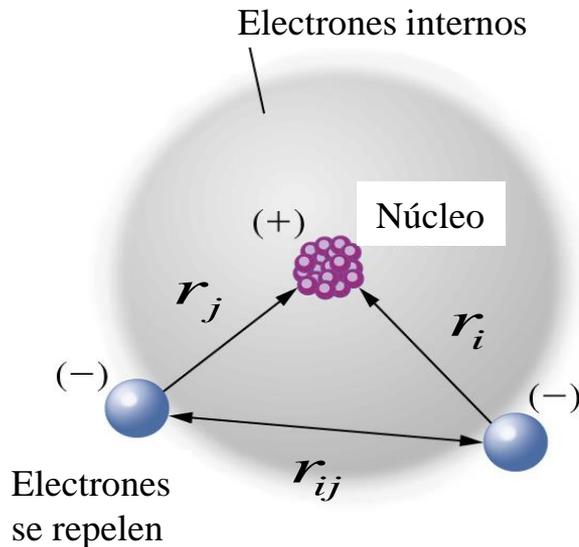
La ecuación de Schrödinger funciona para el Hidrógeno, pero todos los demás átomos tienen varios electrones...

En el Hamiltoniano (H), hay que tener en cuenta la repulsión electrónica

$$H\Psi = E\Psi \quad H=H_1+H_2+H_{12}$$

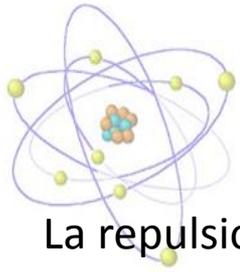
Y si eso lo tenemos en cuenta... **Ya no se conoce la solución exacta a la ecuación** aunque la teoría no lo imposibilita...

Estrategia: aproximación de orbitales hidrogenoides con alguna variedad



“Proponemos” una $\Psi = \Psi_1 \Psi_2$ en las que Ψ_1 y Ψ_2 serían OA como los del hidrógeno pero **con distinta carga del núcleo (Z)**

$$H\Psi = E\Psi$$

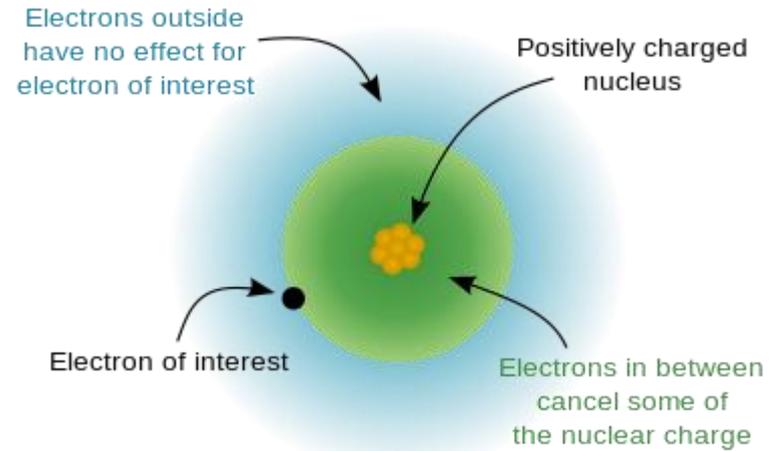


Átomos Polielectrónicos (II)

La repulsión interelectrónica, H_{12} , puede ser tenida en cuenta cualitativamente si se considera que su efecto es el de **amortiguar (apantallar) la atracción nuclear** (cada electrón siente una carga efectiva, Z_{efec}). Se evalúan los valores de Z_{efec}

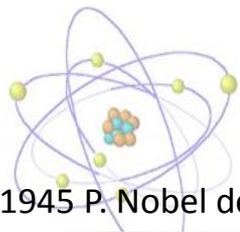
Los *electrones mas “internos” apantallan más* eficazmente a los mas externos

$$E_{n,l,m_l,m_s} \propto Z^i_{efec}$$



Para átomos polielectrónicos la energía ya no solo depende de n y m_s también de l y m_l (están contenidos en Z_{efec})

$$H\Psi = E\Psi$$



Configuración electrónica

1945 P. Nobel de Física



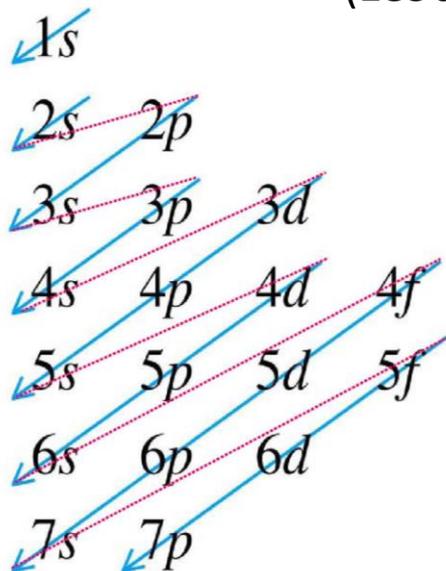
W. E. Pauli
(1900-1958)



F.H. Hund
(1896-1997)

Tabla Periódica

s block		Transition elements										p block					
1	2											13	14	15	16	17	18
1s	2s											2p	3p	4p	5p	6p	7p
H	He											B	C	N	O	F	Ne
3	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
19	20	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
37	38	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Rb	Sr	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
55	56	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Cs	Ba	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
87	88																
Fr	Ra																

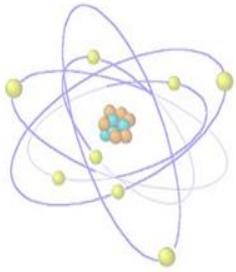


- 1.- Los electrones ocupan los OA de forma que se minimice la energía del átomo.
- 2.- Principio de exclusión de Pauli.
- 3.- Regla de la máxima multiplicidad de Hund

Éxito de la Teoría

- Podemos estimar la Ψ de todos los átomos
- Podemos conocer como se distribuyen los e^- . Conocer su "QUÍMICA".
- Podemos predecir sus propiedades (gases nobles, metales, iónicos..) con gran exactitud

$$H\Psi = E\Psi$$



Y una vez que sabemos describir perfectamente los átomos, podemos pensar que:

la vida es algo más que átomos

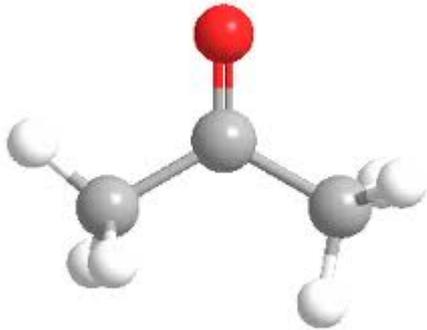
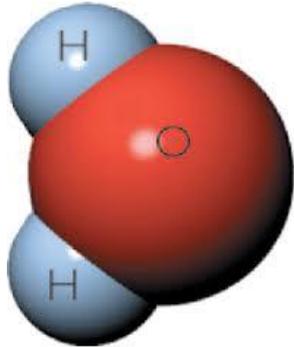
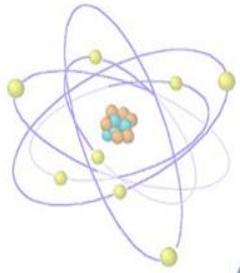
Muy pocas sustancias se encuentran en estado atómico (gases nobles).., así que:

Let's do Chemistry!!!



$$H\Psi = E\Psi$$

Moléculas



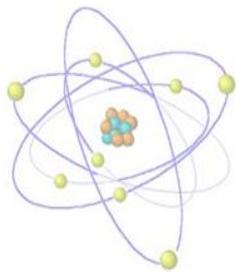
- Las moléculas se pueden considerar como una colección de N núcleos y n electrones sometidos a las leyes de la MC.
- Ambos tipos de partículas (núcleos y electrones) están en movimientos y el tratamiento es extraordinariamente complejo.
- Las escalas temporales del movimiento de los dos tipos de partículas son muy diferentes debido a las diferencias de masas (los núcleos tienen masas típicamente 1000 mayores que los electrones).
- En primera aproximación se puede considerar que el movimiento de los e^- se produce sobre una estructura de núcleos con posiciones fijas. Esta idea se recoge en la aproximación de Born-Oppenheimer



J. R. Oppenheimer
(1904-1967)



$$H\Psi = E\Psi$$



Aproximación de Born-Oppenheimer

Planteamos la Ec. De Schrödinger para la molécula $H\Psi = E\Psi$

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_N}_{\text{Núcleos}} + \underbrace{\hat{H}_{e^-}}_{\text{Como en el caso atómico}}$$

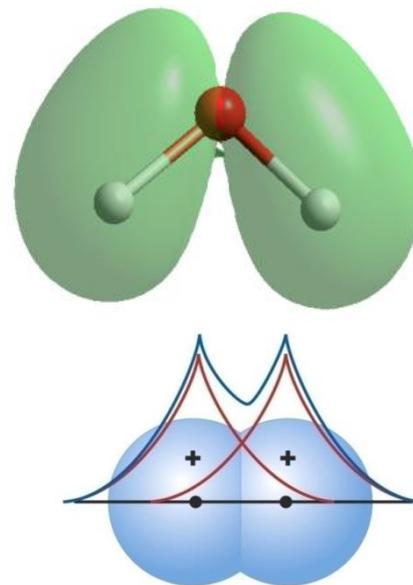
Simplificamos el problema.

$$\Psi^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{el}^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cancel{\chi^i(\mathbf{R})}$$

↑
Fija

La Ψ de prueba (“aproximada”) son los Orbitales Moleculares se forman como combinación lineal de orbitales atómicos, aunque no todos contribuyen en igual medida...

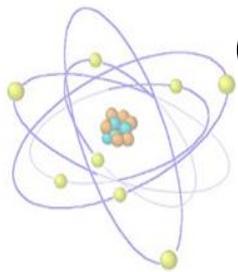
$$\Psi_{molec} = N[c_1\psi_1 \pm c_2\psi_2]$$



Estos métodos nos predicen el Enlace Químico

Recordar: Los orbitales exteriores (y sus e^- , los llamados de “valencia”) nos dan la “Química”

$$H\Psi = E\Psi$$



Generalización: método Slater-Hartree-Fock

Se trata de un método general de aplicación para cualquier molécula

Teorema Variacional : $E(\Psi_{\text{prueba}}) > E(\Psi)$



J. C. Slater
(1900-1975)



D. R. Hartree
(1897-1958)

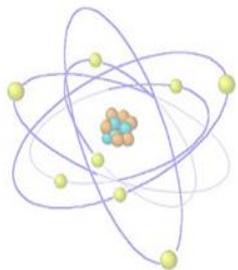


V. Fock
(1898-1974)

A través de uso Ψ_{prueba} compuesta de diferentes ϕ_i de cada electrón que compone la molécula y con una Z_{eff} para cada uno de estos electrones, aplicamos el Teorema Variacional y conseguimos un método iterativo que mejora cada vez esos valores y también el de sus coeficientes de combinación (c_i) y nos permite llegar a una Ψ_{prueba} mejorada.

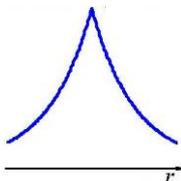
¡¡Buenos resultados y predicciones en muchos casos!!

$$H\Psi = E\Psi$$

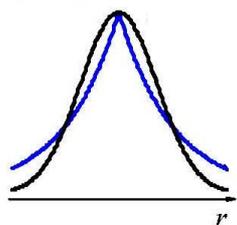


La vida real del Químico Cuántico (I)

Para representar los orbitales hidrogenoides podemos usar diferentes aproximaciones. Vemos una:

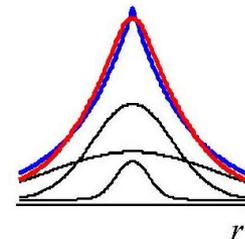


Funciones Orbitales Hidrogenoides (parte radial)



Funciones Gaussianas más fácil de calcular e integrar

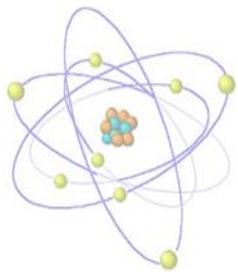
Muchas son una buena aproximación, y más rápida de calcular



Cuantas más y mejor se ajusten a los “*orbitales*”, pues mejor para la precisión del cálculo, aunque más costoso será.

Hay que buscar un compromiso: calidad-precio

$$H\Psi = E\Psi$$



La vida real del Químico Cuántico (II)

Otra cosa a tener en cuenta:

El método Hartree-Fock **es una aproximación**: Los electrones no “sienten” un campo homogéneo (Z_{eff}), **interactúan con otros e^-**



Métodos post-Hartree-Fock

La Ψ_{aprox} es cada vez más compleja

Además H puede tener más y más términos para tener en cuenta otras correcciones (e.j. **Correcciones Relativistas**)

Los cálculos son cada vez más costosos

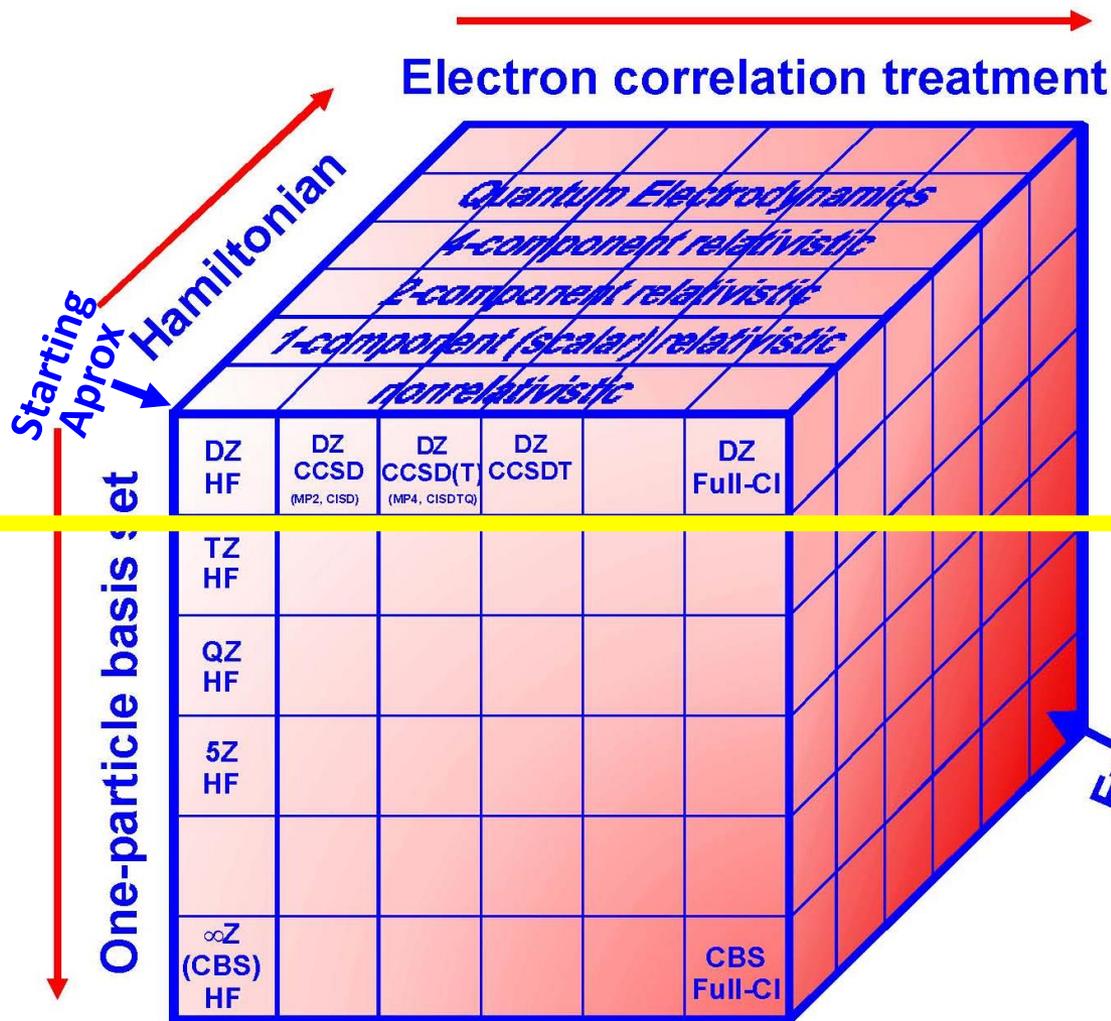
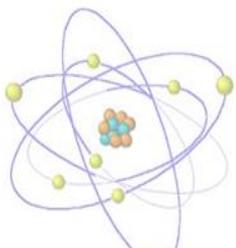
... pero a veces funcionan



Debemos recordar que todos los métodos conllevan aproximaciones, pero son **ab initio**

$$H\Psi = E\Psi$$

La vida real del Químico Cuántico (III)

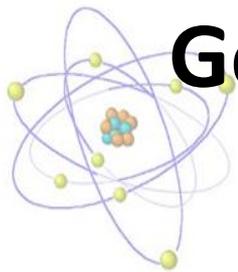


La pregunta es....

**¿Será buena nuestra aproximación?
¿Funciona ?**

$$H\Psi = E\Psi$$

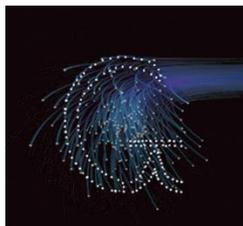
(Dirac ya dijo en 1929, que no sería fácil)



Generalización de los métodos de Cálculo

Muchos programas comerciales y gratuitos (algunos)

Hay que entender que hacen



TURBOMOLE

1998 P. Nobel de Química

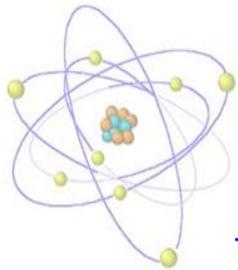


J. A. Pople
(1925-2004)



W. Kohn
(1923-)

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Qué podemos calcular hoy?

Casi todo, pero con diferentes aproximaciones

- Átomos o moléculas pequeñas (10 átomos)

Métodos post Hartree-Fock y H correguidos



- Moléculas medianas (10-100 átomos)

Métodos Hartree-Fock ó DFT



- Moléculas grandes y sólidos (100-1000 átomos)

Métodos DFT (OA o Ondas Planas, Pseudos)



- Moléculas muy grandes y líquidos (>1000 átomos)

Dinámica y Mecánica molecular: mecánica clásica + campos de fuerza

Método Car-Parinello: quasi-cuántico



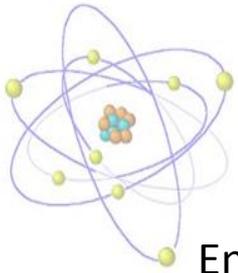
Precisión

Coste Computacional

P. Nobel Química 2013: M. Karplus, M. Levitt y A. Warshel



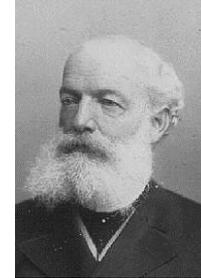
$$H\Psi = E\Psi$$



Aplicaciones

El viejo sueño...

En 1867 Friedrich August Kekulé von Stradonitz dijo:
*“Espero que algún día podamos encontrar la explicación físico-química para eso que llamamos **átomos**, y seamos así capaz de explicar sus propiedades”*



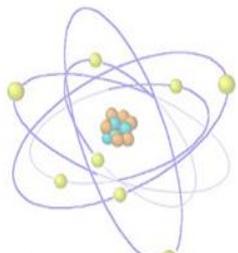
A. Kekule
1829-1896

La química cuántica tiene aplicaciones en muchísimos campos:
Farmacología, bioquímica, botánica, tecnología de los alimentos, ciencias de los materiales, **química atmosférica**, astroquímica, etc.

Se trata de una herramienta que se puede usar en muchos campos



$$H\Psi = E\Psi$$

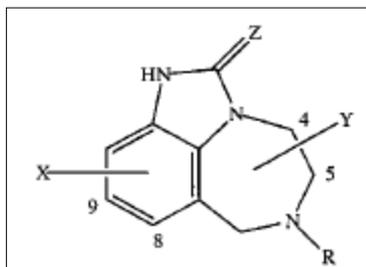


Actividad anti-HIV (I)

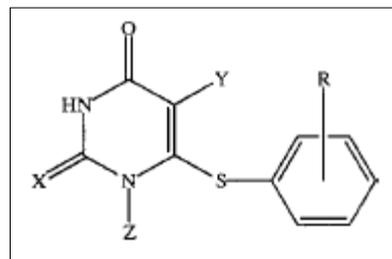
University of New Orleans, 2000

Inhibidores No Nucleósidos de la Transcriptasa Reversa

Inhiben el sitio activo de esta enzima que es la clave para la replicación del virus del HIV



TIBO



HEPT

Ambos compuestos son altamente específicos y potentes inhibidores de la HIV-1 Transcriptasa Reversa y no de otras.

La evolución de estos compuestos dio lugar a fármacos actuales.

Su actividad depende de su compatibilidad con un sitio específico “hidrofóbico” de la enzima. Este carácter hidrofóbico está relacionado con el valor del potencial electrostático en la superficie...., **y eso es algo que podemos calcular.**

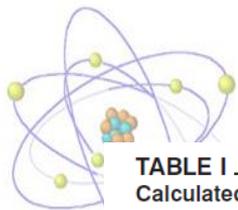
$$V \propto \rho(r)$$

Potencial Electrostático

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}'$$

Densidad electrónica

$$H\Psi = E\Psi$$



Actividad anti-HIV (II)

University of New Orleans, 2000

Variabilidad del V + ó -

TABLE I
Calculated^a and experimental^b data for TIBO derivatives.

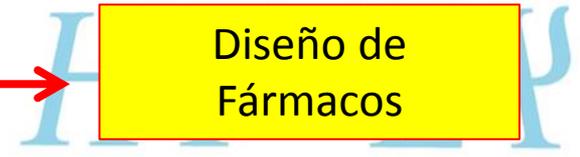
Separación de carga interna

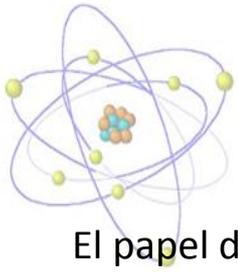
X	Y	Z	R ^c	log(10 ⁶ /C ₅₀)	A _S ⁺	A _S ⁻	Π	σ ₊ ²	σ ₋ ²	σ _{tot} ²	ν	V _{S,max}	V _{S,min}
8-Br	5-CH ₃	S	DMA ^c	8.52	189.6	139.8	6.26	29.15	35.26	64.41	0.248	33.2	-39.7
8-Cl ^a	5-CH ₃	S	DMA	8.37	188.4	137.1	6.35	29.62	36.76	66.37	0.247	33.3	-39.5
8-F	5-CH ₃	S	DMA	8.24	188.8	124.5	6.34	25.95	45.02	70.96	0.232	31.7	-39.9
8-Cl	7-CH ₃	S	DMA	7.92	167.3	154.2	6.22	32.84	35.50	68.34	0.250	32.9	-39.8
8-CH ₃	5-CH ₃	S	DMA	7.87	193.4	134.6	5.94	20.66	41.05	61.71	0.223	29.7	-40.2
9-F	5-CH ₃	S	DMA	7.60	194.7	119.6	6.40	25.96	45.26	71.22	0.232	32.0	-38.7
9-Cl	5-CH ₃	S	DMA	7.47	201.1	126.6	6.63	27.11	36.07	63.18	0.245	32.8	-38.0
H	5,7-(CH ₃) ₂	S	DMA	7.38	182.5	145.0	5.80	21.36	33.20	54.56	0.238	29.7	-37.4
H	5-CH ₃	S	DMA	7.36	183.6	128.0	6.12	22.13	41.45	63.58	0.227	30.1	-40.2
8-Cl	H	S	DMA	7.34	181.4	130.5	6.84	31.51	40.93	72.44	0.246	33.5	-40.4
8-Br	5-CH ₃	O	DMA	7.33	204.7	115.6	7.71	38.95	99.78	138.73	0.202	35.2	-40.9
8-I	5-CH ₃	S	DMA	7.32	207.0	131.0	6.75	32.18	41.04	73.22	0.246	34.7	-38.9
8-CN	5-CH ₃	S	DMA	7.25	236.5	93.0	7.69	34.33	146.75	181.08	0.154	36.6	-48.6
H	7-CH ₃	S	DMA	7.11	183.6	128.4	6.33	22.41	45.90	68.31	0.220	30.2	-40.0
8-I	5-CH ₃	O	DMA	7.06	217.4	111.1	8.27	43.95	91.19	135.14	0.219	36.8	-39.6
H	5-CH ₃	S	DMA	7.01	183.4	127.9	6.13	22.17	41.69	63.86	0.227	30.1	-40.2
8-Cl	7-CH ₃	O	DMA	6.84	197.7	117.7	8.06	45.29	94.73	140.03	0.219	35.9	-39.6
9-Cl	7-CH ₃	O	DMA	6.80	214.3	103.0	8.14	37.43	97.91	135.34	0.200	34.9	-40.3
9-Cl	H	S	DMA	6.80	191.2	122.2	7.07	27.93	38.99	66.92	0.243	32.9	-38.7
9-CF ₃	5-CH ₃	S	DMA	6.31	224.8	115.2	6.81	28.04	40.01	68.05	0.242	33.4	-37.4
8-CH ₃	5-CH ₃	O	DMA	6.00	216.0	102.5	7.42	26.32	131.49	157.81	0.139	31.4	-43.6
8-CN	5-CH ₃	O	DMA	5.94	240.8	79.5	9.36	45.69	174.22	219.91	0.165	38.8	-47.2
H	7-CH ₃	S	C ₃ H ₇	5.61	164.5	116.1	6.60	24.56	48.49	73.05	0.223	30.2	-39.7
9-NO ₂	5-CH ₃	S	CPM ^c	5.61	230.8	80.1	8.77	36.23	140.27	176.50	0.163	36.0	-40.0
H	5-CH ₃	O	DMA	5.48	200.8	101.0	7.59	28.52	129.59	158.11	0.146	32.0	-43.2
10-OCH ₃	5-CH ₃	S	DMA	5.33	198.2	142.2	6.87	17.52	54.59	72.11	0.184	22.6	-40.6
9-CF ₃	5-CH ₃	O	DMA	5.23	234.7	95.5	8.31	37.02	96.84	133.86	0.200	35.4	-40.1
10-OCH ₃	5-CH ₃	O	DMA	5.18	219.6	110.5	8.20	22.12	139.66	161.78	0.118	24.9	-44.9
H	7-CH ₃	O	DMA	4.92	193.0	110.2	7.45	29.38	117.34	146.72	0.160	31.7	-43.0
9-NO ₂	5-CH ₃	O	CPM	4.48	227.3	72.6	10.56	47.17	131.20	178.37	0.195	38.2	-38.6
H	5-CH ₃	O	CH ₂ C(C ₂ H ₅)=CH ₂	4.43	190.9	110.9	7.84	32.27	106.98	139.25	0.178	32.3	-42.4
H	5-CH ₃	O	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	4.30	177.4	108.7	8.16	32.83	115.62	148.45	0.172	32.4	-42.3
H	5-CH ₃	O	C ₃ H ₇	4.22	182.2	87.6	7.99	29.79	141.05	170.83	0.144	31.9	-43.4
H	5-CH ₃	O	CH ₂ CH=CH ₂	4.15	170.8	92.6	8.16	32.74	132.96	165.70	0.159	32.2	-43.1
H	4-CH(CH ₃) ₂	O	C ₃ H ₇	4.13	204.2	93.8	7.30	25.56	130.71	156.27	0.137	31.6	-43.8
H	5-CH ₃	O	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	4.00	192.9	99.5	7.75	30.92	128.70	159.62	0.156	32.1	-42.6
H	5-CH ₃	O	CH ₂ CO(O)CH ₃	3.07	178.1	107.6	10.05	35.86	126.95	162.81	0.172	32.6	-42.0
8-NH ₂	5-CH ₃	O	CPM	3.07	183.2	106.3	10.38	46.70	136.37	183.07	0.190	31.5	-44.8

TIBO: $\log(10^6/C_{50}) = 152.4\nu^2 - 6.715\nu\Pi$
 $+ 3.995 \times 10^{-8}(A_S^+ \sigma_+^2)$
 $+ 8.023,$
 Correlation coefficient = 0.922,
 Standard deviation = 0.618.

Predicción de actividad en nuevos sustituyentes

Diseño de Fármacos





Yodo en la Biosfera (I)

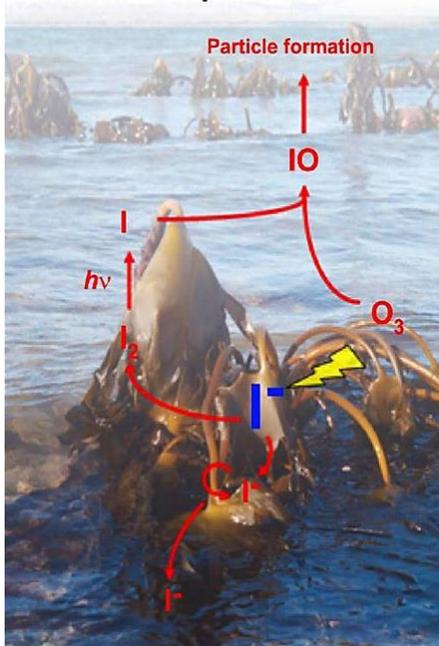
CSIC-UPM, 2010-2011

El papel del Cl y del Br en procesos atmosféricos (destrucción del ozono en la estratosfera, en particular) se conoce bien. Menos se sabe del Yodo, a pesar de su importancia atmosférica. Medidas recientes (2007-2008) muestran grandes cantidades de óxidos de yodo en el litoral antártico que son responsables de procesos de destrucción del ozono troposférico.

El Yodo en la atmósfera tiene un origen natural. Fitoplancton y algas son los emisores. Cogen el I^- (sal yodada) del mar y lo transforman en I_2 y CH_xI liberándolo a la atmósfera



Atmosphere



No se conoce el mecanismo. No se sabe cómo lo hacen...

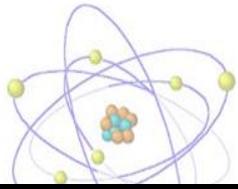
¿Y eso interesa? → “Entendimiento, modelado y predicción”



Necesita catálisis enzimática: VIPO (VanadiumIodoPerOxidase)

No se conoce su estructura (sí la secuencia), no se conoce el proceso enzimático, pero... lo podemos intentar predecir

$H\Psi = E\Psi$



Yodo en la Biosfera (II)

CSIC-UPM, 2010-2011

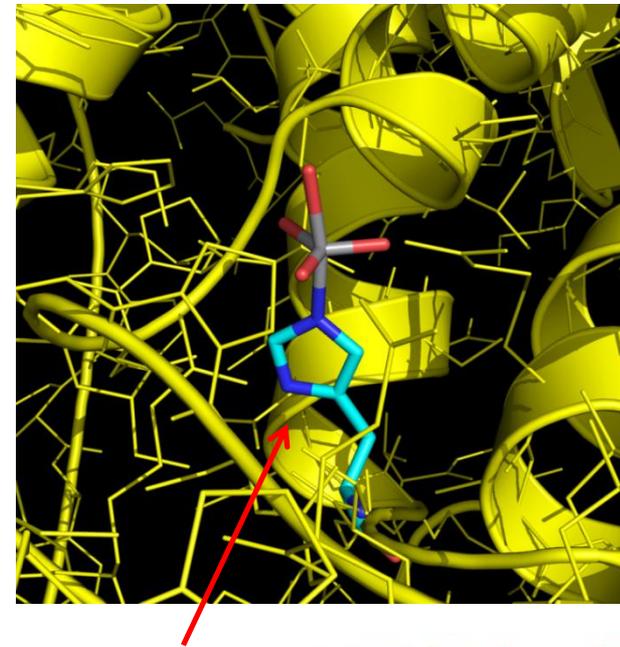


Estructura de VIPO modelada a partir del gen de *Laminaria* usando como molde la geometría experimental de rayos X de VBrPO del alga parda

Ascophyllum nodosum

624 aminoácidos, **8240 átomos** (con H)

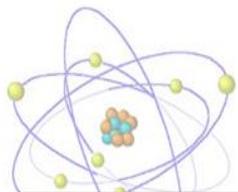
Vanadato unido a His555



Cálculo cuántico

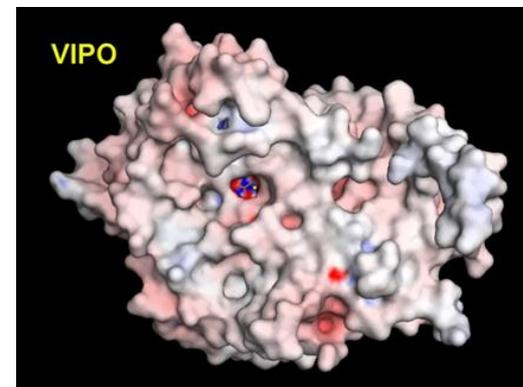
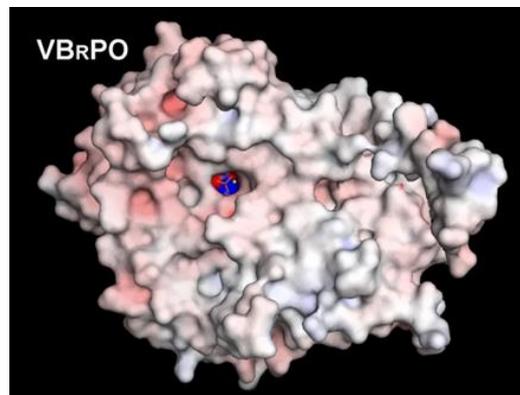
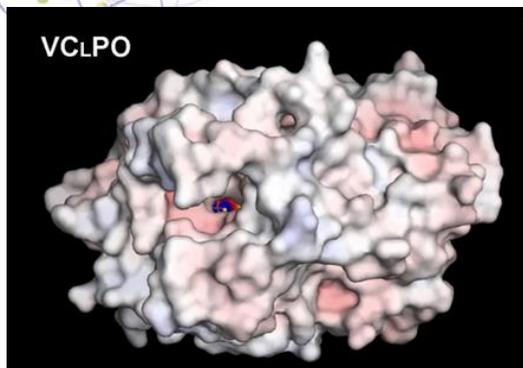
$$H\Psi = E\Psi$$

Mecánica Molecular: semi-clásico



Yodo en la Biosfera (III)

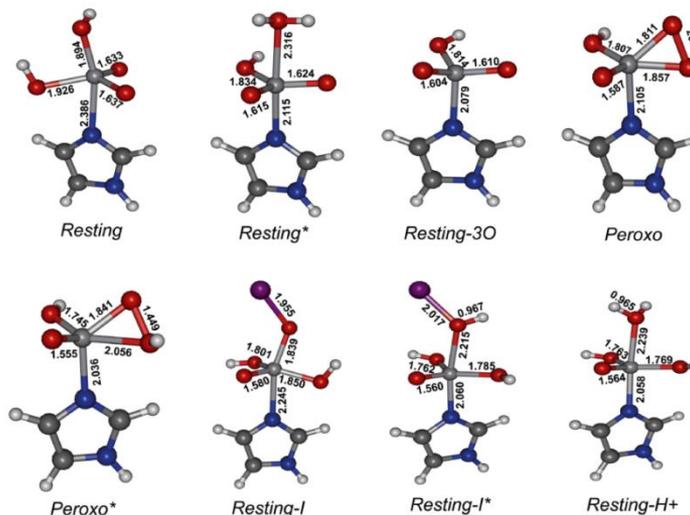
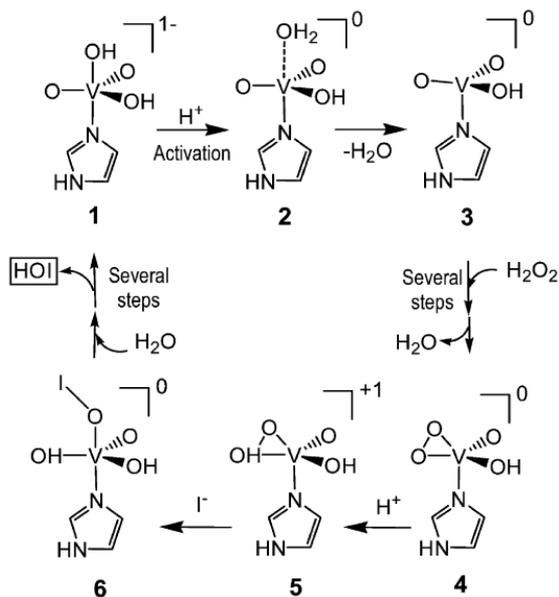
CSIC-UPM, 2010-2011



Potencial electrostático ($V \propto \rho(r)$), basado en cálculos semi-cuánticos

Predicción del mecanismo *ab initio*

Geometrías *ab initio*



OJO: I tiene 53 e⁻

$H\Psi = E\Psi$

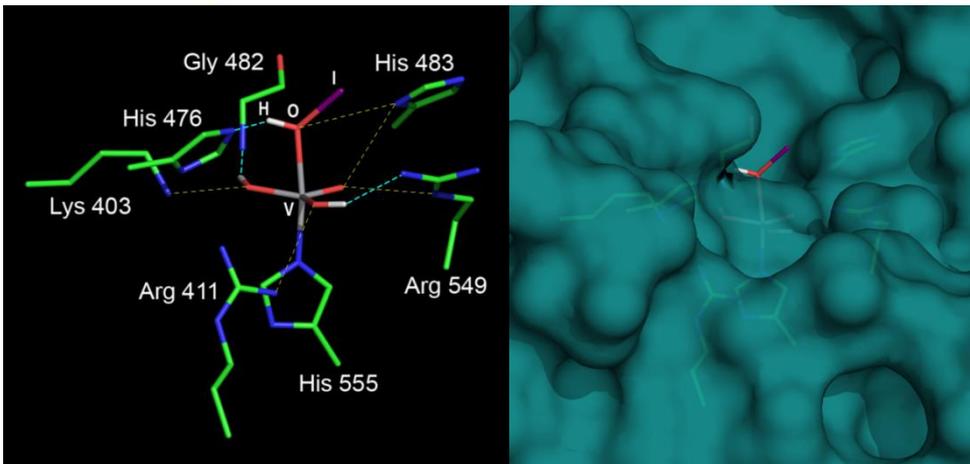


Yodo en la Biosfera (IV)

CSIC-UPM, 2010-2011

Paso previo a la liberación de HOI

Una vez liberado

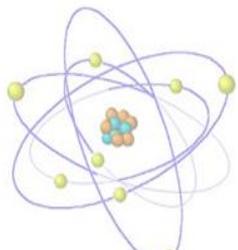


Standard Free Energies at 298 K, $\Delta_R G^\circ$, for Iodination Reactions R1, R2, and R3^a

R-H	R-I ^b	HOI	$\Delta_R G^\circ$ CCSD(T)		
			R1	I ₂ R2	I ₃ ⁻ R3
CH ₄	CH ₃ I		-84.34	+50.24	+100.5
CH ₄	CH ₂ I ₂		-17.16	+117.4	+167.7
CH ₂ =CH-CH ₃	CH ₂ =CI-CH ₃		-129.3	+5.29	+55.55
CH ₂ =CH-CH ₃	Z- CHI=CH-CH ₃		-126.7	+7.88	+58.14
CH ₂ =CH-CH ₃	E- CHI=CH-CH ₃		-123.7	+10.85	+61.11
CH ₂ =CH-CH ₃	(g)- CH ₂ =CH-CH ₂ I		-124.5	+10.11	+60.37
CH ₂ =CH-CH ₃	(e)- CH ₂ =CH-CH ₂ I		-118.9	+15.67	+65.93
CH ₃ -CHO	(g)- CH ₂ I-CHO		-117.1	+17.53	+67.79
CH ₃ -CHO	(e)- CH ₂ I-CHO		-110.9	+23.71	+73.97
CH ₃ -COOH	(g)- CH ₂ I-COOH		-117.0	+17.59	+67.85
CH ₃ -COOH	(e)- CH ₂ I-COOH		-115.1	+19.47	+69.73
PhOH	<i>o</i> -trans-IPhOH		-77.40	+57.18	+107.4
PhOH	<i>m</i> -trans-IPhOH		-79.81	+54.77	+105.0
PhOH	<i>p</i> -IPhOH		-79.91	+54.68	+104.9
PhOH	<i>m</i> -cis-IPhOH		-80.15	+54.43	+104.9
PhOH	<i>o</i> -cis-IPhOH		-88.68	+45.90	+96.16

Tiempos de cálculo. GAUSSIAN09. Base aug-cc-pVTZ

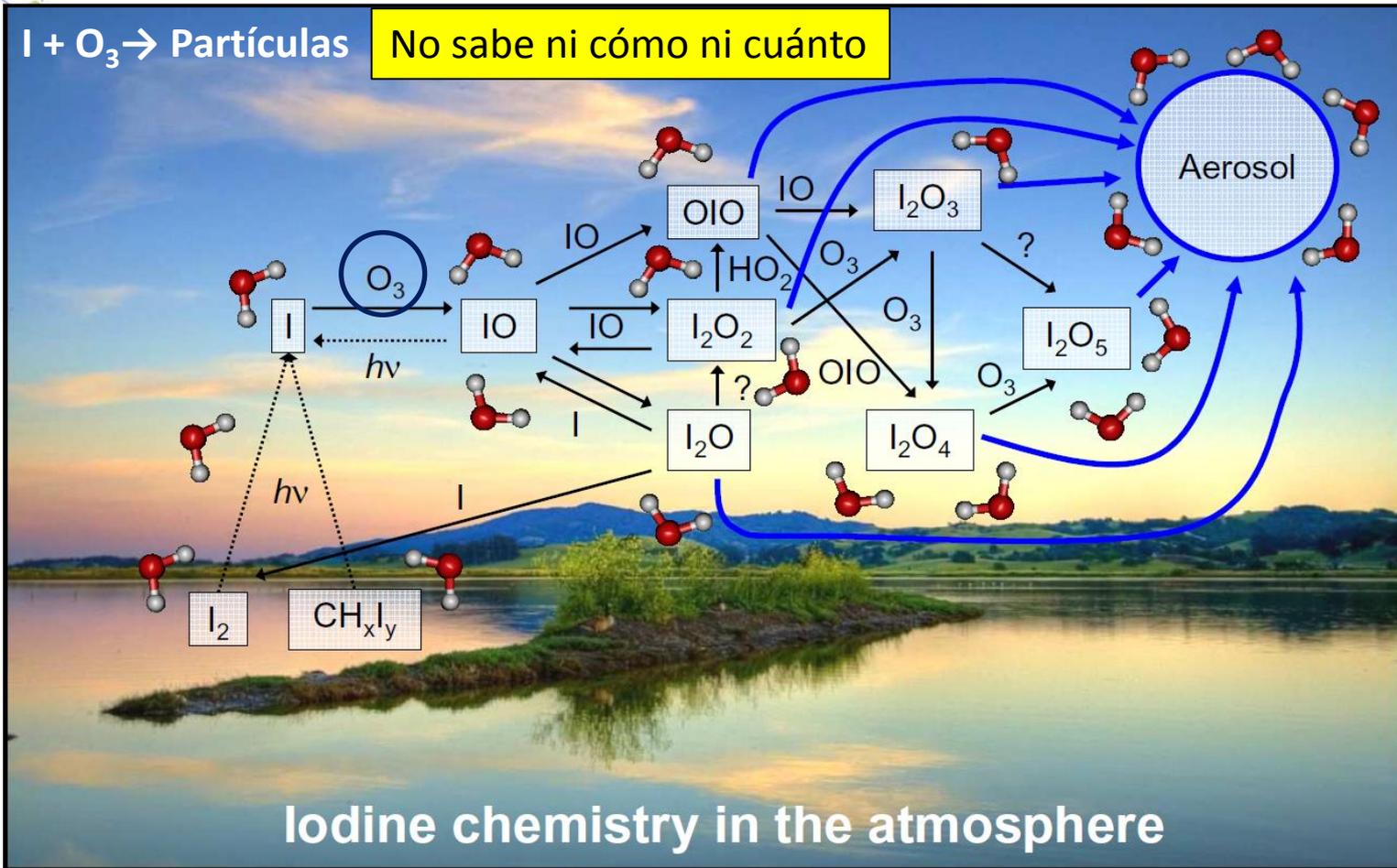
Molécula	Nº átomos	Nº func.base	Opt MP2	Freq MP2	Energía CCSD(T)
CH ₄	5	138	3 min	28 min	16 min
(<i>e</i>)-CH ₂ I-COOH	8	298	3 h	4 h	18 h
<i>p</i> -IPhOH	13	482	20 h	8 d + 4 h	11 d + 11 h



Yodo en la Atmósfera (I)

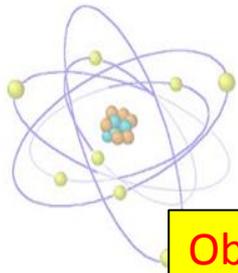
CSIC-UPM-UCLM-UK(Leeds), 2011-2015

Química del yodo en la atmósfera marina y polar



¿Y eso interesa? → “Entendimiento, modelado y predicción”

$H\Psi = E\Psi$

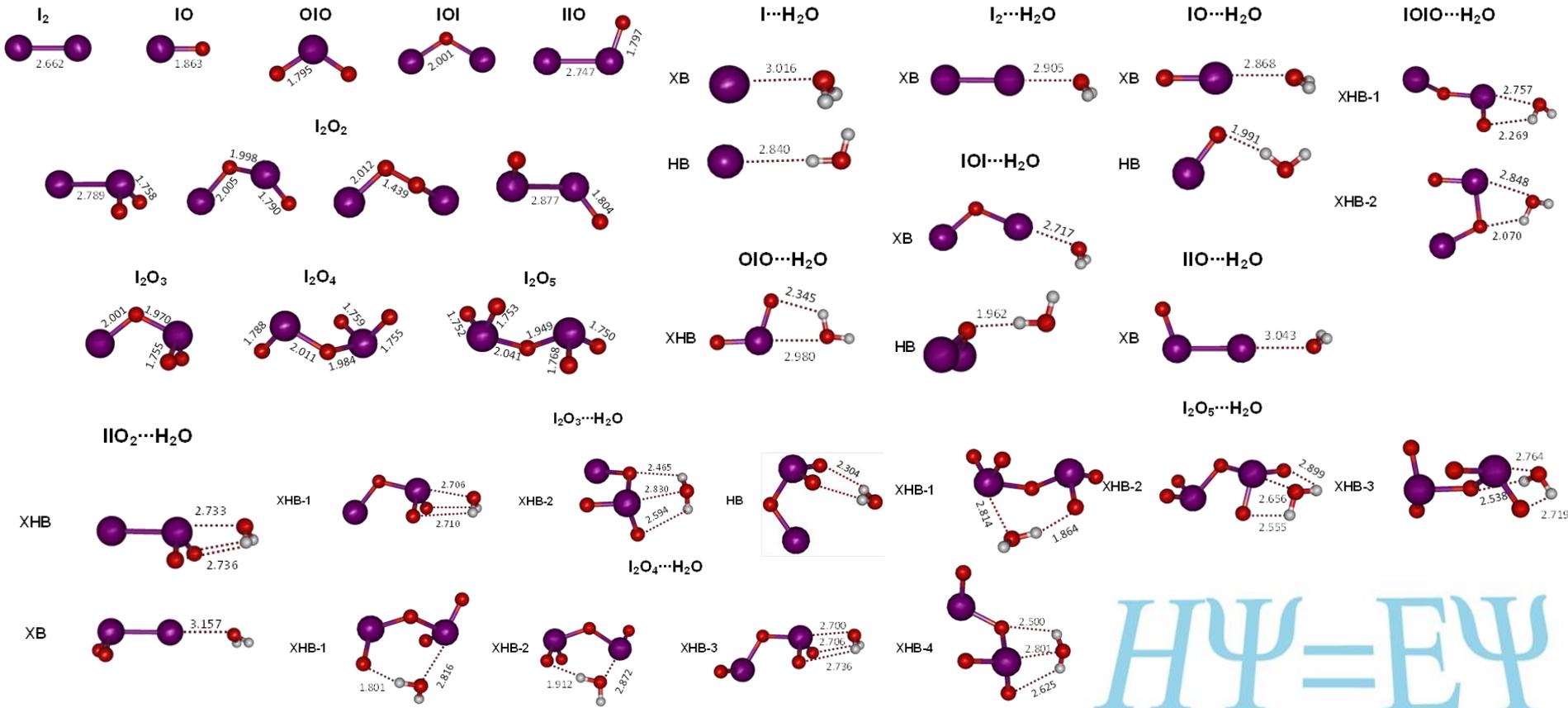


Yodo en la Atmósfera (II)

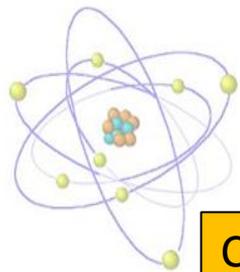
CSIC-UPM-UCLM-UK(Leeds), 2011-2015

Objetivo: Conocer el mecanismo de cómo se producen estas partículas y poder cuantificarlo... podremos emplear esto en modelos atmosféricos

Determinación de estructuras de las especies implicadas



$$H\Psi = E\Psi$$



Yodo en la Atmósfera (III)

CSIC-UPM-UCLM-UK(Leeds), 2011-2015

Cálculo de las reacciones químicas

Table 4 Association rate coefficients and lifetimes against thermal decomposition for iodine oxides, adducts and monohydrates at 1 bar and 298 K from master equation calculations

Association	k (10^{-10} cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Lifetime (s)	Hydration ^a (%)
IO + IO → IOIO	1.16	583	
IO + OIO → I ₂ O ₃	1.30	1.67×10^{11}	
OIO + OIO → I ₂ O ₄	0.670	2.3	
I ₂ O ₄ + IO → I ₂ O ₄ ·IO	0.575	4.14×10^{-6}	
I ₂ O ₄ + OIO → I ₂ O ₄ ·OIO	0.140	5.66×10^{-6}	
I ₂ O ₅ + OIO → I ₂ O ₅ ·OIO	8.9×10^{-3}	2.97×10^{-9}	
I ₂ O ₃ + I ₂ O ₃ → I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₃	0.22	1.11×10^{-7}	
I ₂ O ₃ + I ₂ O ₄ → I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₄	0.84	2.08×10^{-5}	
I ₂ O ₃ + I ₂ O ₅ → I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₅	1.85	1.81×10^{-4}	
I ₂ O ₄ + I ₂ O ₄ → I ₂ O ₄ ·I ₂ O ₄	2.90	1.25×10^5	
I ₂ O ₄ + I ₂ O ₅ → I ₂ O ₄ ·I ₂ O ₅	2.30	7.46×10^{-2}	
I ₂ O ₅ + I ₂ O ₅ → I ₂ O ₅ ·I ₂ O ₅	1.92	2.94×10^{-4}	
IO + H ₂ O → IO·H ₂ O	7.0×10^{-4}	5.00×10^{-9}	<1
OIO + H ₂ O → OIO·H ₂ O	5.3×10^{-3}	1.85×10^{-8}	<1
IOIO + H ₂ O → IOIO·H ₂ O	1.4×10^{-3}	1.37×10^{-8}	<1
I ₂ O ₃ + H ₂ O → I ₂ O ₃ ·H ₂ O	7.4×10^{-3}	2.99×10^{-8}	<1
I ₂ O ₄ + H ₂ O → I ₂ O ₄ ·H ₂ O	2.9×10^{-2}	5.38×10^{-7}	49
I ₂ O ₅ + H ₂ O → I ₂ O ₅ ·H ₂ O	2.5×10^{-2}	1.61×10^{-7}	20

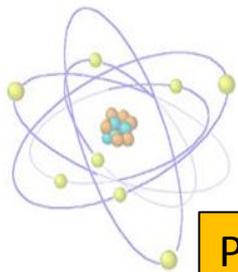
^a Steady state percentage of iodine oxide concentration hydrated for 80% RH and 298 K.

Dimer	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta G_{r,273}$	$\Delta G_{r,298}$
I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₃	-56	-54	-8	-4
I ₂ O ₄ ·I ₂ O ₄	-137	-137	-87	-82
I ₂ O ₅ ·I ₂ O ₅	-88	-87	-37	-32
I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₄	-79	-78	-29	-25
I ₂ O ₃ ·I ₂ O ₅	-84	-82	-35	-30
I ₂ O ₄ ·I ₂ O ₅	-107	-106	-53	-48

1. El I₂O₄ es la sustancia clave para la nucleación

2. Se puede hidratar pero formará partículas

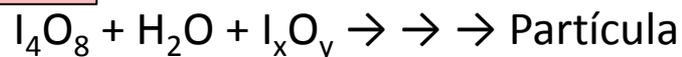
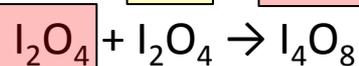
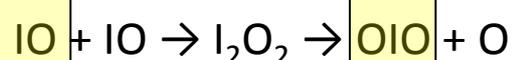
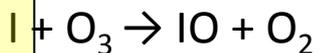
HΨ=EΨ



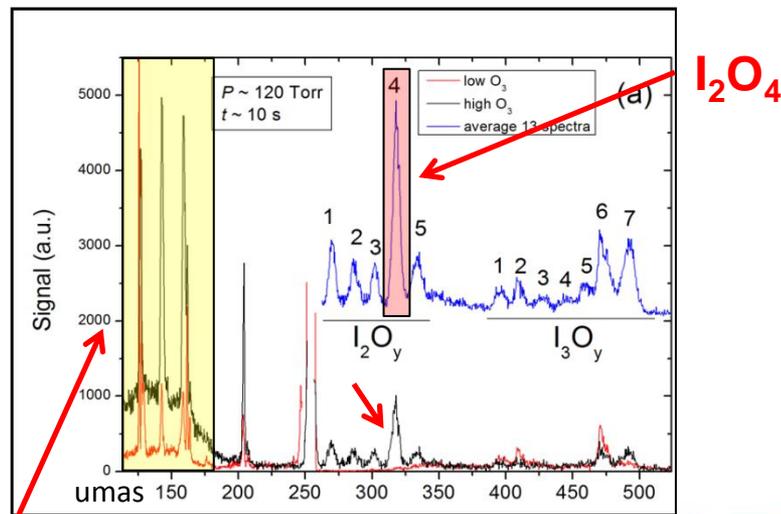
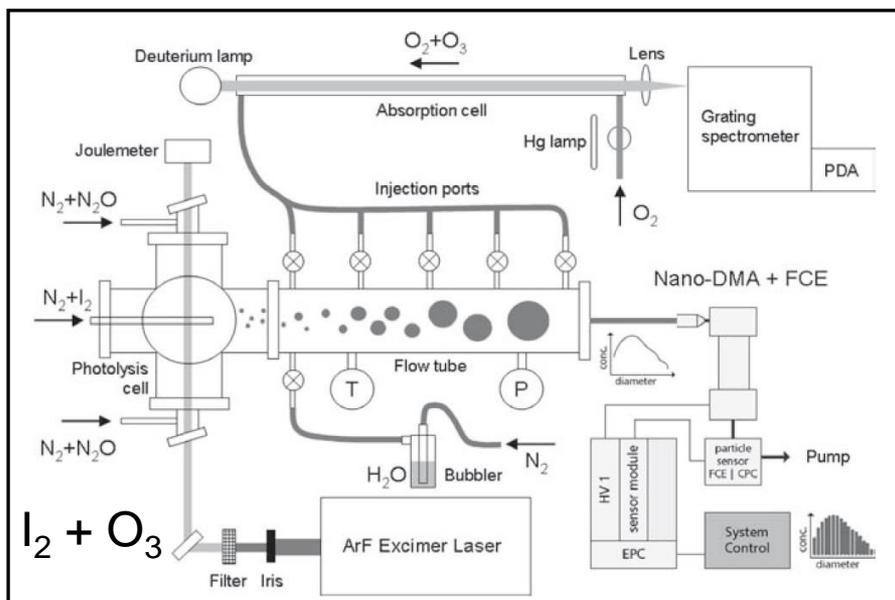
Yodo en la Atmósfera (IV)

CSIC-UPM-UCLM-UK(Leeds), 2011-2015

Posible Mecanismo Simplificado

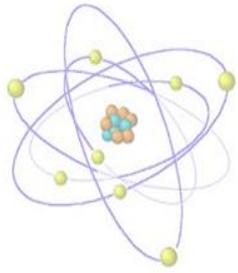


Concordancia de los experimentos de laboratorio y los cálculos



Main Species
I, IO, OIO

$H\Psi = E\Psi$



Atomium
Bruselas



GRACIAS

oscar.galvez@csic.es

$H\Psi = E\Psi$