

Mecánica cuántica y termodinámica estadística

para ingeniería

AUTORES:

Edgardo J. Suárez Domínguez
Josué F. Pérez Sánchez
Elena F. Izquierdo Kulich



Mecánica cuántica y termodinámica estadística para ingeniería

Mecánica cuántica y termodinámica estadística para ingeniería / Edgardo J. Suárez, Josué F. Pérez Sánchez y Elena F. Izquierdo Kulich .—Cd. Victoria, Tamaulipas : Universidad Autónoma de Tamaulipas ; Ciudad de México : Colofón, 2021.
132 páginas, 21.59 x 27.94 cm.

D.R. Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo, Universidad Autónoma de Tamaulipas

Centro Universitario Victoria
Centro de Gestión del Conocimiento. Tercer Piso
Cd. Victoria, Tamaulipas, México. C.P. 87149
consejopublicacionesuat@outlook.com

Universidad Autónoma de Tamaulipas
Matamoros SN, Zona Centro Ciudad Victoria, Tamaulipas C.P. 87000
D.R. © 2021
Consejo de Publicaciones UAT
Tel. (52) 834 3181-800 • extensión: 2948 • www.uat.edu.mx



Fomento Editorial Una edición del Departamento de Fomento Editorial de la Universidad Autónoma de Tamaulipas

Edificio Administrativo, planta baja
CU Victoria, Tamaulipas, México
Libro aprobado por el Consejo de Publicaciones UAT
ISBN UAT: 978-607-8750-49-8

Colofón S.A. de C.V.
Franz Hals núm. 130, Alfonso XIII
Delegación Álvaro Obregón C.P. 01460, Ciudad de México
www.colofonlibros.com • colofonedicionesacademicas@gmail.com
ISBN Colofón: 978-607-635-228-1

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra incluido el diseño tipográfico y de portada, sea cual fuera el medio, electrónico o mecánico, sin el consentimiento del Consejo de Publicaciones UAT.

Este libro fue dictaminado y aprobado por el Consejo de Publicaciones UAT mediante un especialista en la materia perteneciente al Sistema Nacional de Investigadores (SNI). Asimismo, fue recibido por el Comité Interno de Selección de Obras de Colofón Ediciones Académicas para su valoración en la sesión del primer semestre 2021, donde se sometió al sistema de dictaminación a “doble ciego” con diagnóstico positivo.

Mecánica cuántica y termodinámica estadística para ingeniería

AUTORES:

Edgardo J. Suárez Domínguez

Josué F. Pérez Sánchez

Elena F. Izquierdo Kulich



Ing. José Andrés Suárez Fernández
PRESIDENTE

Dr. Julio Martínez Burnes
VICEPRESIDENTE

Dr. Héctor Manuel Cappello Y García
SECRETARIO TÉCNICO

C.P. Guillermo Mendoza Cavazos
VOCAL

Dra. Rosa Issel Acosta González
VOCAL

Ing. Rafael Pichardo Torres
VOCAL

Consejo Editorial del Consejo de Publicaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas

Dra. Lourdes Arizpe Slogher • Universidad Nacional Autónoma de México | Dr. Amalio Blanco • Universidad Autónoma de Madrid. España | Dra. Rosalba Casas Guerrero • Universidad Nacional Autónoma de México | Dr. Francisco Díaz Bretones • Universidad de Granada. España | Dr. Rolando Díaz Lowing • Universidad Nacional Autónoma de México | Dr. Manuel Fernández Ríos • Universidad Autónoma de Madrid. España | Dr. Manuel Fernández Navarro • Universidad Autónoma Metropolitana. México | Dra. Juana Juárez Romero • Universidad Autónoma Metropolitana. México | Dr. Manuel Marín Sánchez • Universidad de Sevilla. España | Dr. Cervando Martínez • University of Texas at San Antonio. E.U.A. | Dr. Darío Páez Universidad del País Vasco. España | Dra. María Cristina Puga Espinosa • Universidad Nacional Autónoma de México | Dr. Luis Arturo Rivas Tovar • Instituto Politécnico Nacional. México | Dr. Aroldo Rodríguez • University of California at Fresno. E.U.A. | Dr. José Manuel Valenzuela Arce • Colegio de la Frontera Norte. México | Dra. Margarita Velázquez Gutiérrez • Universidad Nacional Autónoma de México | Dr. José Manuel Sabucedo Cameselle • Universidad de Santiago de Compostela. España | Dr. Alessandro Soares da Silva • Universidad de São Paulo. Brasil | Dr. Akexandre Dorna • Universidad de CAEN. Francia | Dr. Ismael Vidales Delgado • Universidad Regiomontana. México | Dr. José Francisco Zúñiga García • Universidad de Granada. España | Dr. Bernardo Jiménez • Universidad de Guadalajara. México | Dr. Juan Enrique Marcano Medina • Universidad de Puerto Rico-Humacao | Dra. Ursula Oswald • Universidad Nacional Autónoma de México | Arq. Carlos Mario Yori • Universidad Nacional de Colombia | Arq. Walter Debenedetti • Universidad de Patrimonio. Colonia. Uruguay | Dr. Andrés Piqueras • Universitat Jaume I. Valencia, España | Dr. Yolanda Troyano Rodríguez • Universidad de Sevilla. España | Dra. María Lucero Guzmán Jiménez • Universidad Nacional Autónoma de México | Dra. Patricia González Aldea • Universidad Carlos III de Madrid. España | Dr. Marcelo Urra • Revista Latinoamericana de Psicología Social | Dr. Rubén Ardila • Universidad Nacional de Colombia | Dr. Jorge Gissi • Pontificia Universidad Católica de Chile | Dr. Julio F. Villegas • Universidad Diego Portales. Chile | Ángel Bonifaz Ezeta • Universidad Nacional Autónoma de México

Contenido

1	Introducción	5
1.1	Fundamentos básicos de la química cuántica	5
1.2	Postulados de la mecánica cuántica	7
1.3	Fundamentos matemáticos	9
1.3.1	Ecuaciones diferenciales parciales	9
1.3.2	Solución de ecuaciones lineales mediante matrices	15
1.3.3	Optimización de funciones	18
1.4	<i>Resumen</i>	23
1.5	<i>Preguntas y Ejercicios</i>	24
2	Métodos <i>ab initio</i>	25
2.1	El átomo de hidrógeno	25
2.2	Átomos multi electrónicos	31
2.2.1	Método de Hartree - Fock	33
2.3	Orbitales moleculares y estructura de las moléculas	34
2.3.1	Orbitales moleculares y enlaces de valencia	37
2.3.2	Simetría y orbitales moleculares	40
2.3.3	Los orbitales moleculares como una combinación de orbitales atómicos	43
2.3.4	Método HF-CLOA	44
2.4	Teoría del funcional de la densidad (método DFT)	50
2.4.1	Método DFT de Thomas - Fermi	51
2.4.2	Método DFT de Kohn y Sham (KS)	52
2.5	<i>Resumen</i>	54
2.6	<i>Preguntas y Ejercicios</i>	56
3	Métodos semi empíricos y mecánica molecular	58
3.1	Moléculas diatómicas con enlace σ	59
3.2	Moléculas del tipo A_2 con formación de doble enlace	61
3.3	Formación de moléculas de tipo A_2 con triple enlace	62
3.4	Enlaces deslocalizados en polienos y método de Hückel	63
3.5	Teoría del campo cristalino	68
3.5.1	Modelo del electrón libre	71
3.5.2	Orbitales de Bloch	74

3.5.3	Método de Hückel para orbitales cristalinos	76
3.5.4	Efecto de las interacciones entre núcleos y electrones	79
3.6	Modelación molecular	81
3.6.1	Mecánica molecular	82
3.6.2	Dinámica molecular	84
3.7	<i>Resumen</i>	87
3.8	<i>Preguntas y Ejercicios</i>	88
4	Propiedades macroscópicas	89
4.1	Interacciones de largo alcance entre las moléculas	89
4.1.1	Teoría de la perturbación de Rayleigh - Schrödinger	91
4.1.2	Modelo de dos estados	93
4.1.3	Estimación basada en la física clásica	95
4.1.4	Puente de hidrógeno	99
4.2	Estimación de propiedades termodinámicas	101
4.2.1	Variables termodinámicas y función de partición	104
4.2.2	Gases ideales	105
4.2.3	Enlace metálico	107
4.2.4	Gases reales	108
4.2.5	Estado líquido	111
4.3	Estimación de propiedades de transporte	114
4.3.1	Estimación de la viscosidad para gases y líquidos puros de bajo peso molecular	116
4.3.2	Estimación de la conductividad térmica	117
4.3.3	Estimación del coeficiente de difusión	117
4.4	<i>Resumen</i>	118
4.5	<i>Preguntas y Ejercicios</i>	120
5	Nomenclatura	121
6	Glosario	124
7	Bibliografía	128
8	<i>Respuesta de los ejercicios propuestos</i>	130

Prefacio

Las leyes físicas constituyen el fundamento que permite explicar, en última instancia, la estructura y composición de las moléculas y la relación existente entre las propiedades de las moléculas y las propiedades macroscópicas observadas, donde esta relación se establece mediante la aplicación de los principios de la termodinámica estadística.

En este contexto, la química cuántica se basa en la aplicación de la física cuántica para describir la estructura y la energía de las diferentes configuraciones espaciales que puede exhibir una molécula. Con este fin se han desarrollado diferentes métodos matemáticos y programas de computación utilizados en la rama conocida como química computacional y teórica.

La química computacional es una herramienta muy útil que no sólo permite estudiar aspectos tales como la reactividad química y propiedades de una sustancia específica, sino que además facilita el diseño teórico de nuevos compuestos que permitan satisfacer las necesidades que se presentan en el contexto industrial y biotecnológico. Sin embargo, no es una ciencia de amplio dominio por parte de los ingenieros vinculados con la industria, más enfocados en resolver problemas operacionales y de diseño de equipos, así como en garantizar la factibilidad económica de los procesos y la calidad de los productos obtenidos.

Esta separación entre los químicos teóricos y los ingenieros se debe, en parte, a que los métodos y conceptos que se utilizan en la química cuántica no son para nada triviales, y su comprensión resulta bastante difícil para quienes desconocen el tema. Esto conlleva a que los ingenieros puedan no valorar la importancia de resultados teóricos que pueden ayudar a resolver problemas específicos, mientras que por otra parte los químicos teóricos pudieran sentirse frustrados por la falta de aplicación y valoración de sus resultados.

Es precisamente con el objetivo de facilitar la relación entre la teoría y la práctica que este material engloba los fundamentos de la química cuántica y computacional, analizando sus resultados como una contribución al desarrollo tecnológico.

Uso del texto

El texto está organizado en 4 apartados. En el Capítulo 1 se presenta los fundamentos básicos de la química cuántica, y en este se describen los postulados de la física cuántica y un resumen de los aspectos matemáticos cuyo conocimiento es imprescindible para comprender el resto del texto. Los lectores familiarizados con estos temas pueden obviar la lectura de este segmento.

En el Capítulo 2 se presentan los métodos *ab initio*, para obtener la estructura molecular, la densidad electrónica y la energía de una molécula a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de constantes físicas universales. Se recomienda que este capítulo sea consultado, ya que expone los fundamentos básicos de los métodos que se describen más adelante.

En el Capítulo 3 se describen los métodos semi empíricos que se aplican con el objetivo de simplificar los cálculos en el caso de moléculas muy complejas, así como para describir la estructura molecular en sólidos. Todos los métodos que se presentan se basan, en última instancia, en los métodos *ab initio* descritos en el Capítulo 2, por eso es que debe estudiarse previamente este último.

En el Capítulo 4 se presentan los temas relacionados con las interacciones moleculares, la termodinámica estadística y la obtención de las propiedades macroscópicas. La comprensión de la primera sección de este capítulo, relacionadas con las interacciones moleculares y la formación de puentes de hidrógeno, requiere necesariamente que el lector comprenda los aspectos expuestos en los capítulos anteriores. En cambio, las secciones correspondientes a la termodinámica estadística y las propiedades fisicoquímicas y de transporte pueden ser consultadas sin un estudio previo de los capítulos y secciones anteriores.

Al final de cada apartado se presenta un breve resumen de los aspectos tratados y una serie de preguntas y ejercicios. Las respuestas a cada una de las preguntas teóricas pueden ser encontradas si el lector consulta cuidadosamente el texto, o la bibliografía recomendada. Las respuestas de los ejercicios propuestos se encuentran al final del texto.

Todas las tablas y figuras que se presentan en este libro han sido elaboradas por los autores.

1 Introducción

La química cuántica y computacional constituye una poderosa herramienta que permite diseñar nuevas moléculas, explicar el comportamiento físico-químico de diferentes sustancias, estimar el efecto de la composición de un sistema en las propiedades macroscópicas observadas y realizar predicciones acerca de la reactividad química de átomos y moléculas.¹ En este capítulo se describen brevemente los fundamentos físicos de esta rama de la química-física, así como un conjunto de aspectos matemáticos mínimos que es necesario dominar para comprender a cabalidad los contenidos.

1.1 Fundamentos básicos de la química cuántica

En la física clásica se establece una clara distinción entre las partículas materiales y los campos electromagnéticos, donde se incluyen las ondas luminosas. En este formalismo la posición y la velocidad de una partícula pueden ser determinadas de forma simultánea, por lo que si se conoce la posición y la velocidad inicial, así como las fuerzas que actúan sobre la partícula, la trayectoria de ésta queda completamente determinada a través de la aplicación de las leyes de Newton. Por otra parte, la energía y frecuencia de las ondas luminosas y de los campos asociados a los fenómenos electromagnéticos se describen correctamente a través de las ecuaciones de Maxwell.

Los problemas surgieron cuando, a finales del siglo XIX, se observó una serie de fenómenos que no pueden ser explicados a partir de las leyes de la física clásica.² Uno de los más significativos de estos se refiere al comportamiento de la luz, la cual bajo determinadas condiciones se comporta como una onda, mientras que bajo otras condiciones se comporta como una partícula. Este comportamiento dual, y la problemática que planteaba, se puso de manifiesto cuando se intentaron explicar los fenómenos asociados con la radiación del cuerpo negro, la difracción de la luz y el efecto fotoeléctrico.

Precisamente fue el intento de explicar estos problemas lo que llevó al desarrollo de la física cuántica, una rama de la ciencia que rompe de modo significativo con los paradigmas clásicos establecidos por el sentido común, y que parece indicar que la realidad no solamente es extraña, sino mucho más extraña de lo que podemos imaginar. La física cuántica plantea que a nivel microscópico los electrones, protones, núcleos, fotones, y recientemente se ha probado que también los átomos y las moléculas, se encuentran en un estado de superposición que se describe a través de la **función de onda**. Esta función, que es la información tangible que podemos determinar, se relaciona con la probabilidad de que, *cuando se realice una observación en el sistema*, la partícula se encuentre

¹La contribución de la química computacional a la comprensión de las propiedades reactivas de las sustancias se presenta en el texto *Ian Fleming. (2010). Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions. Ed. John Wiley and Sons, Ltd. UK*

²Una breve historia acerca del surgimiento de la física cuántica se presenta en el texto *Peter W Atkins, Ronald S Friedman. (2010). Molecular Quantum Mechanics. Ed. Oxford University Press. USA*

en un lugar específico del mismo. De acuerdo con esta interpretación, si no se realiza ninguna observación esta partícula puede estar en dos lugares (estados) de forma simultánea, lo cual obviamente entra en total contradicción con nuestro concepto científico de la realidad.

En este contexto se han realizado diferentes interpretaciones que intentan explicar esta rareza, pero no es objetivo de este texto analizar este problema.³ Aquí se adopta la interpretación de Copenhague, formulada por el físico danés Niels Bohr, con ayuda de Max Born y Werner Heisenberg, entre otros. El axioma fundamental de esta interpretación plantea que los procesos microscópicos solo pueden ser percibidos macroscópicamente como transiciones discontinuas entre estados estacionarios discretos, donde las coordenadas espaciales y temporales involucradas en la función de onda deben considerarse como parte del formalismo matemático, y no son identificadas con el espacio tiempo real que nos es familiar. En este contexto, la cualidad dual onda-partícula que se manifiesta en la escala microscópica se interpreta como propiedades complementarias que se observan en dependencia del experimento físico realizado.

La química cuántica constituye una extensión de la física cuántica a través de la cual se intenta describir la distribución de los electrones en los átomos y moléculas, la formación y ruptura de los enlaces químicos y los procesos asociados a las interacciones que se establecen entre átomos, moléculas e iones. En este contexto, el formalismo de la química cuántica permite estimar las diferentes configuraciones moleculares y las energías asociadas a estas, resultados que, combinados con los principios de la termodinámica estadística, permiten explicar las propiedades termodinámicas de la sustancias con base en su estructura molecular. De la misma forma en que en física cuántica la posición de los electrones en los átomos se establece a través de **orbitales atómicos** que se representan a través de funciones de onda, en la química cuántica la posición de los electrones de valencia, los cuales participan en la formación de los enlaces entre los átomos, se describe a través de **orbitales moleculares** y sus correspondientes funciones de onda. En este sentido, los principios de la física cuántica se entremezclan con los formalismos de la química clásica, lo cual permite simplificar los cálculos a realizar, así como interpretar mejor los resultados obtenidos.

De acuerdo a la complejidad de la molécula bajo estudio y las consideraciones que se establecen los métodos computacionales pueden agruparse de la siguiente forma:

Métodos *ab initio*: se basan en la obtención de la función de onda mediante métodos analíticos. Son aplicables a moléculas formadas por muy pocos átomos.

Métodos **semi empíricos**: se basan en expresar la función de onda del sistema como el producto de orbitales moleculares que se identifican con

³En el libro *Bruce Rosenblum, Fred Kuttner. (2016). El enigma cuántico. Encuentros entre la física y la conciencia. Ed. Tusquets Editores. España* los autores hacen una amena exposición acerca de las interpretaciones de la mecánica cuántica y su relación con la conciencia, una cuestión que en la actualidad permanece abierta

los enlaces químicos que se establecen entre los átomos, donde cada orbital molecular se expresa como una combinación lineal de los orbitales atómicos asociados a los electrones de valencia. Las energías asociadas a los orbitales atómicos y los enlaces se consideran parámetros del sistema, cuyos valores se obtienen de forma experimental. Aplicables a moléculas de relativa complejidad, tales como los hidrocarburos y polímeros.

Métodos de **modelación y dinámica molecular**: se basan en la aplicación de los métodos de la física clásica y las ecuaciones de Newton para establecer las configuraciones moleculares. Son aplicables a moléculas de alta complejidad, como las proteínas, aminoácidos y otras biomoléculas.

Los métodos anteriormente descritos involucran el empleo de métodos matemáticos de optimización y la ejecución de algoritmos que son programados en computadoras, lo cual le infiere un carácter multidisciplinario a la química cuántica y computacional.

1.2 Postulados de la mecánica cuántica

El formalismo matemático asociado a la mecánica cuántica fue originalmente desarrollado por Heisenberg, mediante el empleo de matrices para describir el comportamiento de la posición y velocidad de las partículas. El comportamiento no conmutativo de las matrices lo llevó al establecimiento del **principio de incertidumbre**, donde se plantea que *no es posible conocer con precisión la posición y la velocidad de una partícula*. Matemáticamente este principio se expresa de la forma:

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.1)$$

siendo Δp la indeterminación en la determinación del momento, Δx la indeterminación de la posición y h la constante de Planck (6.62×10^{-34} J.s).

El formalismo cuántico fue también establecido por Schrödinger, quien además demostró la equivalencia entre ambos formalismos. Ya que este último es menos abstracto y relativamente más fácil de trabajar desde el punto de vista matemático es el que se emplea con mayor frecuencia.

Los ocho postulados fundamentales⁴ del formalismo de la mecánica cuántica desarrollado por Schrödinger son:

- 1 La máxima información que se puede tener sobre un sistema cuántico está contenido en la función de onda Ψ , la cual depende del número de partículas N y las coordenadas espaciales (x, y, z) correspondientes a cada una de estas.

⁴Una extensa descripción de cada uno de estos postulados y sus implicaciones puede ser revisada en el texto *Pedro J. Ortiz del Toro, Carlos S. Pérez Martínez. (2016). Química cuántica. Ed. Félix Varela. Cuba*

- 2 La probabilidad $P(x, y, z)$ de encontrar una partícula en la posición (x, y, z) en un sistema de volumen $v = XYZ$ se relaciona con la función de onda Ψ y es igual a 1 cuando se considera el sistema total:

$$P(x, y, z) = \frac{1}{C} \int \int \int \Psi^* \Psi dx dy dz \quad (1.2)$$

$$C = \int_0^Z \int_0^Y \int_0^X \Psi^* \Psi dx dy dz = 1 \quad (1.3)$$

- 3 Las variables de un sistema se describen a través de operadores, los cuales, al actuar sobre la función de onda, brindan información sobre el valor de la variable en cuestión, tal y como se muestra en la Tabla 1.1.
- 4 Cada propiedad observable O del sistema se determina a partir de su operador \mathbf{O} . El valor observado se corresponde con alguno de los valores propios del operador \mathbf{O} , de tal manera que al realizar una observación lo que se obtiene es uno de los valores posibles. El valor observado de una propiedad se estima a partir de la función de onda a través de la integral:

$$\langle \Psi_i / \mathbf{O} / \Psi_i \rangle = \int \Psi_i^* \mathbf{O} \Psi_i dv \quad (1.4)$$

- 5 Si dos operadores \mathbf{A} y \mathbf{B} conmutan, es decir $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, las variables correspondientes pueden determinarse de forma simultánea. Si se cumple que $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$ entonces no es posible conocer el valor de ambas variables con absoluta precisión.
- 6 Cada sistema puede ser representado por una sola función de onda para un valor de energía dado, de tal manera que:

$$\int \Psi_i \Psi_j dv = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (1.5)$$

- 7 Los operadores que representan los observables del sistema deben ser hermiticos, lo que significa que:

$$\langle \Psi_i / \mathbf{M} / \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j / \mathbf{M} / \Psi_i \rangle \quad (1.6)$$

- 8 La función de onda en un sistema independiente del tiempo (estado estacionario) se determina a partir de la solución de la **ecuación de Schrödinger (ES)**:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1.7)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{E}_c + \mathbf{V} \quad (1.8)$$

siendo \mathbf{H} el **Hamiltoniano** del sistema, que representa la suma del operador de energía cinética y energía potencial, E la energía total. La solución de la ES implica determinar la **función propia** Ψ y el **valor propio** E . Dados los valores que toman las variables en la escala microscópica, se suele trabajar con unidades específicas, las cuales se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1. Operadores que se emplean en mecánica cuántica

Variable	Operador
Posición	$\mathbf{x} = x$
Momento	$\mathbf{M}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$
Energía cinética	$\mathbf{E}_c = -\frac{i\hbar^2}{8m\pi^2} \nabla^2$
Energía potencial	$\mathbf{V} = V$

Tabla 1.2. Unidades que se emplean en la escala microscópica

Magnitud	Unidades	Nombre
Longitud	$a_0 = 0.52 \times 10^{-8}$ cm	Radio de Bohr
Carga	$e = 4.8 \times 10^{-10}$ esu	Carga protónica
Energía	$\varepsilon_0 = 4.35 \times 10^{-11}$ erg	Hartree
Masa	$m = 9.01 \times 10^{-28}$ g	Masa del electrón

1.3 Fundamentos matemáticos

No es posible comprender y utilizar el formalismo de la química cuántica y computacional si no se tiene un conjunto mínimo de conocimientos matemáticos que incluyen principalmente i) la solución de ecuaciones diferenciales, ii) la solución de sistemas de ecuaciones lineales mediante matrices y iii) los métodos de optimización.

1.3.1 Ecuaciones diferenciales parciales

El objetivo fundamental de la física cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger. En sistemas en estado estacionario, que son los que se consideran en la mayoría de los casos prácticos, esta es una ecuación diferencial parcial que depende de $3N$ coordenadas espaciales, donde N es el número total de partículas en el sistema, de tal forma que:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^2} \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \mathbf{V} = E\Psi \quad (1.9)$$

donde el operador de energía potencial \mathbf{V} es una función de las coordenadas de todas las partículas y es el término que toma en consideración las interacciones

que se puedan establecer entre las partículas. Como veremos más adelante, el término de interacción es ineludible en un sistema real formado por N partículas, ya que entre los electrones y los núcleos se establecen interacciones electrostáticas debidas a la carga e interacciones de espín relacionadas con el principio de exclusión de Pauli. La ecuación diferencial parcial (1.9) tiene una solución analítica exacta cuando no hay interacción y se puede considerar:

$$\mathbf{V} = 0 \quad (1.10)$$

$$\Psi = \prod_{n=1}^N \Psi_n \quad (1.11)$$

$$E = \sum_{n=1}^N E_n \quad (1.12)$$

de tal manera que la ecuación (1.9) puede ser expresada como un sistema de N ecuaciones diferenciales independientes:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m^2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z^2} \right) = E_n \Psi \quad n = 1, \dots, N \quad (1.13)$$

Si por otra parte se considera que el movimiento en cada dirección es independiente del movimiento en la otra dirección entonces:

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \Psi_{n,x} \Psi_{n,y} \Psi_{n,z} \\ E_n &= E_{n,x} + E_{n,y} + E_{n,z} \end{aligned} \quad (1.14)$$

entonces la ecuación diferencial parcial (1.13) puede reducirse a la solución de 3 ecuaciones diferenciales ordinarias del tipo:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 j^2} \frac{\partial^2 \Psi_{n,j}}{\partial j^2} = E_{n,j} \Psi_{n,j} \quad j = x, y, z \quad (1.15)$$

donde cada una de estas puede ser resuelta de forma independiente.

Para una partícula que se mueve de forma unidireccional en un segmento de longitud L , el hamiltoniano, expresado en unidades atómicas, solo toma en cuenta el operador de la energía cinética:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1.16)$$

y la ES se escribe como la ecuación diferencial ordinaria:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \quad (1.17)$$

sujeta a las condiciones de contorno:

$$\Psi(0) = 0 : \Psi(L) = 0 \quad (1.18)$$

En este caso, la ecuación (1.10) tiene solución analítica exacta, y está dada por el valor propio:

$$E = \frac{\pi^2 n^2}{2L^2} \quad (1.19)$$

y la función propia:

$$\Psi(x) = C \sin\left(\frac{xn\pi}{L}\right) \quad (1.20)$$

siendo $n = 1, 2, 3, \dots$. Para determinar la constante de integración se toma en cuenta que la probabilidad de encontrar la partícula en algún punto que pertenezca al segmento de longitud L es igual a 1, de tal forma que:

$$\langle \Psi / \Psi \rangle = \int_0^L C^2 \left(\sin\left(\frac{xn\pi}{L}\right) \right)^2 dx \quad (1.21)$$

$$C = \frac{1}{L^{0.5} \left(1 - \frac{\cos \pi n \sin \pi n}{n\pi}\right)^{0.5}} \quad (1.22)$$

$$\Psi(x) = \frac{\sin\left(\frac{xn\pi}{L}\right)}{L^{0.5} \left(1 - \frac{\cos \pi n \sin \pi n}{n\pi}\right)^{0.5}} \quad (1.23)$$

y la función de densidad de probabilidad $\rho(x)$ de que la partícula se encuentre en una posición x especificada se determina como el cuadrado de la función de onda:

$$\rho(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{xn\pi}{L}\right)}{L \left(1 - \frac{\cos \pi n \sin \pi n}{n\pi}\right)} \quad (1.24)$$

mientras que la función de distribución de probabilidad acumulativa, que expresa la probabilidad de que la partícula se encuentre en el intervalo $[0; x < L]$ está dada por:

$$P(x) = \frac{x - \frac{L}{n\pi} \cos \frac{\pi}{L} nx \sin \frac{\pi}{L} nx}{L^{0.5} \left(1 - \frac{\cos \pi n \sin \pi n}{n\pi}\right)^{0.5}} \quad (1.25)$$

Nótese que la energía solo toma determinados valores discretos, es decir, *la energía es una magnitud que se encuentra cuantizada*. En las Figuras 1.1, 1.2 y 1.3 se muestra el comportamiento de la energía, la densidad de probabilidad y la probabilidad de encontrar la partícula considerando $L = 1$. Nótese que la probabilidad presenta un comportamiento oscilatorio, donde el número de picos se incrementa con el valor de n .

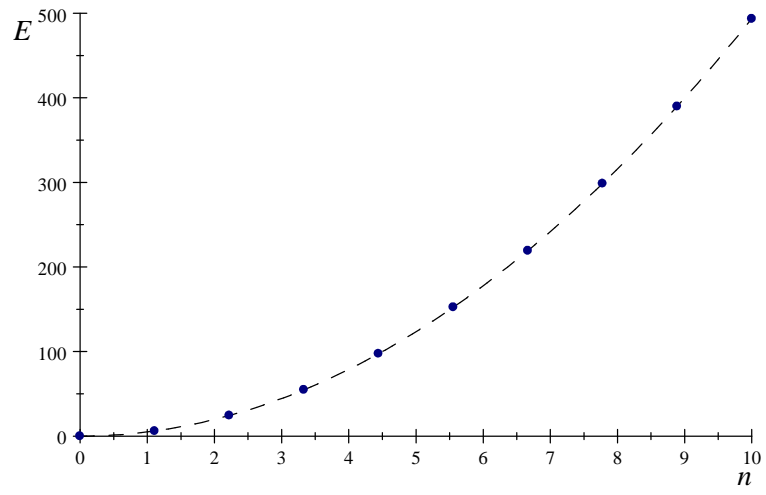


Figura 1.1. Comportamiento discreto de la energía de una partícula que se desplaza en una dimensión.

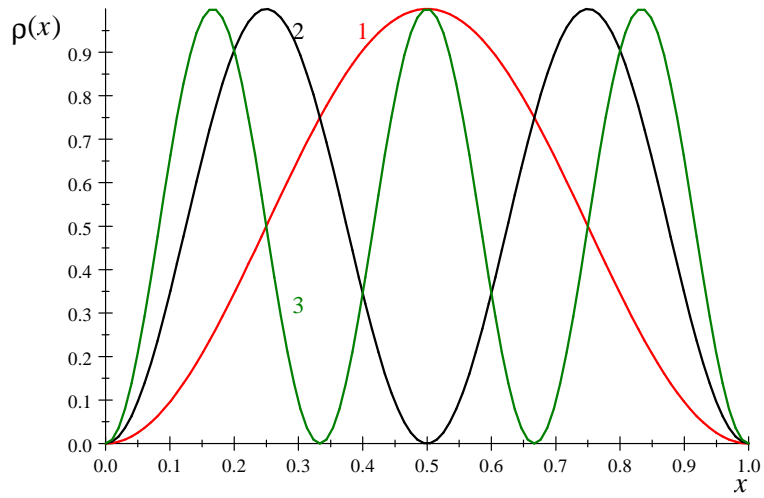


Figura 1.2. Comportamiento de la densidad de probabilidad de que la partícula se encuentre en la posición x para $n = 1, 2, 3$. El número de máximos de la densidad se corresponde con el valor de n .

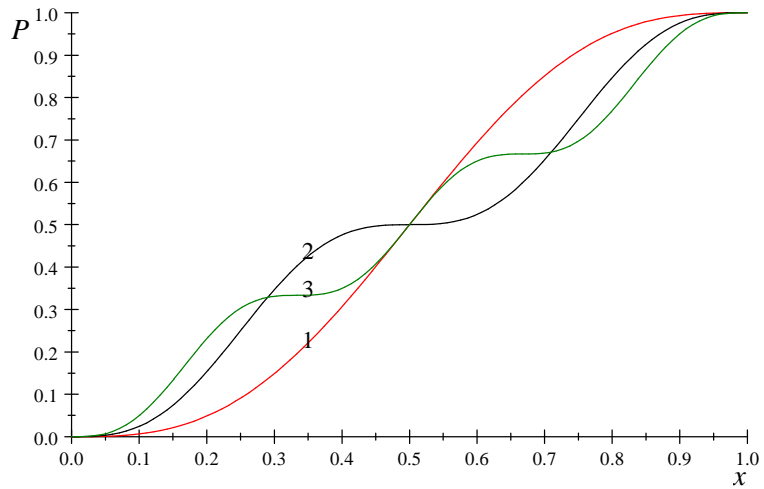


Figura 1.3. Comportamiento de la probabilidad acumulativa de que la partícula se encuentre en algún punto entre 0 y x .

De acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica, no es posible conocer la posición y la velocidad de una partícula con precisión absoluta. Así, si se conoce la posición, solamente es posible conocer los valores más probables de la velocidad, mientras que si se especifica la velocidad, lo que se obtiene es la probabilidad asociada a cada uno de los sitios posibles en los que se puede encontrar la partícula.

Este comportamiento se manifiesta a través de la no conmutación de los operadores correspondientes a la velocidad y la posición. A partir de la definición de estos operadores y de la función de onda para una partícula, vamos a probar que:

$$\mathbf{xM}_x \neq \mathbf{M}_x \mathbf{x} \quad (1.26)$$

Esto implica determinar:

$$\mathbf{xM}_x \Psi = x \times \left(-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial C \sin\left(\frac{xn\pi}{L}\right)}{\partial x} \right) = -\frac{1}{2} i \frac{C}{L} h n x \cos \frac{\pi}{L} n x \quad (1.27)$$

$$\mathbf{M}_x \mathbf{x} \Psi = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial x C \sin\left(\frac{xn\pi}{L}\right)}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{i}{\pi L} h \left(CL \sin \frac{\pi}{L} n x + \pi C n x \cos \frac{\pi}{L} n x \right) \quad (1.28)$$

donde se demuestra que:

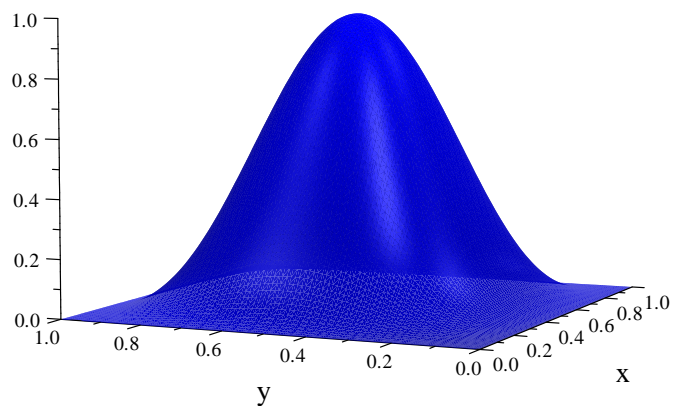
$$-\frac{1}{2} i \frac{C}{L} h n x \cos \frac{\pi}{L} n x \neq -\frac{1}{2} \frac{i}{\pi L} h \left(CL \sin \frac{\pi}{L} n x + \pi C n x \cos \frac{\pi}{L} n x \right) \quad (1.29)$$

Para una partícula libre que se mueve en un plano en las direcciones x y y , respectivamente, donde $L_x = L_y = 1$ se obtiene que la densidad de probabilidad es:

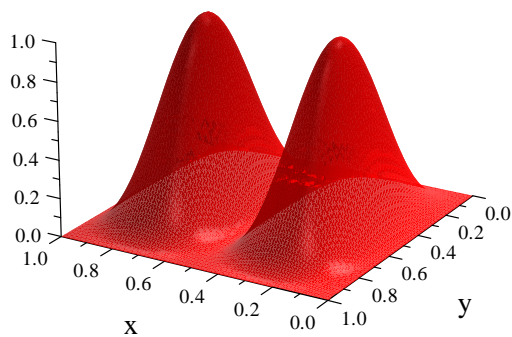
$$\rho(x, y) = \frac{\sin^2(xn_x\pi) \sin^2(yn_y\pi)}{\left(1 - \frac{\cos \pi n_x \sin \pi n_x}{n\pi}\right) \left(1 - \frac{\cos \pi n_y \sin \pi n_y}{n\pi}\right)} \quad (1.30)$$

$$E = \frac{\pi^2 n_x^2}{2} + \frac{\pi^2 n_y^2}{2} \quad (1.31)$$

En la Figura 1.4 se muestra el comportamiento de la probabilidad de encontrar a una partícula en un plano para diferentes niveles de energía.



A) condición $n_x = 1, n_y = 1$



B) condición $n_x = 2, n_y = 1$

Figura 1.4. Probabilidad de encontrar la partícula en un plano.

1.3.2 Solución de ecuaciones lineales mediante matrices

Como se verá con mayor profundidad más adelante en este texto, los métodos *ab initio* y semi empíricos se basan en expresar los orbitales moleculares ψ_n como una combinación de orbitales atómicos ϕ_m :

$$\psi_n = \sum_{m=1}^M C_{n,m} \phi_m : n = 1, \dots, N : N \leq M \quad (1.32)$$

siendo el objetivo encontrar los valores de las constantes $C_{n,m}$ y las energías E_n de los N orbitales moleculares como una función de las energías $H_{i,j}$ de los orbitales atómicos de valencia ($i = j$) y las energías de enlace ($i \neq j$) entre los diferentes átomos que forman las moléculas, donde estas energías se calculan para una configuración molecular especificada o se entregan como parámetros, dependiendo del método de cálculo.

La solución de este problema puede ser obtenida a partir de la construcción de una matriz secular $[\Theta]$ simétrica cuyos elementos son las energías de los enlaces y de los orbitales atómicos, donde se considera que el número de orbitales moleculares N es igual al número total de orbitales atómicos M :

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \cdot & H_{1,N} \\ H_{1,2} & H_{2,2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{1,N} & \cdot & \cdot & H_{N,N} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

de tal manera que la energía ε_n de un orbital molecular n se determina como:

$$[\Theta] [\mathbf{C}]_n = \varepsilon_n [\mathbf{C}]_n \quad (1.34)$$

siendo $[\mathbf{C}]$ el vector definido como:

$$[\mathbf{C}]_n = \begin{bmatrix} C_{n,1} \\ C_{n,2} \\ \cdot \\ C_{n,N} \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

La ecuación (1.34) es la representación matricial de un sistema de ecuaciones lineales que tiene como incógnitas el vector $[\mathbf{C}]_n$ y el valor E_n . Este sistema de ecuaciones solamente tiene una solución no trivial cuando se cumple la condición:

$$\det([\Theta] - \varepsilon_n [\mathbf{I}]) = 0 \quad (1.36)$$

donde $[\mathbf{I}]$ es la matriz entidad de orden N :

$$[\mathbf{I}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & 1 \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (1.37)$$

De las ecuaciones (1.34) y (1.36) se deduce que los coeficientes $C_{n,m}$ y los valores de energía E_n correspondientes a cada orbital molecular ψ_n pueden encontrarse a partir de los vectores propios y valores propios correspondientes a la matriz secular $[\Theta]$.

Los valores propios de la matriz cuadrada $[\Theta]$ de dimensión $N \times N$ se determinan a partir de la solución del polinomio característico de orden N definido como:

$$\det([\Theta] - \lambda[\mathbf{I}]) = 0 \quad (1.38)$$

el cual tiene N soluciones que se corresponden con un valor de energía E_n . Una vez determinados los valores propios, se obtienen los vectores propios, resolviendo N sistemas de ecuaciones lineales que se expresan en forma matricial:

$$([\Theta] - \varepsilon_n[\mathbf{I}])[\mathbf{C}]_n = 0 \quad (1.39)$$

Por ejemplo, si se tiene una matriz secular definida como:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

Los valores propios se determinan a través de la solución del polinomio de segundo orden definido como:

$$\det\left(\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\right) = \lambda^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)\lambda + \alpha_1\alpha_2 - \beta^2 = 0 \quad (1.41)$$

que tiene como solución:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - \Delta) \quad (1.42)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \Delta) \quad (1.43)$$

$$\Delta = \sqrt{4\beta^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \quad (1.44)$$

Para el primer valor propio se determina el vector propio a través de la solución del sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{1,1} \\ C_{1,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.45)$$

$$\begin{bmatrix} \beta C_{1,2} + \left(\alpha_1 - \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - \Delta)\right) C_{1,1} \\ \beta C_{1,1} + \left(\alpha_2 - \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - \Delta)\right) C_{1,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.46)$$

$$C_{1,2} = -\frac{(\Delta + \alpha_1 - \alpha_2)}{2\beta} C_{1,1} \quad (1.47)$$

de tal manera que el vector propio se expresa como:

$$\begin{bmatrix} C_{1,1} \\ C_{1,2} \end{bmatrix} = C_{1,1} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{(\Delta + \alpha_1 - \alpha_2)}{2\beta} \end{bmatrix} \quad (1.48)$$

Para el segundo valor propio se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda_2 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{2,1} \\ C_{2,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.49)$$

$$\begin{bmatrix} \beta C_{2,2} + \left(\alpha_1 - \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \Delta)\right) C_{2,1} \\ \beta C_{2,1} + \left(\alpha_2 - \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \Delta)\right) C_{2,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.50)$$

$$C_{2,2} = \frac{(\Delta - \alpha_1 + \alpha_2)}{2\beta} C_{2,1} \quad (1.51)$$

y por lo tanto el vector propio correspondiente estará dado por:

$$\begin{bmatrix} C_{2,1} \\ C_{2,2} \end{bmatrix} = C_{2,1} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{(\Delta + \alpha_1 - \alpha_2)}{2\beta} \end{bmatrix} \quad (1.52)$$

1.3.3 Optimización de funciones

La energía que posee una molécula se encuentra relacionada con la disposición estructural de los átomos y las energías de los enlaces químicos que se establecen entre estos. Por convenio, se establece con signo negativo, de tal manera que las estructuras moleculares que exhiben un valor de energía positivo son inestables, mientras que las moléculas estables tienen un valor de energía negativo. De esta manera, las configuraciones moleculares más estables son aquellas que se corresponden con valores mínimos de energía, donde el mínimo global representa la estructura más estable. Este concepto también se puede comprender mejor si se considera que las energías de atracción que se establecen entre las partículas que forman un sistema tienen invariablemente valores negativos, mientras que las energías de repulsión son positivas, lo cual se fundamenta en la definición de la energía de interacción electrostática.⁵

Los métodos de la química computacional parten de considerar cómo cambia la energía de la molécula como una función de la posición de sus átomos, siendo el objetivo encontrar la configuración correspondiente a la menor energía (configuración más estable). Desde el punto de vista matemático esto se expresa con base en la **optimización** de la función que describe el comportamiento de la energía molecular.

La optimización de una función $f(x)$ consiste en obtener los valores de x para los cuales la función presenta un valor máximo o mínimo, los cuales se denominan parámetros óptimos. Estos parámetros eventualmente deben cumplir con un conjunto de restricciones que dependen de la naturaleza del problema en cuestión. De esta manera los valores de x_0 óptimos que minimizan una función $f(x)$ son aquellos para los cuales se cumple:

⁵Las consideraciones matemáticas y físicas relacionadas con la determinación de la energía y estructura molecular, así como una descripción de los métodos de optimización que se emplean en este contexto, se pueden profundizar en el texto *Andrew Leach. (2001). Molecular Modelling Principles And Applications. Ed. Pearson. USA*

$$f(x_0) = \min f(x) \quad (1.53)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x_0} = 0 \quad (1.54)$$

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x=x_0} > 0 \quad (1.55)$$

En este caso, si la segunda derivada evaluada en el punto extremo toma un valor igual a cero se trata de un punto de inflexión. Por ejemplo, para determinar el valor de x óptimo que minimiza la función $f(x) = (x-5)^2$ se determinan la primera y la segunda derivada de $f(x)$. A partir de la primera derivada igualada a cero se determina el punto extremo x_0 :

$$\begin{aligned} \frac{d(x-5)^2}{dx} &= 2x - 10 = 0 \\ x_0 &= 5 \end{aligned}$$

Determinando la segunda derivada se obtiene:

$$\frac{d^2(x-5)^2}{dx^2} = 2 > 0$$

lo cual indica que el punto extremo es un mínimo. En este caso se obtiene que el valor óptimo de x es igual a 5, donde el valor mínimo de la función es:

$$\min (x-5)^2 = (x_0-5)^2 = 0$$

La función y sus derivadas primera y segunda, respectivamente, así como el valor óptimo para el cual la función toma un valor mínimo se muestran en la Figura 1.5.

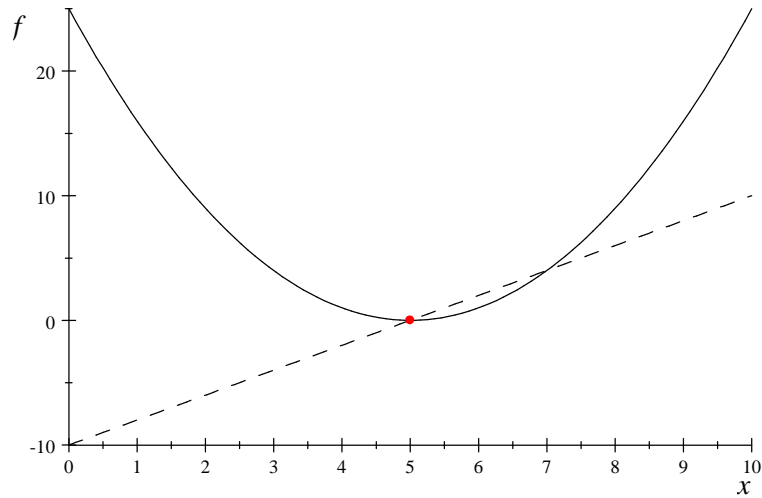


Figura 1.5. Comportamiento de la función $f = (x - 5)^2$ (_), su primera derivada (_ _ _) y valor óptimo x_0 (·) para el cual la función toma un valor mínimo.

Para una función de dos variables $g(x, y)$ el punto extremo (x_0, y_0) cumple con la condición:

$$\left. \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} \right|_{x_0, y_0} = 0 \quad (1.56)$$

$$\left. \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \right|_{x_0, y_0} = 0 \quad (1.57)$$

Para determinar la naturaleza del punto extremo se obtienen las segundas derivadas parciales y se evalúan en este punto:

$$g_{x,x} = \left. \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial x^2} \right|_{x=x_0; y=y_0} \quad (1.58)$$

$$g_{y,y} = \left. \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial y^2} \right|_{x=x_0; y=y_0} \quad (1.59)$$

$$g_{x,y} = \left. \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial x \partial y} \right|_{x=x_0; y=y_0} \quad (1.60)$$

y se calcula:

$$D = g_{x,x}g_{y,y} - g_{x,y}^2 \quad (1.61)$$

A partir del valor de D se tendrá:

$$\begin{aligned} \text{si } D > 0 \text{ y } g_{xx} > 0 \text{ entonces } (x_0, y_0) \text{ es un m\u00ednimo local} \\ \text{si } D > 0 \text{ y } g_{xx} < 0 \text{ entonces } (x_0, y_0) \text{ es un m\u00e1ximo local} \\ \text{si } D < 0 \text{ entonces } (x_0, y_0) \text{ es un punto de inflexi\u00f3n} \end{aligned} \quad (1.62)$$

Por ejemplo, para la funci\u00f3n $g(x, y) = (x - 5)^2 + (y - 4)^2$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dg(x, y)}{dx} &= 2x - 10 = 0 : x_0 = 5 \\ \frac{dg(x, y)}{dy} &= 2y - 8 = 0 : y_0 = 4 \\ g_{xx} &= 2 : g_{yy} = 2 : g_{xy} = 0 : D = 4 > 0 \end{aligned}$$

Por lo que el punto $(5, 4)$ constituye un m\u00ednimo, tal y como se muestra en la Figura 1.6.

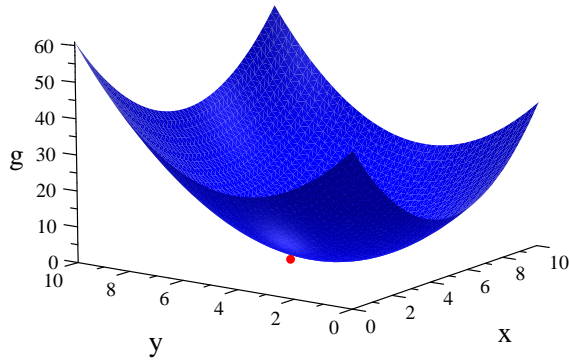


Figura 1.6. Comportamiento de la funci\u00f3n $g(x, y) = (x - 5)^2 + (y - 4)^2$ (superficie en 3D) donde el m\u00ednimo se muestra a trav\u00e9s de un punto.

Numerosos problemas de optimizaci\u00f3n requieren la consideraci\u00f3n de restricciones, por ejemplo, encontrar los valores m\u00e1ximos de la funci\u00f3n $g(x, y)$ que cumplen con una restricci\u00f3n definida como $k(x, y) = 0$. En este caso se aplica el m\u00e9todo de los multiplicadores de Lagrange, que consiste en reescribir el problema con base en una funci\u00f3n de Lagrange F_L definida como:

$$F_L = g(x, y) + \lambda k(x, y) \quad (1.63)$$

donde λ es el multiplicador de Lagrange, de tal manera que los valores óptimos se determinan a través de la solución del sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{dF_L}{dx} &= 0 \\ \frac{dF_L}{dy} &= 0 \\ \frac{dF_L}{d\lambda} &= 0 \end{aligned} \quad (1.64)$$

De la solución de este sistema de ecuaciones se obtiene el punto (x_0, y_0) el cual será un máximo o un mínimo si:

$g_{x,x} + g_{y,y} + 2g_{x,y} > 0$: el punto (x_0, y_0) es un mínimo

$g_{x,x} + g_{y,y} + 2g_{x,y} < 0$: el punto (x_0, y_0) es un máximo

Por ejemplo, para la función $g = 9 - x^2 - y^2$ sujeta a la restricción $x + y - 3 = 0$ se obtiene la función de Lagrange:

$$F_L = 9 - x^2 - y^2 + \lambda(x + y - 3)$$

A partir de lo cual se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{dF_L}{dx} &= \lambda - 2x = 0 \\ \frac{dF_L}{dy} &= \lambda - 2y = 0 \\ \frac{dF_L}{d\lambda} &= x + y - 3 = 0 \end{aligned}$$

El cual tiene como solución:

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{3}{2} \\ y_0 &= \frac{3}{2} \\ \lambda &= 3 \end{aligned}$$

A partir de las segundas derivadas parciales se obtiene:

$$\begin{aligned} g_{x,x}(x_0, y_0) &= -2 \\ g_{y,y}(x_0, y_0) &= -2 \\ g_{x,y}(x_0, y_0) &= 0 \end{aligned}$$

por lo tanto:

$$g_{x,x} + g_{y,y} + 2g_{x,y} = -4: \text{ el punto } \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) \text{ es un máximo}$$

En la Figura 1.7 se muestra el comportamiento de la función $g(x, y)$, la función de Lagrange F_L y el valor óptimo correspondiente a un máximo.

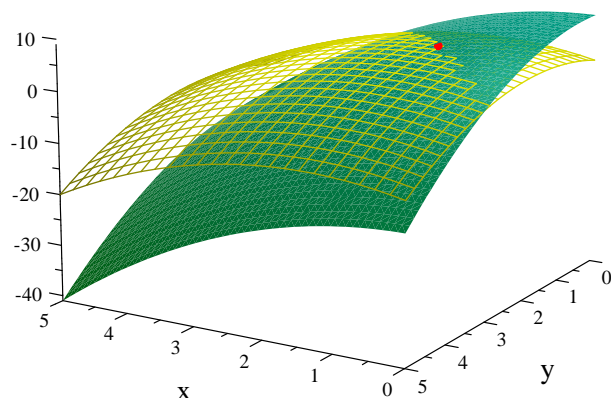


Figura 1.7. Comportamiento de la función $g = 9 - x^2 - y^2$ (superficie sólida) sujeta a la restricción $x + y - 3 = 0$, función de Lagrange F_L (superficie discontinua) y punto máximo de la función que cumple con la restricción (punto) .

La búsqueda de los parámetros óptimos de una función se hace más complicada a medida que se incrementa el número de parámetros, las restricciones establecidas y el carácter no lineal de la función como tal, lo cual ha conllevado al desarrollo de métodos de optimización numéricos, que son los que generalmente se utilizan en el contexto de la química computacional. Entre estos métodos se pueden mencionar los métodos de descenso, el método de Newton y de Gauss - Newton y el método de Frank - Wolf.

1.4 Resumen

La química cuántica se basa en el empleo del formalismo de la física cuántica para describir el comportamiento de los electrones y núcleos en las moléculas, y se basa en los siguientes postulados fundamentales: 1) el estado del sistema se describe a través de una función de onda que depende de las coordenadas de las partículas y del tiempo y que se relaciona con la probabilidad de que una partícula se encuentre en una determinada posición espacial; 2) las variables se

describen a través de operadores matemáticos; 3) la función de onda se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger, la cual describe el comportamiento de la energía del sistema y 4) la medición de una propiedad física solo da como resultado alguno de los valores propios del operador correspondiente a dicha variable, por lo que solo se puede predecir con exactitud el valor promedio.

El objetivo fundamental de esta rama de la química consiste en obtener la función de onda y la energía de los orbitales moleculares, para lo cual es necesario resolver la ecuación de Schrödinger de la molécula. Esta es una ecuación diferencial parcial que solamente tiene solución analítica exacta cuando no existen interacciones entre las partículas. Ya que en el caso de las moléculas existen interacciones electrostáticas y de espín entre los electrones, es necesario aplicar métodos aproximados de solución, siendo uno de los objetivos fundamentales de la química computacional el desarrollo de algoritmos de solución que deben ser implementados en computadoras. La comprensión de estas herramientas requiere de un conocimiento mínimo en matemáticas, que incluye la solución de ecuaciones diferenciales, el empleo de matrices en la resolución de sistemas de ecuaciones lineales y el fundamento de los métodos de optimización.

1.5 Preguntas y Ejercicios

- 1.1 Explique cómo los fenómenos de interferencia de la luz y el efecto fotoeléctrico pueden ser comprendidos de acuerdo a la física cuántica.
- 1.2 Escribir y solucionar la ecuación de Schrödinger en unidades atómicas para una partícula que se mueve en la dirección x dentro del intervalo $[0, L]$ si experimenta un potencial constante e igual a $-k$.
- 1.3 Determine los valores propios y vectores propios de la matriz:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} -2 & -0.7 & 0 \\ -0.7 & -4 & -0.5 \\ 0 & -0.5 & -7 \end{bmatrix}$$

- 1.4 Calcular el valor de x óptimo que minimiza la función $g = 2x + \exp(-3x)$.

2 Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* son aquellos que se basan en la obtención de la función de onda y los orbitales atómicos y moleculares a través de la solución analítica exacta o aproximada de la ecuación de Schrödinger. Como se verá en este capítulo, solo es posible obtener una solución exacta para el átomo de hidrógeno, ya que la correlación entre los electrones introduce un término no lineal que causa que esta ecuación diferencial parcial no pueda resolverse de forma exacta. Es por esta razón que se han desarrollado métodos analíticos aproximados, los cuales en un principio fueron aplicados para describir el comportamiento de los orbitales atómicos, siendo extendidos posteriormente para la determinación de los orbitales moleculares.

2.1 El átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno está formado por dos partículas, el núcleo y el electrón, de tal manera que el hamiltoniano incluye la energía cinética del núcleo y el electrón, respectivamente, y la energía de interacción electrostática entre ambos, siendo conveniente trabajar en el sistema de coordenadas esféricas (r, θ, φ) . El hamiltoniano se escribe entonces de la forma:

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_n^2} \nabla^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m_e^2} \nabla^2 - \frac{Z_n e^2}{r_{n,e}} \quad (2.1)$$

siendo m_n la masa del núcleo, m_e la masa del electrón, Z_n la carga del núcleo, e la carga del electrón y $r_{n,e}$ la distancia del electrón al núcleo. Para resolver esta ecuación se aplica el principio de Born - Oppenheimer, el cual toma en cuenta que la masa del núcleo es significativamente mayor que la del electrón $m_n \gg m_e$, de tal manera que la energía cinética del núcleo puede ser despreciada, dando relevancia al hamiltoniano asociado a los electrones:

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e^2} \nabla^2 - \frac{Z_n e^2}{r_{n,e}} \quad (2.2)$$

de tal forma que la ES (2.1) se reescribe:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e^2} \nabla^2 \Psi - \frac{Z_n e^2}{r_{n,e}} \Psi = E \Psi \quad (2.3)$$

Es importante señalar que el principio de Born - Oppenheimer se aplica también para el caso de los átomos multi electrónicos y las moléculas, como se verá posteriormente.

La ES (2.3) tiene solución analítica exacta⁶, donde la función de onda se expresa como el producto de una función $R_{nl}(r)$ de r (parte radial) y una función $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ de θ y φ (parte angular):

⁶Las soluciones que se presentan en este texto fueron tomadas del libro *Pedro J. Ortiz del Toro, Carlos S. Pérez Martínez. (2016). Química cuántica. Ed. Felix Varela. Cuba*

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) : n = 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

$$l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (2.5)$$

$$m = l, (l - 1), \dots, 0, \dots, -(l - 1), -l \quad (2.6)$$

donde los valores de estas funciones se encuentran cuantizados y dependen de los valores de los números cuánticos n , l y m , donde n representa el número cuántico principal, l es el número cuantico azimutal, que cuantifica el momento angular orbital total y m es el número cuántico magnético.

La parte angular $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ se expresa como el producto de dos funciones:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Phi_m(\varphi) \Theta_{lm}(\theta) \quad (2.7)$$

donde:

$$\Phi_m(\varphi) = \begin{cases} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \cos(m\varphi) & \text{si } m = 0 \\ (\pi)^{-\frac{1}{2}} \cos(m\varphi) & \text{si } m \neq 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) \quad (2.9)$$

y las funciones $P_l^m(\cos\theta)$ se definen como los polinomios de Legendre, los cuales se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Polinomios de Legendre

Número cuántico	Polinomio
$l = 0$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$l = 1$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos(\theta)$
$l = 1$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) \cos(\varphi)$
$l = 1$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) \sin(\varphi)$
$l = 2$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3(\cos\theta)^2 - 1)$
$l = 2$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
$l = 2$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
$l = 2$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin\theta)^2 \cos(2\varphi)$
$l = 2$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin\theta)^2 \sin 2\varphi$

Las funciones radiales $R_{nl}(r)$ para diferentes valores de n y l se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Funciones radiales de la función del onda del átomo de H

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2(Z)^{\frac{3}{2}} \exp(-Zr)$
2	0	$2\left(\frac{Z}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Z}{2}r\right) \exp\left(-\frac{Z}{2}r\right)$
2	1	$\left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2}\right)^{\frac{5}{2}} r \exp\left(-\frac{Z}{2}r\right)$
3	0	$\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(3 - 6\frac{Z}{3}r + 2\left(\frac{Z}{3}\right)^2 r^2\right) \exp\left(-\frac{Z}{3}r\right)$
3	1	$\left(\frac{8}{9}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \left(2 - \frac{Z}{3}r\right) r \exp\left(-\frac{Z}{3}r\right)$
3	2	$\left(\frac{8}{45}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 \exp\left(-\frac{Z}{3}r\right)$

El valor de energía se determina como:

$$E_n = -\frac{4\mu\pi^2}{h^2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (2.10)$$

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n} \quad (2.11)$$

donde μ representa la masa reducida y $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ la permitividad dieléctrica en el vacío. El valor negativo de la energía es indicativo de un sistema estable para todos los valores de n . Estos valores del número cuántico principal especifican los orbitales atómicos, que representan aquellas regiones del espacio en los cuales es más probable que se encuentre el electrón. Para cada valor de n se definen los orbitales correspondientes a los diferentes valores de l , los cuales se identifican a través de letras, como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Orbitales atómicos del H

Número cuántico l	0	1	2	3
Orbital atómico	s	p	d	f

Elaboración propia

En la Figura 2.1 se muestra el comportamiento de la energía con respecto al número cuántico principal n .

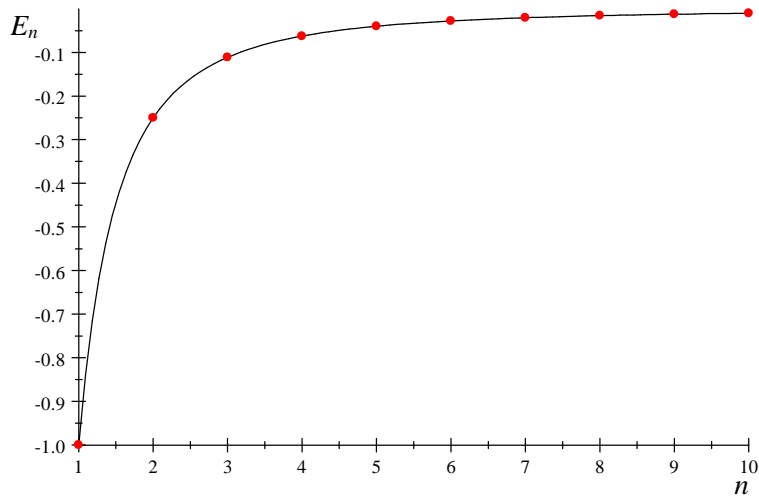


Figura 2.1. Comportamiento de la energía del átomo de hidrógeno en unidades atómicas con respecto al número cuántico principal.

El estado más estable es el que tiene la menor energía, y se corresponde con $n = 1$. Esto significa que el electrón en el átomo de hidrógeno se encuentra en el orbital s , donde la localización del electrón en orbitales superiores de menor energía se asocia con estados excitados. Nótese que $E_{n \rightarrow \infty} = 0$ indica que existe una separación entre el electrón y el núcleo. En la Figura 2.2 se muestran las formas radiales y angulares de los orbitales correspondientes a $n = 1, 2, 3$.

Además del momento angular orbital asociado a la posición espacial del electrón, este posee un momento angular intrínseco identificado como el **espín** del electrón. El momento angular de espín tiene asociado 3 operadores vectoriales que se corresponden con cada una de las coordenadas espaciales y que expresan la orientación del vector angular, así como la magnitud de este momento. Cada operador de orientación conmuta con el operador de magnitud, pero los operadores de orientación no conmutan entre sí. Las ecuaciones de espín correspondientes son:

$$\mathbf{s}^2 \eta = s(s+1) \eta \quad (2.12)$$

$$\mathbf{s}_k \eta = m \eta : k = [x, y, z] \quad (2.13)$$

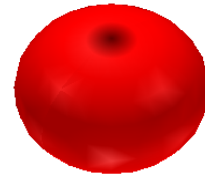
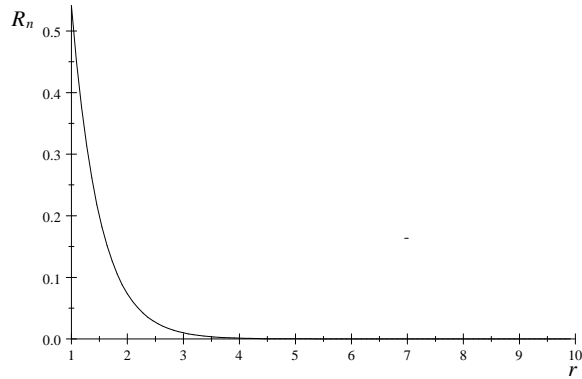
donde:

$$\eta = \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} : m = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{Bmatrix} \quad (2.14)$$

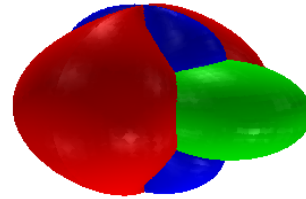
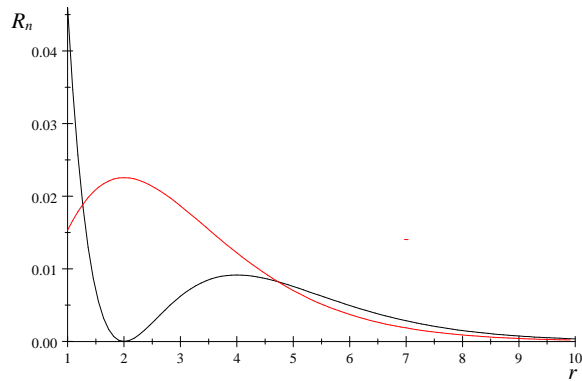
m toma $s, s - 1, \dots, -s$ valores posibles, por lo que para un electrón $s = \frac{1}{2}$. En este contexto, las partículas que tienen asociados espines semi enteros se denominan **fermiones**, mientras que las que partículas que tienen espines enteros se denominan **bosones**. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, en un sistema dado no pueden existir dos fermiones con números cuánticos iguales, aspecto que se refleja a través de la definición del **espín orbital**, que es el producto de la función de onda espacial y la función de onda de espín.

Parte radial

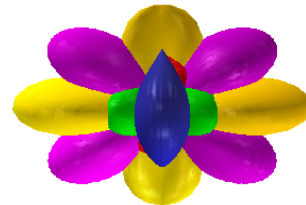
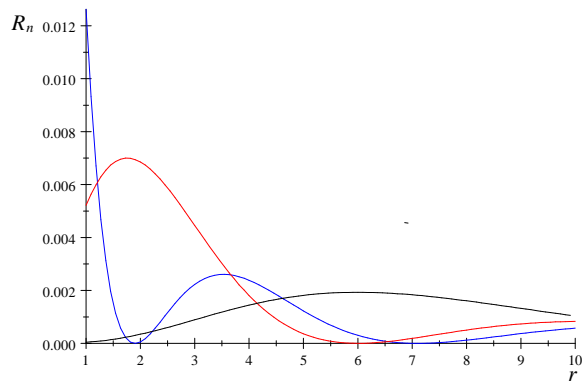
Parte angular



$n = 1$



$n = 2$



$n = 3$

Figura 2.2. Orbitales atómicos del hidrógeno.

2.2 Átomos multi electrónicos

El átomo de hidrógeno es el único átomo en estado estable que presenta un solo electrón en el sistema, ya que los restantes átomos tienen un número total de electrones mayor que 1. Cuando se escribe el hamiltoniano, es necesario considerar la energía cinética de los electrones, la energía potencial asociada a la interacción electrostática atractiva entre cada electrón y el núcleo, y la energía potencial asociada a la correlación que se establece entre los electrones, y que incluye la repulsión electrostática y la repulsión entre los electrones con espines paralelos, donde esta última constituye una expresión del **principio de exclusión de Pauli**. De esta manera el hamiltoniano electrónico se escribe de la forma:

$$\mathbf{H}_e = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m^2} \sum_{p=1}^{n_e} \nabla_p^2 - \sum_{p=1}^{n_e} \frac{Ze^2}{r_p} + \sum_{p<q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{p,q}} \quad (2.15)$$

donde $r_{p,q}$ es la distancia entre dos electrones p y q y r_p la distancia entre un electrón p y el núcleo. En el hamiltoniano dado por la ec. (2.15), el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo la energía electrostática de atracción entre el núcleo y cada uno de los electrones y el tercero la correlación que se establece entre los electrones, por lo que la ES se escribe:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m^2} \sum_{p=1}^{n_e} \nabla_p^2 \Psi - \sum_{p=1}^{n_e} \frac{Ze^2}{r_p} \Psi + \sum_{p<q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{pq}} \Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) es una ecuación diferencial parcial no lineal que involucra a $3n_e$ variables independientes. En principio, esta ecuación pudiese ser reducida a un sistema de n_e ecuaciones diferenciales parciales de 3 variables independientes, donde la función de onda total se puede escribir como el producto de la función de onda ϕ_p correspondiente a cada uno de los electrones:

$$\Psi = \prod_{p=1}^{n_e} \phi_p \quad (2.17)$$

y la energía total del sistema es igual a la suma de las energías correspondientes a cada electrón:

$$E = \sum_{p=1}^{n_e} \varepsilon_p \quad (2.18)$$

Sin embargo, las suposiciones dadas por las ecuaciones (2.17) y (2.18) no son correctas. Lo primero que hay que considerar se relaciona con el hecho de que, dado que los electrones son fermiones, la función de onda debe ser anti simétrica, lo cual significa que el intercambio entre dos electrones indistinguibles entre sí debe conllevar a un cambio en el signo de la función de onda. Este problema se resuelve estableciendo que la función de onda se escribe como un **determinante**

de Slater, que se obtiene a partir de una matriz $[\Theta]$ cuadrada $n_e \times n_e$ cuyos elementos son los espines orbitales de cada electrón:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_{1,1}\phi_{1,1} & \beta_{1,1}\phi_{1,1} & \cdot & \cdot & \alpha_{n,1}\phi_{n,1} & \beta_{n,1}\phi_{n,1} \\ \alpha_{1,2}\phi_{1,2} & \beta_{1,2}\phi_{1,2} & \cdot & \cdot & \alpha_{n,2}\phi_{n,2} & \beta_{n,2}\phi_{n,2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha_{1,n_e}\phi_{1,n_e} & \beta_{1,n_e}\phi_{1,n_e} & \cdot & \cdot & \alpha_{n,n_e}\phi_{n,n_e} & \beta_{n,n_e}\phi_{n,n_e} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

y la función de onda se escribe a partir del determinante de esta matriz:

$$\Psi = \det [\Theta] \quad (2.19)$$

donde $\alpha_{j,p}\phi_{j,p}$ y $\beta_{j,p}\phi_{j,p}$ representan los espines orbitales para $j = 1, 2, \dots, \frac{n_e}{2}$.

La segunda dificultad que se presenta es que, debido a la correlación entre los electrones, lo cual se describe a través del tercer término del lado izquierdo de la ecuación (2.16), no es posible obtener una solución analítica exacta, siendo necesario la aplicación de métodos aproximados de solución.

Para la solución de la ES en sistemas formados por múltiples electrones se aplica el principio del **método variacional**, el cual se basa en la posibilidad de obtener una solución equivalente a la solución exacta, la cual se expresa a través de un desarrollo en serie que involucra infinitos términos. De esta forma, cualquier variación que se aplique en el sistema debe cumplir con la condición:

$$\delta\varepsilon = \delta \langle \Psi_i / \mathbf{H} / \Psi_i \rangle \quad (2.21)$$

La idea entonces consiste en expresar los orbitales espaciales $\phi_{j,p}$ como una función de parámetros $C_{k,j,p}$ y buscar para cuales de estos parámetros se obtiene el valor menor de la energía, es el que más se aproxima al valor real. En otras palabras, este método indica que *la solución de la ES es aquella función de onda que minimiza el valor de la energía*. El método variacional constituye la base fundamental a partir de la cual se han desarrollado los diferentes métodos que permiten determinar la función de onda aproximada.

Basándose en este principio, es posible definir una función de onda aproximada $\psi \simeq \Psi$ que se expresa como una combinación lineal de un conjunto de funciones de onda base ϕ_n :

$$\Psi = f(C_1, C_2, \dots) = \sum_n C_n \phi_n \quad (2.22)$$

de tal manera que:

$$\delta\varepsilon = \sum_n \frac{\partial\varepsilon}{\partial C_n} \delta C_n \quad (2.23)$$

siendo el objetivo encontrar el valor de los parámetros que minimizan la energía.

2.2.1 Método de Hartree - Fock

La forma más simple de representar la función de onda ψ de un sistema formado por n electrones es a través del producto de las funciones de onda correspondientes a cada uno de los electrones, lo cual se conoce como producto de Hartree:

$$\psi = \prod_{p=1}^{n_e} \phi_p \quad (2.24)$$

donde ϕ_p es el orbital asociado al electrón p . Los orbitales moleculares deben ser orto normales, lo que implica que:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\nu = \delta_{ij} \quad (2.25)$$

donde $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$ es la función delta de Kronecker.

Debido al término que expresa la repulsión entre los electrones, se cumple la desigualdad:

$$\mathbf{H} \neq \sum_{p=1}^{n_e} \mathbf{H}_p \quad (2.26)$$

donde \mathbf{H}_p es el hamiltoniano correspondiente al electrón p , por lo que la ES no puede ser resuelta mediante el método de separación de variables.

Sin embargo, el hamiltoniano puede ser reemplazado por un operador hamiltoniano efectivo (**operador de Fock**):

$$\mathbf{F} = \sum_{p=1}^{n_e} \mathbf{F}_p = \sum_{p=1}^{n_e} \left(\frac{1}{2} \nabla_p^2 + V_p \right) \quad (2.27)$$

donde V_p es una función de energía que toma en cuenta el efecto del núcleo y del resto de los electrones sobre el electrón p y que depende de los orbitales moleculares. Esto implica la necesidad de implementar métodos recursivos de solución, que parten de un conjunto de orbitales moleculares supuestos ψ_p para calcular V_p y poder determinar la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales:

$$\frac{1}{2} \nabla_p^2 \psi_p + V_p \psi_p = \varepsilon_p \psi_p \quad (2.28)$$

$$p = 1, \dots, n_e$$

Si los orbitales ψ_p que se obtienen a partir de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales se corresponden con los orbitales que fueron empleados para determinar la función V_p entonces se plantea que estos son **orbitales auto consistentes** y tienen la propiedad de que estos se corresponden con el valor mínimo de la energía. Los orbitales moleculares ψ_p se expresan como una combinación lineal de funciones base ϕ_n .

Como funciones base ϕ_n se pueden utilizar las funciones de onda de los orbitales del átomo de hidrógeno, aunque para facilitar el proceso de integración se han propuesto funciones radiales tales como los orbitales de Slater:

$$R_n = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad (2.29)$$

y las funciones gaussianas:

$$R_n = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\xi r^2) \quad (2.30)$$

donde n es el número cuántico principal y ξ involucra la carga del núcleo y el efecto de apantallamiento de los electrones que se encuentran en los orbitales interiores, los cuales disminuyen la interacción de atracción entre el núcleo y el electrón que se encuentra en el orbital considerado.

2.3 Orbitales moleculares y estructura de las moléculas

Cuando dos o más átomos se unen para formar una molécula los electrones que se encontraban en las capas más externas o capas de valencia de los átomos ocupan orbitales específicos que se comparten en toda la molécula, por lo que se denominan orbitales moleculares. En este tipo de sistemas es necesario considerar la energía cinética de los electrones y núcleos, las energías de interacción entre los núcleos, las energías de interacción entre electrones y núcleos y la correlación electrónica. El hamiltoniano de una molécula compuesta por n_n núcleos y n_e electrones se escribe entonces como:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^{n_n} \frac{1}{m_n^2} \nabla_n^2 + \sum_{i<j}^{n_n} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \\ & -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e^2} \sum_{p=1}^{n_e} \nabla_p^2 + \sum_{p<q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{n_n} \sum_{p=1}^{n_e} \frac{Z_i e^2}{r_{ip}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

En la ecuación (2.31) los dos primeros términos del lado derecho se relacionan con la energía cinética y la energía electrostática de repulsión asociadas a los núcleos, los términos tercero y cuarto se relacionan con la energía cinética y la energía electrostática de repulsión asociadas a los electrones y el último término se relaciona con las interacciones electrostáticas de atracción entre los electrones y núcleos. La ES se escribe de la forma:

$$\begin{aligned}
E\Psi = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^{n_n} \frac{1}{m_n^2} \nabla_n^2 \Psi + \sum_{i<j}^{n_n} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \Psi \\
& -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e^2} \sum_{p=1}^{n_e} \nabla_p^2 \Psi + \sum_{p<q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{pq}} \Psi \\
& - \sum_{i=1}^{n_n} \sum_{p=1}^{n_e} \frac{Z_i e^2}{r_{ip}} \Psi
\end{aligned} \tag{2.32}$$

La ecuación (2.32) es una ecuación diferencial parcial con $3n_n + 3n_e$ variables independientes, donde los términos de correlación entre electrones y núcleos no permiten implementar un proceso de separación de variables que genere un sistema de ecuaciones diferenciales parciales más simple y que pueda resolverse de forma exacta. Por esta razón resulta inevitable la aplicación de métodos aproximados de solución, que en algunos casos constituyen una extensión de los métodos desarrollados para átomos multi electrónicos. Estos métodos se basan en las siguientes suposiciones básicas:⁷

- Se establece la aproximación de Born - Oppenheimer, por lo que no se toma en consideración el término correspondiente a la energía cinética de los núcleos.
- La función de onda Ψ incluye como parámetro las posiciones espaciales de los núcleos $[\mathbf{R}] = [r_1 \quad \dots \quad r_i \quad \dots \quad r_{n_e}]$ y se expresa como el producto de la función de onda correspondiente a los núcleos Φ_n y la función de onda Φ_e correspondiente a los electrones:

$$\Psi = \Psi_n \Psi_e(\mathbf{R}) \tag{2.33}$$

- El hamiltoniano \mathbf{H} total se expresa como la suma del hamiltoniano \mathbf{H}_n correspondiente a los núcleos y el hamiltoniano electrónico \mathbf{H}_e :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_n + \mathbf{H}_e \tag{2.34}$$

$$E = E_n + E_e \tag{2.35}$$

$$\mathbf{H}_n = \sum_{i<j}^{n_n} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \tag{2.36}$$

$$\mathbf{H}_e = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e^2} \sum_{p=1}^{n_e} \nabla_p^2 + \sum_{p<q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{n_n} \sum_{p=1}^{n_e} \frac{Z_i e^2}{|r_i - r_p|} \tag{2.37}$$

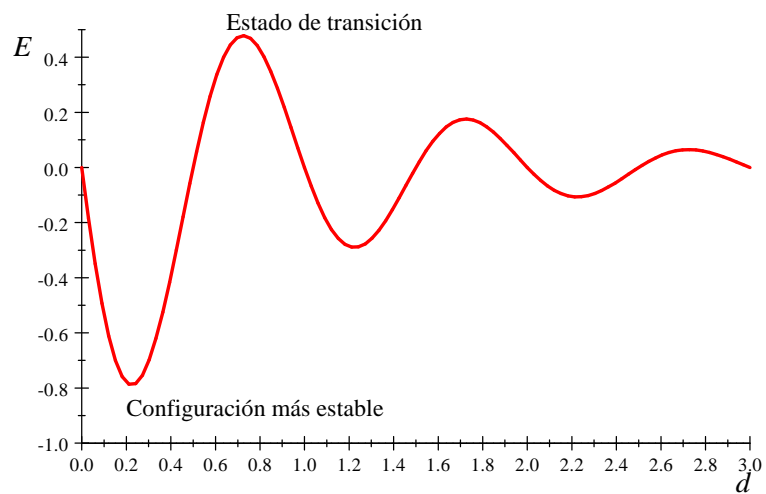
⁷Para profundizar sobre estos aspectos se recomienda consultar el libro *Frank Jensen. (2007). Introduction to Computational Chemistry. Ed. John Wiley & Sons Ltd. England*

$$\mathbf{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.38)$$

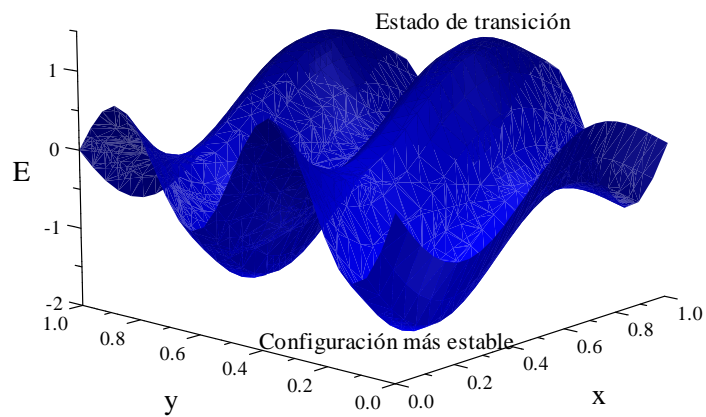
$$\mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{R}) = E_e \Psi_e(\varepsilon_e) \quad (2.39)$$

- La idea se basa en especificar las coordenadas $[\mathbf{R}]$ de los núcleos, y resolver las ecuaciones (2.38) y (2.39) para obtener el comportamiento de la energía total E de la molécula como una función de $[\mathbf{R}]$. El comportamiento de la energía E con respecto a todas las posibles posiciones de los n_n núcleos se conoce como la **Superficie de Energía Potencial (SEP)**, donde los mínimos se corresponden con las configuraciones moleculares estables, el mínimo global corresponde a la configuración molecular más estable y los máximos que se encuentren entre dos puntos mínimos adyacentes son las energías de los estados de transición. En la Figura 2.3 se ilustran las superficies de energía potencial que pudieran obtenerse para sistemas formados por 2 y 3 átomos.
- Para simplificar los cálculos y facilitar la interpretación de los resultados obtenidos, la teoría de los orbitales moleculares se combina con la **teoría de los enlaces de valencia**, considerando solamente a los electrones de valencia asociados a cada uno de los átomos, así como los conceptos asociados a la hibridación de orbitales, la deslocalización de los electrones en los enlaces π y las propiedades de simetría de las moléculas.⁸

⁸Los lectores que deseen profundizar en la teoría de los enlaces de valencia y la hibridación de orbitales pueden consultar el texto *Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, Michel Hagerman. (2010). Inorganic Chemistry. Ed. Oxford University Press. USA. 5 Edition*



A) 2 átomos



B) 3 átomos

Figura 2.3. Superficie de energía potencial.

2.3.1 Orbitales moleculares y enlaces de valencia

La **teoría del enlace de valencia (TEV)** intenta describir la formación de un enlace químico a través del número de electrones en exceso o en defecto que son

necesarios para completar el último nivel de energía de un átomo. Se considera que estos electrones son los que participan en la formación de un enlace químico, de tal manera que los electrones de valencia se comparten por todos los átomos que forman la molécula.⁹ El concepto de valencia ha evolucionado desde la estructura de Lewis (1916), la teoría del enlace de valencia (1927), la teoría de los orbitales moleculares (1928), la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (1958) y todos los métodos avanzados de química cuántica.

El número de electrones de valencia se relaciona con el **número de oxidación**, que es igual a la carga eléctrica hipotética que el átomo tendría si todos sus enlaces con otros átomos distintos fueran 100 % iónicos. La valencia de un elemento depende de los átomos con los cuales se combina para formar una molécula, por lo que no siempre la valencia es igual al número de oxidación mayor.

En la química clásica la formación de los enlaces de valencia se identifica con la formación de pares de electrones entre el átomo central de una molécula y cada uno de los átomos con los cuales esta se enlaza. En la teoría moderna los electrones en una molécula se distribuyen en orbitales moleculares localizados que se expanden por toda la molécula, donde cada orbital molecular se describe a través del solapamiento de los orbitales de valencia asociados a los átomos involucrados en el enlace.¹⁰

En la teoría de los orbitales moleculares también se emplea el concepto de hibridación de orbitales atómicos, que explica la formación de enlaces iguales en una molécula a partir de orbitales atómicos diferentes. La función de onda de los orbitales moleculares híbridos se obtiene a partir de la combinación lineal de los orbitales atómicos correspondientes, debiendo cumplirse la condición de que *el número de orbitales híbridos es igual a la suma de los orbitales atómicos que se combinan*. Todos los orbitales híbridos que se forman deben tener la misma energía y formar ángulos de enlace iguales, diferenciándose entre sí por la orientación espacial. En la Tabla 2.4 se presentan las funciones de onda y las propiedades geométricas asociadas a la formación de enlaces híbridos a partir de los orbitales atómicos *s* y *p* y en la Figura 2.4 se muestra la parte angular de las funciones de onda correspondientes a los orbitales híbridos.

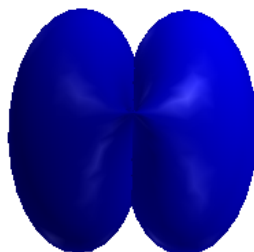
⁹La extensión de este concepto aplicado a al estado sólido se describe en detalle en el texto *Lev Kantorovich. (2004). Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. Ed. Springer Science+Business Media Dordrecht. USA*

¹⁰Los aspectos relacionados con el concepto de orbital molecular y las interacciones entre orbitales pueden estudiarse en el texto *Thomas A. Albright, Jeremy K. Burdett, Myung-Hwan Whangbo. (2013). Orbital Interactions in Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA*

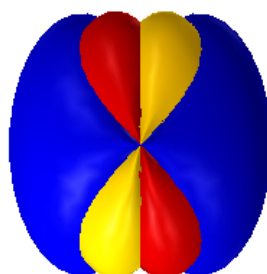
Tabla 2.4. Funciones de onda y geometría de los orbitales híbridos

Tipo	Orbitales Moleculares	Geometría
sp	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$ $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$	Lineal $\theta = 180^\circ$
sp₂	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$ $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$ $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	Trigonal plana $\theta = 120^\circ$
sp₃	$\psi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z$ $\psi_2 = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z$ $\psi_3 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z$ $\psi_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y + \frac{1}{\sqrt{12}}p_z$	Tetraedro $\theta = 109^\circ$

Hibridación sp



Hibridación sp_2



Hibridación sp_3

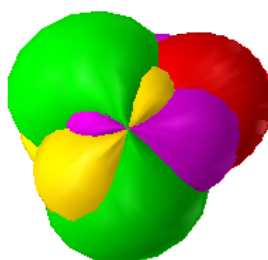


Figura 2.4. Formas angulares de la función de onda de los orbitales híbridos.

2.3.2 Simetría y orbitales moleculares

La determinación de los orbitales moleculares que describen la distribución de los electrones en una molécula se facilita significativamente si se toman en consideración las propiedades de simetría que exhibe la molécula.

Si se combina la teoría de los orbitales moleculares y la teoría de los enlaces de valencia se obtienen orbitales moleculares localizados, cuyas propiedades se corresponden con la topología y las propiedades de simetría de la molécula.¹¹ El movimiento que causa que una molécula presente el mismo aspecto antes de iniciar dicho movimiento se denomina **operación de simetría**. En total existen 5 tipos de operaciones de simetría, las cuales se muestran en la Tabla 2.5, donde el conjunto de elementos de simetría que presenta una molécula se le denomina **grupo puntual**.

Tabla 2.5. Descripción de las operaciones de simetría

Operación de simetría	Símbolo	Elemento de simetría
Identidad	E	Toda la molécula
Rotación de orden n	C_n	Eje de rotación orden n y $\omega = \frac{2\pi}{n}$
Reflexión	σ_j	Plano de reflexión $j = h, v$
Inversión	I	Centro de simetría
Rotación impropia de orden n	S_n	Eje rotación y plano de reflexión

La operación de reflexión σ_v significa que el plano de reflexión contiene al eje de rotación principal, mientras que en la operación σ_h el plano de reflexión es perpendicular al eje de rotación. La operación de inversión consiste en cambiar el signo de las coordenadas de cada uno de los átomos que forman la estructura de la molécula, mientras que la rotación impropia involucra una operación de rotación **C_n** seguida de una reflexión σ_h . En una misma molécula se pueden presentar diferentes ejes de rotación, donde el eje principal se identifica con el de mayor orden. La operación identidad deja a la molécula invariante.

Las propiedades de la molécula pueden comportarse de la misma manera o de manera diferente ante las operaciones de simetría correspondientes al grupo puntual al cual pertenece la molécula. Este comportamiento se describe mediante una representación irreducible, donde las representaciones irreducibles para cada grupo puntual de simetría se presentan en las tablas de caracteres¹².

Los grupos puntuales se clasifican en 5 tipos:

Tipo 1. No existen ejes de rotación, por lo que abarca las siguientes operaciones simetría: i) identidad, ii) reflexión si solo tienen un plano de simetría y iii) inversión si solo tienen centro de simetría.

Tipo 2: Solo tienen un eje de rotación, y abarca las siguientes operaciones de simetría: i) rotación de orden n , ii) rotación impropia, iii) rotación de orden n y v planos verticales de reflexión y iv) rotación de orden n y h planos horizontales de reflexión.

¹¹Una excelente exposición acerca del concepto de simetría y de su uso en estructuras moleculares se presenta en el texto *Magdolna Hargittai, István Hargittai. (2009). Symmetry through the eyes of a chemist. Ed. Springer Science+Business Media B.V. doi:10.1007/978-1-4020-5628-4*

¹²En la página web <https://es.webqc.org/symmetry.php> se pueden consultar todos los grupos puntuales de simetría y sus correspondientes operaciones de simetría

Tipo 3: i) Son las que i) poseen un eje principal de orden n y n ejes binarios perpendiculares al anterior, ii) tienen un eje principal de rotación de orden n , n ejes binarios perpendiculares y un plano horizontal de reflexión y iii) un eje principal de rotación de orden n , n ejes binarios perpendiculares y un plano horizontal de reflexión y n planos diedros.

Tipo 4. Incluye a i) moléculas con estructura tetraédrica, ii) moléculas con estructura octaédrica y iii) moléculas con estructura icosaédrica (20 caras)

Tipo 5. Son aquellas que poseen infinitos ejes de rotación en las tres direcciones x, y, z , como ocurre en el caso de una esfera.

En la Figura 2.5 se muestra de forma gráfica el procedimiento a seguir para asignar los grupos de simetría a una molécula determinada.¹³

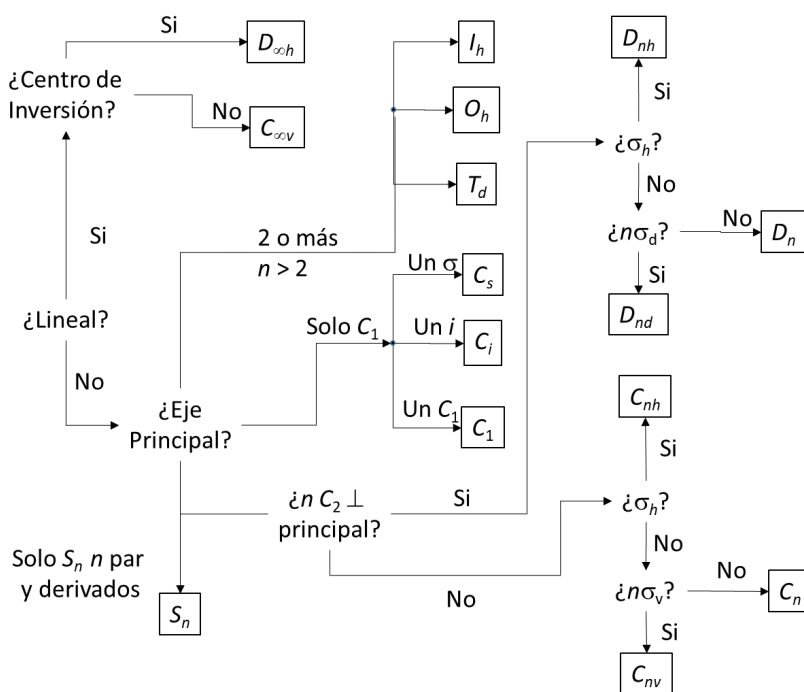


Figura 2.5. Determinación del grupo de simetría de una molécula.

Un orbital molecular puede ser considerado como una función base para una representación irreducible del grupo de simetría de la molécula, donde esta representación irreducible se relaciona con la cantidad de información mínima necesaria que permite determinar la estructura y energía de una molécula.

¹³El procedimiento a seguir para asignar los grupos de simetría a una molécula dada se explica con mayor detalle en el texto *Ira N. Levine. (2001). Química cuántica. Ed. Pearson Educación S.A. España*

A partir de esta consideración es posible seleccionar apropiadamente las funciones que representarán los orbitales moleculares mediante las siguientes reglas:

1. Determinar el grupo de simetría de la molécula.
2. Determinar los diferentes orbitales atómicos que van a ser considerados para construir los orbitales moleculares
3. Agrupar los orbitales atómicos tomando como criterio que cada grupo está compuesto por orbitales atómicos de la misma simetría.
4. Descomponer esta representación donde cada representación irreducible está formada por precisamente estos grupos de orbitales.
5. Para cada una de estas representaciones irreducibles encontrar una base, la cual está constituida por una matriz cuyos elementos constituyen una combinación de los orbitales atómicos correspondientes.

2.3.3 Los orbitales moleculares como una combinación de orbitales atómicos

Aunque teóricamente los orbitales moleculares ψ_i pueden ser obtenidos a partir de la solución de la ES, en la práctica esto resulta prácticamente imposible debido a que, como en el caso de los átomos multi electrónicos, el término de correlación electrónica impide que se pueda resolver la ES de forma exacta.

En este contexto, la idea consiste en expresar los orbitales moleculares ψ_i como una *combinación lineal de los orbitales atómicos* ϕ_j , es decir se supone que $\psi_i = \sum_j C_{ij}\phi_j$. Los orbitales atómicos seleccionados corresponden a los electrones de valencia de los átomos que forman la molécula y al escribir cada orbital molecular resulta útil considerar la simetría molecular, así como la posibilidad de escribir los orbitales atómicos de valencia como orbitales híbridos expresados como combinación lineal de orbitales atómicos *s*, *p* y *d*. El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos, mientras que a su vez los orbitales atómicos pueden construirse como una combinación lineal de funciones base.

Para una determinada disposición espacial de los núcleos (configuración molecular) se calcula la energía y los coeficientes C_{ij} correspondientes a cada orbital molecular, respectivamente, así como la energía total de la configuración molecular. Los valores de energía que se obtengan para cada configuración de los núcleos se emplean para construir la hipersuperficie de energía potencial, a partir de la cual se determinan a su vez las configuraciones moleculares más estables, que se identifican con los mínimos locales y el mínimo global de la energía.

A partir de este concepto se han desarrollado diferentes algoritmos de cálculo que involucran el uso de métodos de optimización y cuya aplicación solo es posible mediante el empleo de computadoras. La **química computacional** es aquella rama de la química cuántica que se basa en el desarrollo y empleo de software para determinar las estructuras moleculares y por definición es una

rama multi disciplinaria, en donde participan químicos, físicos, matemáticos e ingenieros informáticos. En este texto se describen los fundamentos de dos métodos fundamentales: el **método de Hartree - Fock basado en la combinación lineal de orbitales atómicos (HF-CLOA)** que constituye la base de otros y el método del **funcional de la densidad (DFT)**.

2.3.4 Método HF-CLOA

Debido a que el método de Hartree - Fock¹⁴ es *ab initio*, el costo de los cálculos se incrementa con el número de átomos y la complejidad de la molécula bajo estudio, lo cual limita las posibilidades prácticas de su aplicación.

Se parte de considerar los n_n átomos y electrones de valencia n_e que forman la molécula, seleccionando las funciones de onda que representan los orbitales atómicos ϕ_j correspondientes a cada electrón de valencia y expresando la función de onda ψ_i de los orbitales moleculares como una combinación de los orbitales atómicos ϕ_j :

$$\psi_i = \sum_{u=1}^{n_e} C_{u,i} \phi_u : i = 1, \dots, n_e \quad (2.40)$$

Para la selección de los orbitales atómicos pueden utilizarse las funciones angulares $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (Tabla 2.1) correspondientes a las funciones de onda hidrogenoides, mientras que para las funciones radiales R_n pueden usarse las hidrogenoides (Tabla 2.2), los orbitales de Slater (**OS**):

$$\text{OS} : R_n = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad (2.41)$$

u orbitales gaussianos (**OG**):

$$\text{OG} : R_n = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\xi r^2) \quad (2.42)$$

donde ξ involucra la carga del núcleo asociado al orbital atómico particular y toma en cuenta el efecto de apantallamiento de los electrones que se encuentran en los orbitales atómicos internos. Debido a que los orbitales moleculares deben formar una combinación orto normal, se debe cumplir con la condición:

$$S_{ij} = \langle \psi_i / \psi_j \rangle = \sum_u \sum_v C_{u,i}^* C_{v,j} S_{u,v} = \delta_{ij} \quad (2.43)$$

$$S_{u,v} = \int \phi_u \phi_v dv \quad (2.44)$$

donde $S_{u,v}$ representa la integral de solapamiento. Los coeficientes $C_{j,i}$ asociados a cada orbital molecular i se relacionan con la densidad de carga electrónica ρ_e , cuya integral espacial se relaciona con el número total de electrones:

¹⁴Las bases del método de Hartree - Fock se presentan con mayor detalle en el texto *Christopher J. Cramer. (2004). Essentials of Computational Chemistry. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England*

$$\int \rho_e dv = 2n_e = \sum_u \sum_v P_{u,v} S_{u,v} = \sum_u \sum_v P_{u,v} \int \phi_u \phi_v dv \quad (2.45)$$

$$P_{u,v} = 2 \sum_i C_{u,i}^* C_{v,i} \quad (2.46)$$

A través de la ecuación (2.45) la distribución de carga ρ_e puede asociarse con cada una de las funciones base que forman los orbitales moleculares. La magnitud $P_{u,v} S_{u,v}$ se identifica con la población de electrones en la región de solapamiento de los orbitales atómicos ϕ_u y ϕ_v , donde la condición $u = v$ define la distribución de carga neta en el orbital atómico ϕ_u . Nótese que *la indicación de las contribuciones al enlace químico está dada por aquellos elementos en los cuales $u \neq v$* . El conjunto de valores $P_{u,v}$ constituyen los elementos de la matriz de densidad.

La idea consiste en determinar la energía de la molécula mediante la solución de diferentes integrales que involucran a las combinaciones lineales de los orbitales atómicos. Para esto, el hamiltoniano electrónico se expresa como la suma de un término \mathbf{H}_1 que involucra la energía cinética y la energía de interacción electrostática entre los electrones y los núcleos y un término \mathbf{H}_2 que se encuentra relacionado con la correlación electrónica:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 \quad (2.47)$$

$$\mathbf{H}_1 = \sum_{p=1}^{n_e} \mathbf{H}_{c,p} : \mathbf{H}_{c,p} = -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_{j=1}^{n_n} Z_j \frac{1}{r_{j,p}} : \quad (2.48)$$

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{p < q}^{n_e} \frac{e^2}{r_{p,q}} \quad (2.49)$$

A partir de establecer los orbitales atómicos y la configuración espacial de los núcleos se determinan las siguientes integrales:

$$H_{u,v} = \int \phi_u \mathbf{H}_c \phi_v dv \quad (2.50)$$

de tal manera que para un orbital molecular i se obtiene:

$$H_{i,i} = \sum_u \sum_v C_{u,i}^* C_{v,i} H_{uv} \quad (2.51)$$

El hamiltoniano \mathbf{H}_2 asociado a la correlación electrónica se divide a su vez en dos términos, un término $J_{i,j}$ que toma en cuenta la repulsión electrostática entre los electrones y un término $K_{i,j}$ que describe la correlación de espín dada por el principio de exclusión de Pauli. Para calcular estas energías se define la integral:

$$S_{u,v,k,m} = \int \int \phi_u \phi_v \frac{1}{r_{p,q}} \phi_k \phi_m dv_p dv_q \quad (2.52)$$

El término de repulsión electrostática se identifica con la integral de Coulomb $J_{i,j}$:

$$J_{i,j} = \sum_{u,k,v,m} C_{u,i}^* C_{k,j}^* C_{v,i} C_{m,j} S_{u,v,k,m} \quad (2.53)$$

y el de correlación de espín se identifica con la integral de intercambio $K_{i,j}$:

$$K_{i,j} = \sum_{u,k,v,m} C_{u,i}^* C_{v,j}^* C_{k,i} C_{m,j} S_{u,k,v,m} \quad (2.54)$$

La energía electrónica total se calcula como:

$$E = \sum_{u,v} P_{u,v} H_{u,v} + \frac{1}{2} \sum_{u,v,k,m} P_{u,v} P_{k,m} \left(S_{u,v,k,m} - \frac{1}{2} S_{u,k,v,m} \right) \quad (2.55)$$

La energía y la función de onda de los orbitales moleculares, así como la energía total del sistema para una configuración determinada de los núcleos se determina a través del cálculo de los coeficientes $C_{u,i}$ que minimizan la energía total¹⁵. Debido a que las integrales que aparecen en las ecuaciones de la (2.50) a (2.54) involucran a estos coeficientes, es necesario implementar un método numérico de solución que se basa en:

1. Establecer una determinada configuración espacial de los átomos.
2. Suponer los valores de los coeficientes $C_{u,i} = (C_{u,i})_{Supuesto}$.
3. Calcular las integrales dadas por las ecuaciones (2.50) a (2.54).
4. A partir de estas integrales calcular los coeficientes $C_{u,i} = (C_{u,i})_{Calculado}$ que minimizan el valor de la energía.
5. Si la diferencia $\left((C_{u,i})_{Supuesto} - (C_{u,i})_{Calculado} \right)$ es menor que un valor establecido, entonces los orbitales moleculares son auto consistentes, y el valor de energía total calculado se considera correcto. Si la diferencia es mayor entonces $(C_{u,i})_{Supuesto} = (C_{u,i})_{Calculado}$ y regresar al paso 2.
6. Regresar al paso 1.

El comportamiento calculado de la energía con respecto a cada una de las configuraciones moleculares supuestas permite construir la superficie de energía potencial, cuya minimización permite obtener las configuraciones moleculares estables y los estados de transición molecular.

El algoritmo asociado a estos cálculos involucra el uso de matrices, siendo muy importante definir la matriz secular $[\Theta]$. Ésta es una matriz simétrica cuadrada de dimensión $N \times N$, donde N es el número total de orbitales atómicos

¹⁵Estos procedimientos se exponen en el texto *Attila Szabo, Neil S. Ostlund. (1996). Mod-ern quantum chemistry. Ed. Dover Publications, INC. USA*

que serán considerados, y donde cada fila i y columna i se relaciona con el orbital atómico i . Los elementos de la diagonal $\Theta_{i,i}$ definen las energías de los orbitales atómicos i , mientras que los elementos $\Theta_{i,j}$ fuera de la diagonal se relacionan con el solapamiento y la energía de enlace entre los orbitales atómicos i y j ($i \neq j$). Si cada uno de los elementos de la matriz se calculan a través de la relación:

$$\Theta_{uv} = H_{u,v} + \sum_{k,m} P_{k,m} \left(S_{u,v,k,m} - \frac{1}{2} S_{u,k,v,m} \right) \quad (2.56)$$

entonces los valores de energía ε_i y los orbitales moleculares ψ_i se obtienen a través de la solución del sistema lineal de ecuaciones algebraicas:

$$\sum_v (\Theta_{uv} - \varepsilon_i) C_{v,i} = 0 \quad (2.57)$$

La solución no trivial del sistema lineal (2.57) se obtiene cuando se cumple la condición:

$$\det([\Theta] - [\mathbf{E}]) = 0 \quad (2.58)$$

siendo $[\mathbf{E}]$ una matriz diagonal cuyos elementos son los valores de energía ε_i de los orbitales moleculares ψ_i . Tomando en cuenta esta condición, los valores propios de la matriz $[\Theta]$ se identifican con los valores de energía ε_i , mientras que los vectores propios $[\mathbf{v}_i]$ correspondientes a cada valor propio ε_i determinan el orbital molecular ψ_i a través de la relación:

$$\psi_i = [\phi]^T [\mathbf{v}_i] \quad (2.59)$$

siendo $[\phi]^T$ el transpuesto del vector $[\phi]$ cuyos componentes son los orbitales moleculares.

Los orbitales moleculares obtenidos se clasifican de acuerdo con sus valores de energía calculados tomando como referencia la suma de las energías de todos los orbitales atómicos considerados de forma independiente. De acuerdo con esta consideración, los orbitales moleculares pueden ser:

- **Orbitales enlazantes:** Son aquellos donde el valor de energía es menor que cero. Mientras el orbital tenga menor energía es más enlazante. Favorecen la estabilidad de la molécula.
- **Orbitales no enlazantes:** Son aquellos donde el nivel de energía es igual a cero. No ejercen ninguna contribución a la formación de la molécula.
- **Orbitales anti enlazantes:** Son aquellos donde el valor de la energía es mayor que cero. Mientras que el orbital tenga mayor energía es más anti enlazante. Debilitan la estabilidad de la molécula.

El llenado de los orbitales moleculares con los electrones de valencia se realiza de acuerdo con las siguientes reglas:

- *Por orden creciente del nivel de energía:* De acuerdo con esta regla, se llenan antes los orbitales enlazantes que los anti enlazantes, siguiendo entre estos un orden creciente de energía, ya que el estado más estable es aquel al cual le corresponde la menor energía.
- *Tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli:* Cuando se forman los orbitales moleculares estos podrán albergar como máximo dos electrones, teniendo estos espines distintos.
- *Aplicando la regla de máxima multiplicidad de Hund:* Los orbitales moleculares degenerados (con el mismo nivel de energía) tienden a repartir los electrones desapareándolos al máximo (espines paralelos). Esto sucede para conseguir orbitales semi llenos que son más estables que una subcapa llena y otra vacía debido a las intensas fuerzas repulsivas entre los electrones. Gracias a esto se pueden explicar propiedades de ciertas moléculas como el paramagnetismo del oxígeno molecular (el orbital más externo de la molécula tiene electrones desapareados que interactúan con un campo magnético).

Una vez que los electrones de valencia se distribuyen entre los orbitales moleculares asociados a la molécula en cuestión es importante distinguir dos tipos de orbitales: Los orbitales moleculares **HOMO** que representan los orbitales moleculares ocupados que presentan la mayor energía y los orbitales moleculares **LUMO** que se corresponden con los orbitales moleculares no ocupados que tienen la menor energía. Si la molécula es irradiada con luz de una longitud de onda apropiada se produce el paso de un electrón desde un orbital HOMO a un orbital LUMO, dando lugar a un estado excitado. La diferencia de energía entre los orbitales LUMO y HOMO se conoce como **energía de la banda prohibida**.

La energía total de la molécula ΔE se determina mediante la sumatoria del producto del número de electrones $n_{e,j}$ (como máximo, 2) en cada orbital molecular y la energía del orbital ε_j en cuestión:

$$\Delta E = \sum_{j=1}^N n_{e,j} \varepsilon_j - \sum_{i=1}^M n_{e,i} \varepsilon_i$$

$$n_{e,k} \leq 2 \tag{2.60}$$

donde $i = 1, \dots, M$ se refiere a los orbitales atómicos y $j = 1, \dots, N$ a los orbitales moleculares. La molécula presentará una configuración estable si el valor de energía calculado ΔE es menor que cero, donde la configuración más estable será la de menor energía.

Los orbitales moleculares se clasifican de acuerdo a los tipos y geometrías de los orbitales atómicos que se emplean como funciones base, tal y como se muestra en la Figura 2.6. Atendiendo a este criterio los orbitales moleculares se clasifican como:

- *Orbitales σ enlazantes y σ^* anti enlazantes:* combinación de orbitales atómicos s con orbitales atómicos s o p , así como por la combinación de orbitales p paralelos entre sí y al eje del enlace, respectivamente. Son enlaces simples con bajo grado de deslocalización de los electrones y presentan geometría cilíndrica alrededor del eje de enlace.
- *Orbitales π enlazantes y π^* anti enlazantes:* Se obtienen a partir de una combinación de orbitales p perpendiculares al eje del enlace. Los electrones presentan un elevado grado de deslocalización, distribuyéndose en forma de nubes por encima y por debajo del plano de enlace.
- *Orbitales n :* Estos orbitales son ocupados por electrones desapareados que no participan en los enlaces que se establecen en los átomos. Son característicos de moléculas con heteroátomos tales como el nitrógeno o el oxígeno.

Como se presenta con mayor detalle en el Capítulo 3, los orbitales enlazantes se forman cuando existe un solapamiento entre los orbitales atómicos de tal manera que la densidad de electrones es mayor entre los átomos, mientras que los anti enlazantes se originan en un solapamiento que causa que exista baja densidad electrónica entre los átomos, por lo que las fuerzas repulsivas entre los núcleos tienden a debilitar a la molécula.

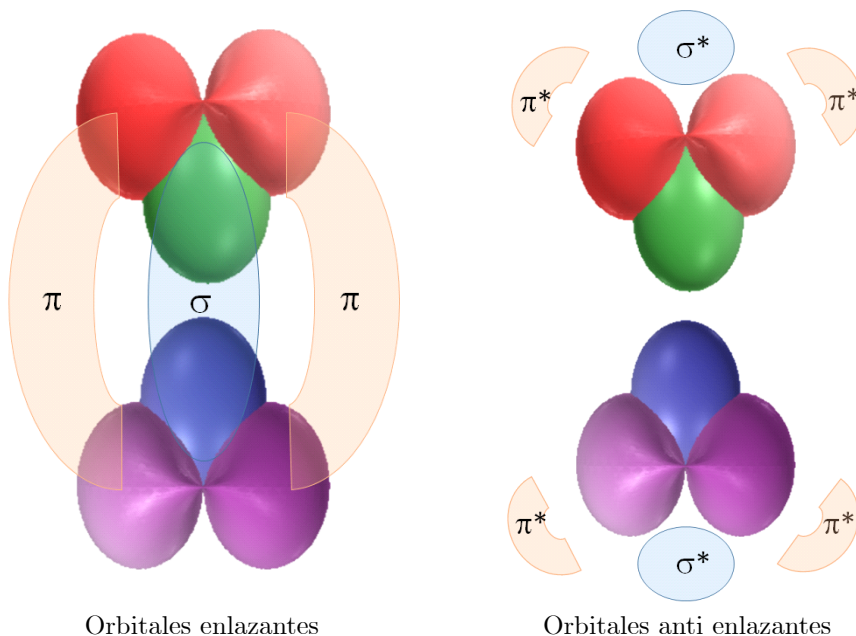


Figura 2.6. Orbitales moleculares σ y π a partir de orbitales p .

2.4 Teoría del funcional de la densidad (método DFT)

La teoría **DFT** es un método alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, basado en expresar la energía del sistema como una función de la densidad electrónica ρ_e , siendo el objetivo encontrar *la ecuación que describe la densidad electrónica ρ_e que minimiza la energía del sistema*. Nótese la diferencia con respecto a los métodos de optimización que se emplean usualmente, los cuales se desarrollan para determinar el valor de las variables que minimizan o maximizan la función objetivo. En este método la función objetivo es la energía de la molécula y el procedimiento se basa en la búsqueda de una función en lugar del valor de los parámetros óptimos. En la actualidad este método es uno de los más utilizados para la determinación de la estructura electrónica en las moléculas¹⁶, así como en el estudio de las propiedades de la materia condensada¹⁷. Sin embargo, al igual que en el método HF-CLOA, su aplicación práctica está limitada por el costo de los cálculos computacionales, que se incrementa exponencialmente con la complejidad de la molécula.

Mientras que el método de Hartree-Fock (HF-CLOA) y los métodos derivados de éste se basan en obtener la función de onda multi electrónica que constituye la solución de la ES, el método **DFT** reformula el problema de tal manera que, en lugar de obtener la función de ondas, lo que se desea obtener es una ecuación que representa la distribución electrónica espacial y que se conoce como el **funcional de la densidad electrónica** ρ_e , la cual involucra como variables independientes a las tres coordenadas espaciales. Esto, hasta cierto punto, permite simplificar la solución matemática del problema, ya que la función de onda se expresa directamente como una función de las tres coordenadas espaciales y el número total de electrones. Sin embargo, la desventaja fundamental de este método es que, salvo en los sistemas más simples, no se conoce con exactitud la ecuación que relaciona la energía total del sistema con el funcional de la densidad, por lo que normalmente se emplean relaciones aproximadas cuya validez se comprueba a través de la correspondencia entre los resultados teóricos y los experimentales. Precisamente la obtención de esta función constituye el reto fundamental que plantea este método.

Las primeras nociones relacionadas con este método fueron establecidas por Thomas, Fermi y Dirac, y más tarde Hohenberg y Kohn lograron establecer correctamente las bases de este formalismo demostrando que la energía de un sistema molecular es una función de la densidad electrónica, que en el estado base asume una forma que minimiza la energía total. A partir de esta idea, Kohn y Sham desarrollaron un formalismo que ha sido aplicado en la modelación de la materia condensada (sólidos), y que se ha ido perfeccionando para incluir a los sistemas moleculares.

¹⁶ Los métodos para determinar las estructuras electrónicas en sólidos se explican en el texto Jorge Kohanoff. (2010). *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Ed. Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511755613

¹⁷ Las propiedades del estado sólido se describen en el libro Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. (1976) *Solid State Physics*. Ed. Harcourt College Publishers. USA

2.4.1 Método DFT de Thomas-Fermi

Thomas-Fermi establecieron la suposición de que *el sistema electrónico real puede describirse considerando que éste puede representarse como un gas homogéneo de electrones cuya energía es equivalente a la energía del sistema real*.¹⁸

La energía total E se determina integrando espacialmente una expresión que representa el comportamiento de la densidad de energía $\varepsilon(\rho_e)$ como una función de la densidad electrónica ρ_e , la cual se relaciona con la probabilidad de encontrar a los electrones en una región del espacio y que por tanto depende de la función de onda total. En este caso se escribe:

$$\begin{aligned} E &= \int \varepsilon(\rho_e) \rho_e dr \\ \rho_e &= f(r) \end{aligned} \quad (2.61)$$

donde r representa a las coordenadas espaciales. Para un gas de electrones la densidad $\rho_e(r)$ se relaciona con la energía de Fermi ε_f :

$$\rho_e = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_f)^{\frac{3}{2}} \quad (2.62)$$

siendo m_e la masa del electrón. La relación entre la densidad de energía cinética t_c y la energía de Fermi es:

$$t_c = \frac{3\rho_e \varepsilon_f}{5} \quad (2.63)$$

Combinando apropiadamente las ecuaciones (2.62) y (2.63) se obtiene la densidad de energía cinética como una función de la densidad electrónica:

$$\begin{aligned} t_c(\rho_e) &= C_K \rho_e^{\frac{5}{3}} \\ C_K &= \frac{3}{10} 3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \frac{\hbar^2}{m} \approx 2.871 \text{ Hartree} \end{aligned} \quad (2.64)$$

de tal forma que la energía cinética se determina como:

$$T_c(\rho_e) = 2.871 \int \rho_e^{\frac{5}{3}} dr \quad (2.65)$$

Para la energía asociada a la correlación de intercambio (interacción de espín) se establece:

$$E_I = 0.739 \int \rho_e^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.66)$$

¹⁸Los fundamentos básicos de la teoría del funcional de la densidad se exponen con mayor detalle en el texto *Robert G. Parr, Weitao Yang. (1989). Density functional theory of atoms and molecules. Ed. Oxford University Press. USA*

y para la energía de correlación electrónica (interacción de Coulomb):

$$E_C = -0.056 \int \frac{\rho_e^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho_e^{\frac{1}{3}}} dr \quad (2.67)$$

de tal manera que la energía total se expresa como:

$$E(\rho_e) = \int \left(2.871\rho_e^{\frac{5}{3}} - \frac{0.056\rho_e^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho_e^{\frac{1}{3}}} - 0.739\rho_e^{\frac{4}{3}} + \rho_e V \right) dr + \iint \frac{\rho_e(r_1)\rho_e(r_2)}{2|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.68)$$

donde V representa el potencial externo a los electrones, que en el caso de las moléculas toma en cuenta el efecto de los núcleos y su disposición espacial (topología de la molécula). La idea es encontrar cual es la función de densidad electrónica $\rho_e = f(r)$ que minimiza la energía total del sistema definida por la ecuación (2.68)¹⁹.

2.4.2 Método DFT de Kohn y Sham (KS)

Kohn y Sham expresaron el término de interacción electrónica como la suma de tres términos: i) la energía clásica electrostática que se relaciona con la repulsión electrónica, ii) la correlación de intercambio o correlación de espín que se expresa el principio de exclusión de Pauli y iii) un término que representa el efecto de los núcleos sobre el comportamiento de los electrones. La energía total del sistema se escribe como la suma de las energías de interacción electrónica y la energía cinética de los electrones. El principal problema que se presenta es que *no se conoce con exactitud como se comporta la energía cinética con respecto a la densidad electrónica*, que en este formalismo se resuelve mediante la aplicación de un método de aproximación auto consistente.

Se parte de considerar un sistema de electrones no interactuantes, donde cada electrón i se asocia a una función de onda j definida como $\psi_{i,j}$. La función de onda anti simétrica Ψ del sistema se identifica con el determinante de la matriz $[\Theta]$ cuyos elementos están formados por las funciones de onda $\psi_{i,j}$ (determinante de Slater):

$$\Psi = \det [\Theta]$$

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} 1,1 & \cdot & \cdot & 1,N \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ N,1 & \cdot & \cdot & N,N \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

¹⁹La aplicación del método basado en el funcional de la densidad para describir las propiedades de la materia condensada se presenta en el texto *Wolfram Koch, Max C. Holthausen. (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. Germany*

y la densidad electrónica se determina como:

$$\begin{aligned}\rho_e &= \sum_{j=1}^N n_{e,j} \psi_j \psi_j^* \\ n_{e,j} &\leq 2\end{aligned}\quad (2.70)$$

donde $n_{e,j}$ es el número de electrones que existe en cada orbital. La energía cinética de este sistema no interactuante se calcula mediante la solución de la integral:

$$T_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N n_{e,j} \langle \psi_j | \nabla^2 | \psi_j \rangle \quad (2.71)$$

donde el valor de energía cinética T_c dado por la ecuación (2.71) es equivalente, pero no exactamente igual, a la energía cinética del sistema real, aunque la densidad electrónica de ambos sistemas, el supuesto y el real, es la misma.

El sistema de referencia no interactuante se describe a través del Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{N_i} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_R \right) \quad (2.72)$$

donde V_R se identifica con un potencial de referencia. Debido a que no se considera la interacción entre los electrones, para cada uno de los orbitales se define el hamiltoniano:

$$\mathbf{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_R \quad (2.73)$$

y la ES correspondiente que es necesario resolver es:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{KS} \psi_j &= \varepsilon_j \psi_j \\ j &= 1, \dots, N\end{aligned}\quad (2.74)$$

donde N es el número total de orbitales moleculares. El potencial de referencia V_R se escribe como una función de la densidad electrónica ρ_e y de las coordenadas espaciales, estableciéndose la suposición de que esta relación está dada por:

$$V_R(r) = V + \int \frac{\rho_e}{|r_1 - r_2|} dr_2 + \mu_{XC} \quad (2.75)$$

En la ecuación (2.75) el término V representa la interacción electrostática entre el núcleo y cada uno de los electrones, mientras que el parámetro μ_{XC} se relaciona con la derivada de la función que expresa la relación entre la energía de intercambio y correlación E_{XC} y la densidad electrónica ρ_e :

$$\mu_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(\rho_e(r))}{\delta \rho_e(r)} \quad (2.76)$$

donde el operador δ es análogo al operador ∂ en las derivadas parciales e indica que se trata de la derivada de una función E_{XC} , con respecto a otra función $\rho_e(r)$. Precisamente uno de los objetivos de investigación relacionados con este método consiste en obtener expresiones adecuadas que permitan estimar el valor de energía de intercambio y correlación como una función de la densidad electrónica para poder calcular esta derivada.

En este sentido, una de las ecuaciones propuestas es²⁰:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{[\rho(r_1)][\rho(r_2)]}{|r_1 - r_2|} (g(r_1, r_2) - 1) dr_1 dr_2 \quad (2.77)$$

donde en un gas homogéneo no interactuante:

$$g(r_1, r_2) = 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{J(m)}{m} \right) \quad (2.78)$$

$$J(m) = \frac{\sin(m) - m \cos(m)}{m^2} \\ m = (3\pi^2 [\rho(r_1)])^{\frac{1}{3}} \quad (2.79)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales dado por (2.74) se resuelve de forma auto consistente, ya que para su solución es necesario conocer el potencial $V_R(r)$ que es una función de la densidad electrónica ρ_e (ec. (2.75)), la cual depende de los orbitales ψ_j (ec. (2.70)) que constituyen la solución de (2.74).

La solución auto consistente se obtiene a partir de un conjunto de orbitales iniciales que permitan determinar el potencial $V_R(r)$ y resolver las ecuaciones (2.74) obteniéndose nuevos orbitales, los cuales se comparan con los supuestos. Si existen diferencias entre los orbitales supuestos y los calculados, entonces los calculados se asumen como supuestos y se repite todo el procedimiento, hasta que las diferencias entre los orbitales supuestos y los calculados sean menores que el valor máximo establecido.

2.5 Resumen

Los métodos ab initio se basan en describir los orbitales atómicos y moleculares a través de la solución de una ecuación de Schrödinger (ES) donde, de acuerdo a la aproximación de Born - Oppenheimer, la energía cinética de los núcleos es despreciada y las posiciones espaciales de los núcleos atómicos en el caso de las moléculas constituyen parámetros fijos en el sistema.

²⁰Los detalles relativos a la obtención de estas ecuaciones se exponen en el texto *Jorge Kohanoff. (2010). Electronic structure calculations for solids and molecules. Ed. Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511755613*

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse de forma analítica exacta en el caso de los átomos hidrogenoides. En aquellos sistemas en los cuales existe más de un electrón (átomos multi electrónicos y moléculas) se establecen inter-acciones entre los electrones que hacen imposible aplicar el método de separación de variables para expresar la ES como un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que sean independientes entre sí, por lo que es necesario desarrollar métodos aproximados de solución. Estas interacciones tienen como origen la re-pulsión electrostática entre los electrones y la correlación de espín, relacionada con el principio de exclusión de Pauli.

En los átomos multi electrónicos se aplica el principio del método variacional, a partir del cual se establece que la solución de la ES es aquella función de onda que minimiza el valor de la energía, donde se toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli expresando la función de onda a través del determinante de Slater. Este determinante se obtiene a partir de una matriz cuyos elementos son funciones base que representan los espín-orbitales expresados como función de los parámetros óptimos que minimizan la energía. A partir de estas consideraciones Hartree y Fock desarrollaron un método que permite escribir la función de onda como el producto de los orbitales atómicos y la ecuación de Schrödinger como un sistema de ecuaciones diferenciales parciales independientes con base en el operador de Fock, equivalente al hamiltoniano en la ES, pero que se diferencia de este último en que el operador de energía potencial que involucra la interacción electrónica se calcula previamente a partir de un conjunto de orbitales atómicos supuestos. Los orbitales atómicos que se obtienen como solución se comparan con los supuestos, estableciéndose un método de solución recursivo donde los orbitales supuestos se asumen igual a los calculados cuando existen diferencias entre estos. La solución del sistema se obtiene cuando la diferencia entre los orbitales atómicos supuestos y los calculados es prácticamente despreciable, y en este caso se plantea que los orbitales atómicos obtenidos son auto consistentes.

El método de Hartree-Fock también se emplea para determinar la función de onda de las moléculas, para lo cual se establecen las siguientes consideraciones: i) los electrones no pertenecen a ningún átomo en particular, sino que se comparten por todos los átomos, y su distribución espacial se describe a través de los orbitales moleculares; ii) para facilitar los cálculos y la interpretación de los resultados los orbitales moleculares se escriben como una combinación lineal de los orbitales atómicos de los electrones de valencia correspondientes a cada uno de los átomos y iii) al escribir los orbitales moleculares como combinación lineal de los orbitales atómicos se toma en cuenta la simetría molecular, así como la posibilidad de escribir los orbitales atómicos de valencia como orbitales híbridos expresados como combinación lineal de orbitales atómicos s , p y d . La energía y los coeficientes correspondientes a cada orbital molecular se determinan a partir de los valores propios y vectores propios, respectivamente, de una matriz secular cuyos elementos en la diagonal representan las energías de los orbitales atómicos de valencia, mientras que fuera de la diagonal están los elementos correspondientes a las integrales de correlación e intercambio asociados a la formación de los enlaces entre los átomos. Al igual que en el caso de los átomos multi

electrónicos, las integrales que aparecen en la matriz secular se calculan a partir de orbitales moleculares supuestos, implementándose un algoritmo recursivo en el cual los orbitales supuestos se hacen igual a los calculados hasta que se obtenga que no existen diferencias significativas entre ambos, de tal manera que los orbitales moleculares sean auto consistentes. Los orbitales moleculares se clasifican como σ o π de acuerdo los orbitales atómicos que lo forman de forma semejante a como se hace en la teoría de los enlaces de valencia, y se clasifican además de acuerdo con el valor de su energía, tomando como referencia la suma de la energía de los orbitales atómicos independientes. Así los orbitales moleculares con energías negativas son enlazantes y contribuyen a la estabilidad de la configuración molecular correspondiente, los orbitales anti enlazantes tienen una energía positiva y debilitan la estabilidad molecular, mientras que los orbitales no enlazantes tienen una energía igual a cero y no contribuyen a la formación de la molécula.

El método del funcional de la densidad es un método alternativo para resolver la ecuación de Schrödinger en sistemas multi electrónicos, y aunque originalmente se desarrolló para describir el comportamiento de los electrones en el estado sólido, se aplica también para el caso de las moléculas. Este método reformula el problema de tal manera que, en lugar determinar la función de ondas, lo que se busca es encontrar el funcional de la densidad que describe el comportamiento de la densidad electrónica en la molécula. Esta consideración simplifica el problema en el sentido de que la función de onda queda expresada directamente como una función de las coordenadas espaciales, pero tiene como desventaja de que no se conoce con exactitud de qué forma la energía del sistema depende del funcional de la densidad, donde los diferentes métodos que se han propuesto parten precisamente de suponer esta relación. Así, el método de Thomas - Fermi considera que el sistema puede visualizarse como un gas de electrones libres no interactuantes cuya energía es igual a la energía del sistema real, mientras que Kohn y Sham expresan calculan el funcional de la densidad a partir de orbitales moleculares que se obtienen mediante un método auto consistente en el cual el potencial de interacción entre los electrones depende depende a su funcional de la densidad.

Si bien en principio los métodos *ab initio* pueden ser aplicados a cualquier molécula, en la práctica su aplicación se encuentra limitada a moléculas relativamente simples, debido a que el costo computacional se incrementa significativamente con el número de átomos que forman la molécula.

2.6 Preguntas y Ejercicios

- 2.1 ¿Por qué es necesario aplicar métodos numéricos aproximados para obtener la función de onda en sistemas multi electrónicos?
- 2.2 ¿Qué consideraciones generales se establecen cuando se aplica el método de Hartree - Fock a moléculas?
- 2.3 Explique el significado de los enlaces σ que se forman de acuerdo a la teoría de los enlaces de valencia desde el punto de vista de la teoría de los orbitales moleculares.

- 2.4 ¿Cuántos electrones como máximo pueden ocupar un orbital molecular y por qué?
- 2.5 Explique las ventajas y desventajas del método del funcional de la densidad.
- 2.6 Escriba la función de onda del átomo de helio considerando un conjunto de funciones base espín - orbital.
- 2.7 Escriba la función de onda de los orbitales moleculares que se forman mediante el solapamiento de dos orbitales atómicos $\phi_{i,s}$ tipo s .
- 2.8 Determine el comportamiento de la densidad de energía total de acuerdo con el método de Thomas - Fermi si se supone que la densidad electrónica se describe a través de la relación $\rho_e = \exp(-Kr^2)$.

3 Métodos semi empíricos y mecánica molecular

Como se explicó en el Capítulo 2, los métodos de Hartree - Fock y del funcional de la densidad, así como los formalismos derivados de estos, se denominan métodos *ab initio*, ya que para la estimación de la configuración y energía molecular se resuelve un conjunto de integrales que involucran solamente a constantes universales, sin que sea necesario involucrar parámetros empíricos. Sin embargo, la determinación de estas integrales y la obtención de soluciones auto consistentes involucran necesariamente el empleo de algoritmos numéricos que se programan en computadoras, donde el costo computacional se incrementa significativamente a medida que aumenta el número de átomos. Esta situación se vuelve aún más problemática cuando se trata de moléculas orgánicas con un significativo número de átomos de carbono, la presencia de enlaces dobles y triples y que involucran estructuras lineales, ramificadas, cíclicas y diferentes grupos funcionales, tal y como se ilustra en la Figura 3.1.

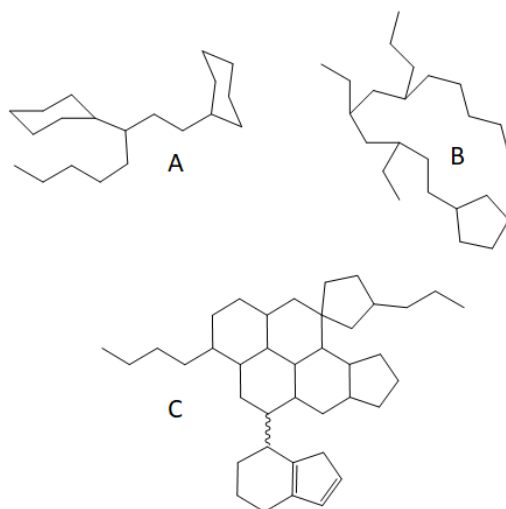


Figura 3.1. Fórmulas estructurales de 3 hidrocarburos diferentes, A, B y C.

Para el caso de moléculas formadas por muchos átomos y que exhiben una estructura relativamente compleja no es posible el empleo de métodos *ab initio*, siendo necesario el empleo de métodos aproximados que pueden dividirse en dos grandes grupos:

- Los métodos semi empíricos, que se basan en sustituir las integrales por parámetros que se determinan experimentalmente mediante el empleo de técnicas espectroscópicas.
- La mecánica molecular, que se basa en determinar la hiper superficie de energía potencial en base a una función denominada campo de fuerzas, que se calcula a partir de la configuración espacial de los núcleos haciendo uso de las ecuaciones de la física clásica y el empleo de parámetros determinados experimentalmente.

En este capítulo serán abordados los métodos semi empíricos y su aplicación para describir la formación de diferentes tipos de enlaces en moléculas diatómicas, la deslocalización de electrones en polienos y la distribución electrónica en estructuras sólidas cristalinas (orbitales cristalinos), así como los métodos de modelación molecular que se emplean para biomoléculas.

3.1 Moléculas diatómicas con enlace σ

En esta molécula se supone que en cada orbital atómico de valencia de tipo s de cada átomo, respectivamente, existe un solo electrón. La matriz secular $[\Theta]$ correspondiente se escribe de la forma:²¹

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_{1,2} \\ \beta_{1,2} & \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

donde $\alpha_1 < \alpha_2 < 0$ representa la energía de los orbitales de los átomos 1 y 2, respectivamente, mientras que $\beta_{1,2} < 0$ es la energía de enlace entre estos orbitales, la cual involucra la energía de solapamiento de los orbitales atómicos.

El vector asociado a los orbitales atómicos se escribe como:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Si se define la matriz asociada a los coeficientes:

$$[\mathbf{C}] = \begin{bmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} \\ C_{2,1} & C_{2,2} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

entonces el vector de los orbitales moleculares:

$$[\psi] = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

se obtiene como:

$$[\psi] = [\mathbf{C}] [\phi] \quad (3.5)$$

²¹El método basado en la combinación de la teoría de los enlaces de valencia y la teoría de los orbitales moleculares para obtener las estructuras moleculares se describe en el libro Valerio Magnasco. (2010). *Models for Bonding in Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK

Cada una de las filas de la matriz $[\mathbf{C}]$ representa el transpuesto del vector propio $[\mathbf{v}_i]$ de la matriz $[\mathbf{\Theta}]$, mientras que las energías de los orbitales moleculares se organizan formando el vector $[\varepsilon]$:

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

A partir de la matriz (6.1) se obtiene:

$$[\mathbf{C}] = \begin{bmatrix} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \sqrt{\Delta})}{2\beta_{1,2}} & 1 \\ \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 + \sqrt{\Delta})}{2\beta_{1,2}} & 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

de tal forma que los orbitales moleculares y sus correspondientes energías son:

$$[\psi] = [\mathbf{C}] [\phi] = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \sqrt{\Delta})}{\beta_{1,2}} \phi_1 + \phi_2 \\ \frac{1}{2} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 + \sqrt{\Delta})}{\beta_{1,2}} \phi_1 + \phi_2 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2 - \sqrt{\Delta}) \\ \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2 + \sqrt{\Delta}) \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

donde:

$$\Delta = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta_{1,2}^2 > 0 \quad (3.10)$$

Se puede demostrar que:

$$\varepsilon_1 < 0 : \varepsilon_2 > 0 \quad (3.11)$$

por lo tanto, el orbital molecular ψ_1 es σ enlazante, mientras que el orbital molecular ψ_2 es σ^* anti enlazante. Los dos electrones se colocan en el orbital enlazante, de tal manera que la diferencia de energía asociada a la formación de la molécula está dada por:

$$\Delta E = 2 \times \varepsilon_1 - (\alpha_1 + \alpha_2) = -\sqrt{\Delta} < 0 \quad (3.12)$$

Esto significa que la estructura molecular formada constituye un sistema más estable que el formado por dos átomos por separado.

Si uno de los electrones pasa al orbital σ^* entonces:

$$\Delta E = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - (\alpha_1 + \alpha_2) = 0 \quad (3.13)$$

lo que corresponde a un estado excitado, mientras que si ambos electrones pasan al orbital σ^*

$$\Delta E = 2\varepsilon_2 - (\alpha_1 + \alpha_2) = \sqrt{\Delta} > 0 \quad (3.14)$$

se indica la ruptura del enlace.

3.2 Moléculas del tipo A_2 con formación de doble enlace

El enlace doble en una molécula diatómica formada por dos átomos A se produce cuando la capa de valencia del átomo presenta la distribución electrónica:

$$A : \left[\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ s \end{array} \right] \left[\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ p_x, p_y, p_z \end{array} \right]$$

tal y como ocurre en el átomo de oxígeno. De acuerdo con la teoría de los enlaces de valencia, en el átomo A se produce la hibridación del orbital s con los dos orbitales p semi llenos, para formar 3 orbitales sp_2 , de tal manera que los electrones de valencia se distribuyen de la siguiente forma:

$$A^1 : \left[\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ & l=sp_2 & \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \uparrow \\ p \end{array} \right]$$

$$A^2 : \left[\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \downarrow \\ & l=sp_2 & \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \downarrow \\ p \end{array} \right]$$

donde el supra índice permite distinguir entre los dos átomos de tipo A que forman la molécula A_2 .

De acuerdo con la teoría de los enlaces de valencia se forma un enlace σ , resultado del solapamiento de los orbitales sp_2 semi llenos, y un enlace π que se genera por el solapamiento de los orbitales p . Para obtener los orbitales moleculares se consideran cuatro orbitales atómicos $\phi_{i,j}$ (i es el tipo de orbital en el átomo j) de energía $\alpha_{i,j}$, de tal manera que:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_{l,1} \\ \phi_{l,2} \\ \phi_{p,1} \\ \phi_{p,2} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

La matriz $[\Theta]$ se escribe entonces de la forma:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_{l,1} & \beta_\sigma & 0 & 0 \\ \beta_\sigma & \alpha_{l,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p,1} & \beta_\pi \\ 0 & 0 & \beta_\pi & \alpha_{p,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_l & \beta_\sigma & 0 & 0 \\ \beta_\sigma & \alpha_l & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_p & \beta_\pi \\ 0 & 0 & \beta_\pi & \alpha_p \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

donde $\alpha_{l,1} = \alpha_{l,2} = \alpha_l < 0$ es la energía del orbital híbrido sp_2 , $\alpha_{p,1} = \alpha_{p,2} = \alpha_p < 0$ es la energía del orbital atómico p , $\beta_\sigma < 0$ se relaciona con la integral de solapamiento de los orbitales híbridos y $\beta_\pi < 0$ con la integral de solapamiento de los orbitales p . A partir de los vectores propios y valores propios de la matriz (3.16) se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \psi_\pi = \phi_{p,1} + \phi_{p,2} \\ \psi_\sigma = \phi_{l,1} + \phi_{l,2} \\ \pi^* = \phi_{p,2} - \phi_{p,1} \\ \sigma^* = \phi_{l,2} - \phi_{l,1} \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} \varepsilon_\pi = \beta_\pi + \alpha_p \\ \varepsilon_\sigma = \alpha_l + \beta_\sigma \\ \varepsilon_{\pi^*} = \alpha_p - \beta_\pi \\ \varepsilon_{\sigma^*} = \alpha_l - \beta_\sigma \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Tomando en consideración que:

$$\alpha_l < \alpha_p < \beta_\sigma < \beta_\pi \quad (3.18)$$

Los orbitales moleculares se organizan de menor a mayor energía, contándose con 4 electrones de valencia que se distribuyen de acuerdo a las reglas de ocupación, de tal forma que la configuración electrónica más estable es aquella en la que los electrones se colocan por pares de espines opuestos en los orbitales enlazantes σ y π :

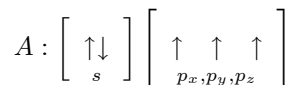


El cambio de energía asociado a la formación de la configuración electrónica más estable se determina como:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\varepsilon_\sigma + 2\varepsilon_\pi - (2\alpha_l + 2\alpha_p) \\ &= 2(\alpha_l + \beta_\sigma) + 2(\beta_\pi + \alpha_p) - (2\alpha_l + 2\alpha_p) \\ &= 2(\beta_\pi + \beta_\sigma) < 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

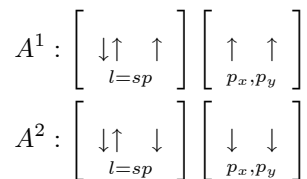
3.3 Formación de moléculas de tipo A_2 con triple enlace

El enlace triple en una molécula del tipo A_2 se produce cuando la capa de valencia del átomo A presenta la distribución electrónica:



existiendo tres electrones desapareados, como por ejemplo en el átomo de nitrógeno. El triple enlace está formado por un enlace σ paralelo al eje del enlace y dos enlaces π perpendiculares entre sí y al plano del enlace, respectivamente.

De acuerdo a la teoría del enlace de valencia este tipo de enlace se describe a través de una hibridación sp de tal manera que los electrones se distribuyen de la siguiente forma:



Los dos orbitales sp se combinan para formar un enlace σ , mientras que los orbitales p_x y p_y se enlazan para formar dos enlaces π_x y π_y perpendiculares entre sí.

Los orbitales atómicos considerados se representan a través del vector:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_{l,1} \\ \phi_{l,2} \\ \phi_{p_x,1} \\ \phi_{p_x,2} \\ \phi_{p_y,1} \\ \phi_{p_y,2} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

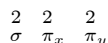
La matriz secular $[\Theta]$ se escribe entonces:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_s & \beta_\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_\sigma & \alpha_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p_x} & \beta_{\pi_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{\pi_x} & \alpha_{p_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{p_y} & \beta_{\pi_y} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{\pi_y} & \alpha_{p_y} \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

A partir de los vectores propios y valores propios de $[\Theta]$ se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \pi_x^* = \phi_{p_x,2} - \phi_{p_x,1} \\ \pi_y^* = \phi_{p_y,2} - \phi_{p_y,1} \\ \psi_\sigma = \phi_{l,1} + \phi_{l,2} \\ \psi_{\pi_x} = \phi_{p_x,1} + \phi_{p_x,2} \\ \psi_{\pi_y} = \phi_{p_y,1} + \phi_{p_y,2} \\ \sigma^* = \phi_{l,2} - \phi_{l,1} \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} \varepsilon_{\pi_x^*} = \alpha_{p_x} - \beta_{p_x} \\ \varepsilon_{\pi_y^*} = \alpha_{p_y} - \beta_{p_y} \\ \varepsilon_\sigma = \alpha_s + \beta_\sigma \\ \varepsilon_{\pi_x} = \beta_{p_x} + \alpha_{p_x} \\ \varepsilon_{\pi_y} = \beta_{p_y} + \alpha_{p_y} \\ \varepsilon_{\sigma^*} = \alpha_s - \beta_\sigma \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

La distribución electrónica correspondiente al estado más estable es:



donde la variación de energía se calcula a través de la relación:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\varepsilon_\sigma + 2\varepsilon_{\pi_x} + 2\varepsilon_{\pi_y} - (2\alpha_s + 2\alpha_{p_x} + 2\alpha_{p_y}) \\ &= 2(\beta_\sigma + \beta_{p_x} + \beta_{p_y}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

3.4 Enlaces deslocalizados en polienos y método de Hückel

Si bien es cierto que la combinación entre la teoría de valencia y los orbitales moleculares permite una mejor visualización y comprensión de la distribución electrónica, es importante recalcar que, dada la naturaleza de los fenómenos cuánticos, *los electrones en sí mismos se encuentran deslocalizados, siendo el grado de deslocalización mayor en el caso de los enlaces π* . En química orgánica esta deslocalización se presenta explícitamente en las estructuras de los hidrocarburos insaturados, tales como los polienos y los aromáticos, a través de la

resonancia entre diferentes estados, como se muestra en la Figura 3.2 para el caso del benceno.²² Al aplicar el formalismo de la mecánica cuántica este fenómeno se describe través del método de Hückel.

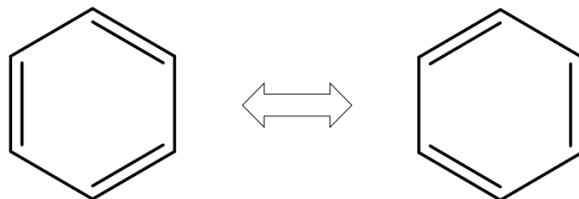


Figura 3.2. Representación de dos de los estados de resonancia del benceno.

El método de Hückel, propuesto en 1930, es el método más simple basado en los orbitales moleculares, y su aplicación es válida para hidrocarburos planos con enlaces π conjugados. Tiene como limitación que solo permite explicar aquellas propiedades que se relacionan con la deslocalización de los electrones en los enlaces π .

Los elementos de la matriz secular de Hückel [Θ] se establecen de acuerdo con las siguientes reglas:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Theta_{\mu\mu} = \alpha & \mu = 1, 2, \dots, N \\ \Theta_{\mu\nu} = \beta & \nu = \mu \pm 1 \\ \Theta_{1,N} = 0 & \text{cadenas lineales} \\ \Theta_{1,N} = \beta & \text{cadenas cíclicas} \\ \delta_{\mu\nu} = \delta_{\nu\mu} & \end{array} \right. \quad (3.24)$$

de tal manera que [Θ] se escriben en función de dos parámetros negativos no especificados, un parámetro α , que se encuentra en la diagonal y que tiene que ver con la energía del orbital atómico correspondiente, y un parámetro β fuera de la diagonal que representa la energía del enlace π que forma cada átomo con su vecino. donde N es el número de átomos de carbono. Definiendo los términos:

$$-x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (3.25)$$

$$\Delta\varepsilon = x\beta \quad (3.26)$$

²²La resonancia consiste en la combinación lineal de estructuras teóricas de una molécula (estructuras resonantes o en resonancia) que no coinciden con la estructura real, pero que mediante su combinación nos acerca más a su estructura real.

y sustituyendo apropiadamente se obtiene:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{bmatrix} : \text{cadenas lineales} \quad (3.28)$$

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{bmatrix} : \text{cadenas cíclicas} \quad (3.28)$$

$$\varepsilon = \alpha + x\beta \quad (3.29)$$

$$\Delta\varepsilon = x\beta \quad (3.30)$$

donde los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de N orbitales atómicos:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \cdot \\ \phi_N \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Si se define

$$[\Theta_0] = [\Theta] + x[\mathbf{I}] \quad (3.32)$$

donde $[\mathbf{I}]$ representa la matriz identidad, entonces los valores de x y los coeficientes asociados a los orbitales atómicos en los orbitales moleculares se pueden obtener a partir de los valores propios y vectores propios, respectivamente, de la matriz $[\Theta_0]$. Esto permite obtener soluciones generales que dependen de solo de N y del tipo de cadena (lineal o cíclica). Así, para el caso de las cadenas lineales:

$$x_k = 2 \cos \left(\frac{k\pi}{N+1} \right) : k = 1, 2, \dots, N \quad (3.33)$$

$$c_{m,k} = \sin \left(\frac{km\pi}{N+1} \right) : m = 1, 2, \dots, N \quad (3.34)$$

$$\psi_k = \sum_{m=1}^N c_{m,k} \phi_m \quad (3.35)$$

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{k\pi}{N+1} \right) : k = 1, 2, \dots, N \quad (3.36)$$

mientras que para el caso de las cadenas cíclicas se obtienen dos tipos de orbitales ψ^1 y ψ^2 de igual energía:

$$x_k = 2 \cos \left(\frac{2k\pi}{N} \right) : k = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.37)$$

$$a_{m,k} = \sin \left(\frac{2\pi mk}{N} \right) : m = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.38)$$

$$b_{m,k} = A_k \cos \left(\frac{2\pi mk}{N} \right) : m = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.39)$$

$$\psi_k^1 = \sum_{m=1}^{N_0} a_{m,k} \phi_m : k = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.40)$$

$$\psi_k^2 = \sum_{m=1}^{N_0} b_{m,k} \phi_m : k = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.41)$$

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{2k\pi}{N} \right) : k = 1, 2, \dots, N_0 \quad (3.42)$$

donde:

$$N_0 = \frac{N}{2} : N \text{ par} \quad (3.43)$$

$$N_0 = \frac{N-1}{2} : N \text{ impar} \quad (3.44)$$

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestra el comportamiento de la energía ε en función de k considerando como parámetro el número total de átomos de carbono para polienos de cadenas lineales y cíclicas, respectivamente.

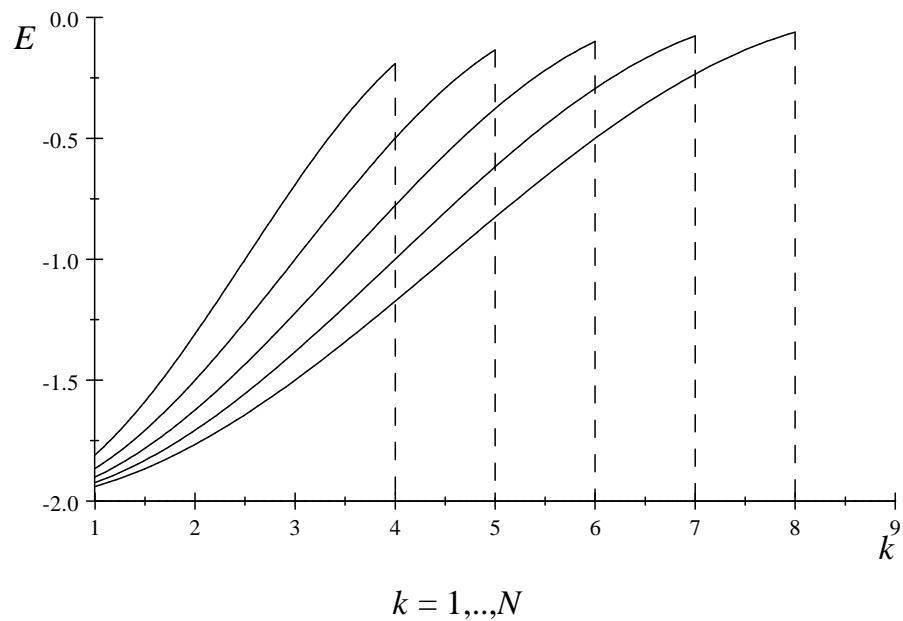


Figura 3.3. Comportamiento de la energía de los orbitales moleculares para una cadena lineal de polienos considerando $\alpha = -1$ y $\beta = -3$ considerando como parámetro el número total de átomos de carbono N .

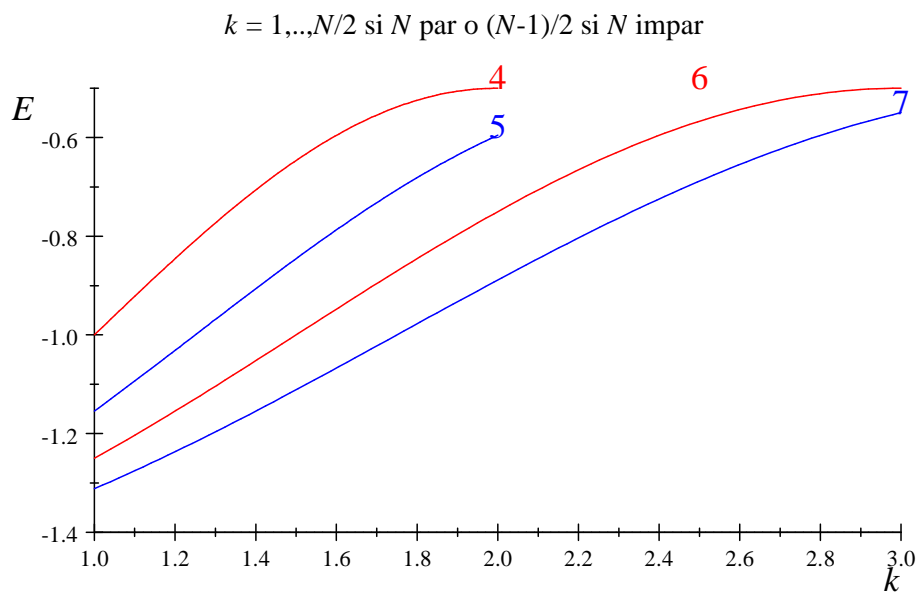


Figura 3.4. Comportamiento de la energía de los orbitales moleculares para una cadena cíclica de polienos considerando $\alpha = -1$ y $\beta = -0.3$ considerando como parámetro el número total de átomos de carbono N .

3.5 Teoría del campo cristalino

Los sólidos presentan una estructura molecular organizada, y que suele representarse a través de la repetición periódica de una celda unitaria, que es la estructura más pequeña que describe la disposición espacial de los núcleos. Esta repetición periódica le confiere propiedades de simetría traslacional a la estructura molecular del cristal, como se muestra en la Figura 3.5.

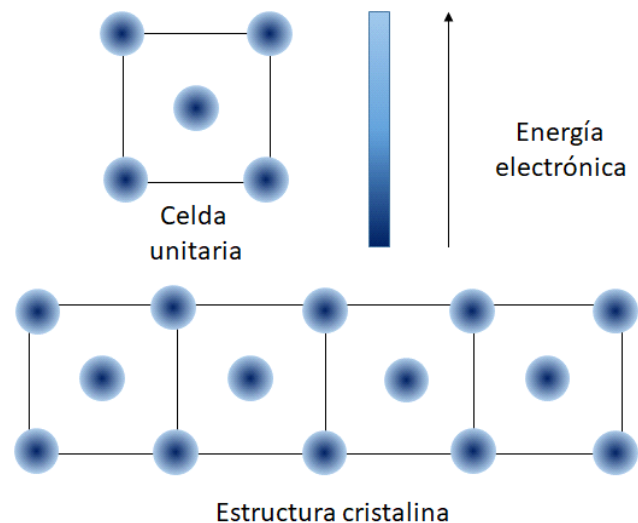


Figura 3.5. Visualización en 2D de la distribución espacial de los átomos en una estructura cristalina cuya celda elemental es del tipo cúbica centrada.

Para la descripción de la estructura electrónica de los sólidos se considera que los electrones de valencia correspondientes a cada uno de los átomos se encuentran deslocalizados, distribuyéndose a través de toda la estructura molecular²³. De esta forma el sólido cristalino se visualiza como una molécula de tamaño infinito con simetría traslacional, aplicándose entonces la teoría de los orbitales moleculares para describir la distribución electrónica.

En los cristales los orbitales moleculares, que se conocen como **orbitales cristalinos (OC)**, se generan a través del solapamiento de un gran número de orbitales atómicos, con valores de energía muy próximos entre sí, formando lo que virtualmente se conoce como una banda. Estas bandas se encuentran separadas entre sí por valores energéticos que forman una banda prohibida. Los valores de energía que se encuentran en una banda prohibida no tienen asociados ningún orbital molecular.

En un sistema unidimensional cada una de las bandas electrónicas se encuentra asociada a una distribución lineal o cíclica de átomos, lo que permite

²³Las bases del método basado en los orbitales cristalinos para describir las propiedades de los sólidos se presentan en el libro *Enric Canadell, Marie Liesse Doublet, Christophe Iung. (2012). Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids. Ed. Oxford University Press. USA*

visualizar al cristal como una cadena lineal o cíclica de polienos con un número total de átomos N que tiende a infinito.

Cuando la longitud L de la celda unitaria es relativamente grande las bandas de energía se encuentran centradas en los orbitales atómicos s y p . A medida que L disminuye las bandas tienden a solaparse entre sí, de tal manera que para un valor de equilibrio $L = L_0$ las bandas se solapan completamente y se separan espacialmente de los orbitales atómicos internos que tienen una menor energía. De forma semejante a como se clasifican los orbitales moleculares en una molécula, la banda ocupada de mayor energía (HOMO) se identifica como la **banda de valencia**, mientras que la banda no ocupada de menor energía (LUMO) se identifica con la **banda de conducción**. La **banda prohibida (BP)** se encuentra entre los niveles HOMO y LUMO.

Los núcleos que forman la red cristalina vibran con una determinada frecuencia. Ya que desde el punto de vista de la mecánica cuántica existe una correspondencia entre las propiedades corpusculares y las ondulatorias, estas vibraciones se describen a través de cuasi partículas conocidas como fonones.

Las propiedades de los sólidos dependen principalmente de la forma en que los electrones se distribuyen en las bandas energéticas disponibles, así como de la energía y tamaño de la celda unitaria. El hecho de que un sólido pueda considerarse un metal o no depende de tres factores fundamentales: i) las diferencias energéticas que existan entre los orbitales cristalinos; ii) el tamaño de la celda unitaria y iii) el número de electrones de valencia que puede aportar cada uno de los átomos que forman la celda unitaria²⁴.

En los aislantes existe una diferencia apreciable entre la energía de la banda de valencia, la cual se encuentra completamente ocupada o completamente vacía, y la banda de conducción, existiendo una región prohibida de tamaño apreciable. Esto se manifiesta en que los electrones se encuentran localizados en las regiones cercanas a los núcleos.

En los metales la banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada y se solapa con la banda de conducción, de tal manera que los electrones se distribuyen por toda la estructura cristalina en orbitales moleculares deslocalizados. Los electrones se pueden trasladar a través de toda la estructura bajo la acción de un campo eléctrico, donde el choque de estos y los núcleos de los átomos (interacción electrón - fonón) causa que los electrones disminuyan su velocidad de traslación. Debido a que la frecuencia de las vibraciones fonónicas se incrementa con la temperatura, aumenta la probabilidad de interacción entre los electrones y los núcleos, y esto se manifiesta en que la conductividad eléctrica disminuye con la temperatura.

En los semiconductores la diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción es relativamente pequeña, de tal manera que los electrones pueden pasar con relativa facilidad a la banda de conducción cuando su energía aumenta debido al incremento de la temperatura o a la absorción de luz de

²⁴La teoría de bandas en sólidos se explica con detalle en el texto *Simon L. Altmann. (1991). Band theory of solids: an introduction from the point of view of symmetry. Ed. Oxford University Press. USA*

frecuencia apropiada. En la Figura 3.6 se ilustra la relación existente entre los niveles de energía y las propiedades conductoras de los sólidos cristalinos.

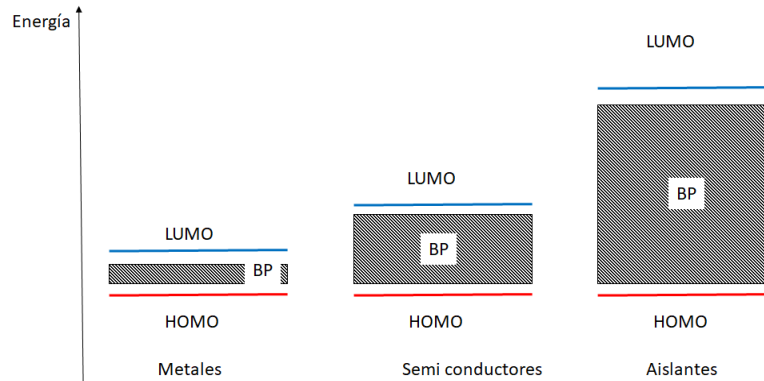


Figura 3.6. Energía de las bandas ocupadas por electrones de mayor energía (HOMO), bandas no ocupadas de menor energía (LUMO) y bandas prohibidas (BP) y propiedades conductoras de los sólidos cristalinos.

Para describir el comportamiento de los orbitales cristalinos y las bandas de energía se han desarrollado diferentes formalismos, entre los cuales se encuentran el modelo del electrón libre, los orbitales de Bloch, la aproximación de Hückel y el método basado en el funcional de la densidad.²⁵

3.5.1 Modelo del electrón libre

Este modelo considera que el cristal está formado por una red de cationes con simetría traslacional dentro de la cual los electrones se pueden mover libremente, aunque confinados en el espacio ocupado por el sólido. Para un sistema en una dimensión la ES se escribe:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (3.45)$$

y su solución general está dada por:

$$\begin{aligned} &= C_1 \exp(\kappa ix) + C_2 \exp(-i\kappa x) \\ \kappa &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{aligned} \quad (3.46)$$

²⁵La aplicación de los diferentes métodos de la química cuántica en el estudio del estado sólido se explica en el texto *Lev Kantorovich. (2004). Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. Ed. Springer Science+Business Media Dordrecht. USA*

La simetría traslacional se toma en cuenta a través de las condiciones de contorno. Debido a que en un sistema lineal no es posible establecer una equivalencia entre el movimiento hacia la derecha y el movimiento a la izquierda, Bohr y von Karman propusieron un sistema cíclico equivalente al sistema lineal, donde el perímetro de longitud L del círculo es igual a la longitud del sistema lineal equivalente y la posición de un punto arbitrario M se representa a través de un ángulo φ_M (Figura 3.7):

$$\begin{aligned}\varphi_M &= x \frac{2\pi}{L} \\ \varphi_M &= [-\pi, \pi]\end{aligned}\tag{3.47}$$

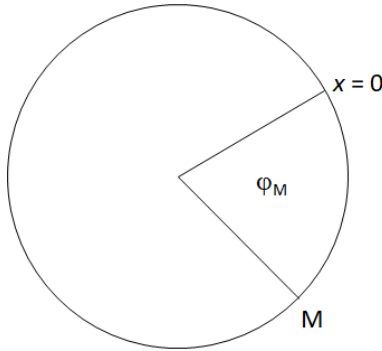


Figura 3.7. Sistema cíclico empleado para ubicar la posición de un punto M en la red cristalina lineal.

Estas condiciones permiten escribir las condiciones de contorno de la forma::

$$\begin{aligned}\psi\left(\frac{L}{2}\right) &= \psi\left(-\frac{L}{2}\right) \\ \psi'\left(-\frac{L}{2}\right) &= -\psi'\left(\frac{L}{2}\right)\end{aligned}\tag{3.48}$$

las cuales se satisfacen para cualquier combinación lineal de las funciones degeneradas ψ :

$$\psi = \sin\left(\frac{\kappa L}{2}\right)\tag{3.49}$$

con energía:

$$E_n = \frac{(h\kappa)^2}{2m}\tag{3.50}$$

$$\kappa = n \frac{2\pi}{L} \quad (3.51)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.52)$$

Mediante un cambio del sistema de coordenadas cíclico al lineal se obtiene:

$$E_n = \frac{(h\kappa_0)^2}{2m} \quad (3.53)$$

$$\kappa_0 = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \dots, \pm \frac{2\pi}{L}n \quad (3.54)$$

Cada nivel de energía se corresponde con un orbital cristalino que puede ser ocupado por dos electrones de espines anti paralelos, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Nótese que para $n > 0$ existen dos orbitales degenerados (igual energía), uno que corresponde al valor κ_0 positivo y otro que corresponde al valor de κ_0 negativo, como se muestra en la Figura 3.8. El nivel de mayor energía que se encuentra ocupado por electrones (HOMO) se identifica como el nivel de Fermi.

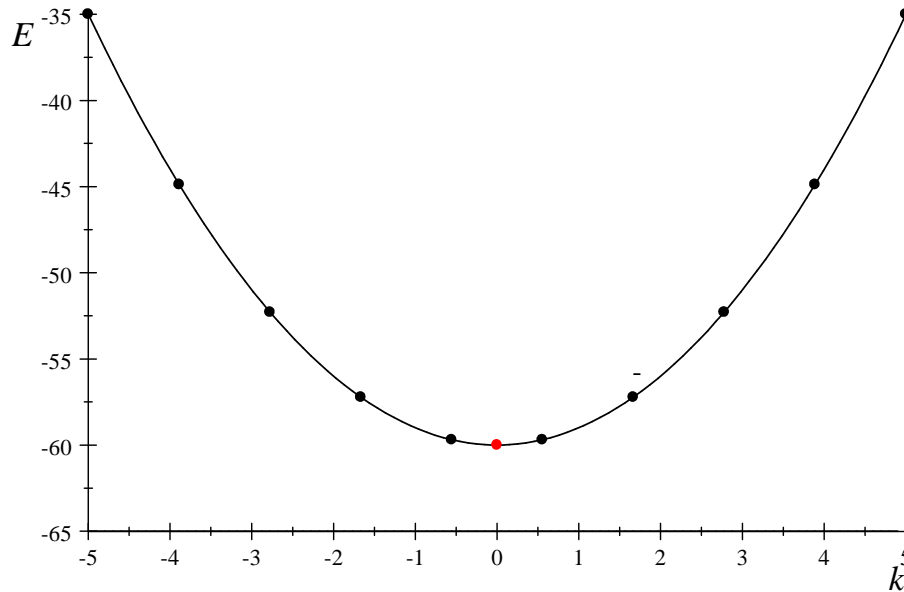


Figura 3.8. Niveles de energía de los orbitales cristalinos, donde cada punto representa la posibilidad de ocupación de 2 electrones desapareados.

3.5.2 Orbitales de Bloch

Aunque el modelo del electrón libre permite comprender las propiedades de los sólidos cristalinos, es una representación bastante simplificada con algunas limitaciones importantes, entre las que se puede señalar la no consideración explícita de las características de la red cristalina.

En este sentido, de lo que se trata es de construir y analizar la estructura de banda de un cristal, que es un compuesto periódico, tomando en consideración su estructura cristalina particular, de tal manera que *los orbitales cristalinos se expresen como una combinación lineal de los orbitales atómicos de valencia de los átomos que forman la celda unitaria*.

Para esto se establecen las siguientes consideraciones:

1. Seleccionar los N_0 orbitales atómicos ϕ_i de valencia que corresponden a los átomos que definen la celda unitaria.
2. El cristal se visualiza como una estructura periódica compuesta por n celdas unitarias y $N_t = n \times N_0$ orbitales atómicos $\phi_{j,m}$ donde $j = 1, \dots, N_0$ se refiere a los orbitales que describen una celda unitaria y $m = 1, \dots, n$ se refiere al número y posición de las celdas unitarias.
3. Se combinan $\phi_{j,m}$ orbitales que sean equivalentes por simetría de traslación para obtener los orbitales de Bloch BO_j que se caracterizan por un número κ_a .
4. Los orbitales del cristal CO se obtienen a través de una combinación lineal de orbitales de Bloch, donde las funciones de onda y las energías correspondientes se calculan a partir de la matriz secular asociada a las energías de los orbitales atómicos y las energías de enlace, de forma semejante a como en una molécula se obtienen los orbitales moleculares a partir de una combinación lineal de los orbitales atómicos de valencia.

Se supone que un sistema periódico en una dimensión ($1D$) se genera por una celda unitaria de referencia M_0 y un vector de traslación a . La celda M_m es la imagen de la celda M_0 después de realizada una traslación $m \times a$, donde a se corresponde con el tamaño que caracteriza la celda unitaria. La longitud total del sistema L es $n \times a$, siendo n es un número par que se supone muy grande.

La función de onda que describe el comportamiento de los electrones debe reflejar la simetría traslacional. Como en el caso del modelo del electrón libre, la celda unitaria no es invariante a la simetría de traslación en un sistema lineal, siendo necesario aplicar las condiciones de contorno de Bohr y van Kaman. De acuerdo con estas condiciones de contorno, la traslación asociada con el vector $m \times a$ para el sistema lineal es equivalente a una rotación C_n^m en el sistema cíclico, lo cual garantiza la equivalencia entre los puntos $-\frac{L}{2}$ y $\frac{L}{2}$. La localización de la celda M_m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 1 (n_1 - 1) : n_1 = \frac{n}{2}$) se indica a través del ángulo $\varphi_M = \frac{2\pi m}{n}$ que se encuentra en el intervalo $[-\pi; \pi]$.

La combinación de orbitales adaptados a la simetría de traslación se construye utilizando el grupo puntual de simetría C_n , lo que permite considerar las

propiedades simétricas independientemente de la naturaleza de la celda unitaria. En la Tabla 3.1 se presentan los caracteres correspondientes a este grupo puntual de simetría.

Tabla 3.1. Caracteres del grupo de simetría C_n

C_n	I	C_2	C_n^m	$C_n^{-n_1+1}$
$\Gamma_l : l = 0, \dots, n_1$	1	$(-1)^l$	$\exp\left(-\frac{2\pi ml}{n}i\right)$	$\exp\left(-\frac{2\pi(-n_1+1)l}{n}i\right)$
$\Gamma_{\phi_j} = \sum_{l=-n_1+1}^{n_1} \Gamma_l$	n	0	0	0

Los orbitales de Bloch se obtienen a partir de la combinación lineal de $\phi_{j,m}$ orbitales atómicos adaptada a la simetría traslacional, de tal manera que:

$$BO_j(k) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n_1+1}^{n_1} \exp(-2\pi kmi) \phi_{j,m} \quad (3.55)$$

donde:

$$k = 0, \pm\frac{1}{n}, \pm\frac{2}{n}, \dots, \pm\frac{(n_1-1)}{n}, \pm\frac{1}{2} \quad (3.56)$$

$$n_1 = \frac{n}{2} \quad (3.57)$$

El parámetro k asociado a cada uno de los orbitales de Bloch se encuentra dentro del intervalo $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, el cual se conoce como la **zona Brillouin** del sistema. Dos orbitales de Bloch que tienen asociados diferentes valores de k poseen diferentes propiedades de simetría, por lo que la interacción entre estos es nula.

Los orbitales del cristal CO_k se expresan con base en una combinación lineal de orbitales de Bloch:

$$CO_k = \sum_{j=1}^{N_0} c_j(k) BO_j(k) \quad (3.58)$$

y la ecuación de Schrödinger se escribe de la forma:

$$\mathbf{H}CO_k = \varepsilon_k \times CO_k \quad (3.59)$$

Los valores de energía ε_k y los coeficientes $c_j(k)$ asociados a los orbitales del cristal CO_k se determinan a partir de la matriz secular $[\Theta_k]$ correspondiente a cada valor de k cuyos elementos se obtienen a partir de la integral:

$$\Theta_{k,i,j} = \langle BO_i(k) | \mathbf{H} | BO_j(k) \rangle \quad (3.60)$$

3.5.3 Método de Hückel para orbitales cristalinos

En esta aproximación se considera que cada celda unitaria se representa a través de un solo orbital atómico de valencia ϕ_m correspondiente al átomo central, de tal manera que:

$$CO_k = BO(k) \quad (3.61)$$

y la energía de los orbitales cristalinos es igual a la energía de los orbitales de Bloch y está dada por:

$$\varepsilon_k = \langle CO_k \mathbf{H} CO_k \rangle \quad (3.62)$$

Si se consideran las integrales:

$$\langle \phi_{m_0} \mathbf{H} \phi_{m_0} \rangle = \alpha \quad (3.63)$$

$$\langle \phi_{m_0} \mathbf{H} \phi_{m_0 \pm 1} \rangle = \beta \quad (3.64)$$

donde α es la energía del orbital atómico y β la energía de enlace entre dos átomos adyacentes, entonces la energía ε_k correspondiente a cada uno de los orbitales está dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= \alpha + 2\beta \cos(2\pi k) \\ k &= 0, \pm \frac{1}{n}, \pm \frac{2}{n}, \dots, \pm \frac{(n_1 - 1)}{n}, \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (3.65)$$

siendo la energía del nivel más bajo:

$$\varepsilon_{\min, k=0} = \lim_{n \rightarrow \infty} (\alpha + 2\beta \cos(0)) = \alpha + 2\beta \quad (3.66)$$

y la del nivel más alto:

$$\varepsilon_{\max, k=\pm \frac{1}{2}} = \lim_{n \rightarrow \infty} (\alpha + 2\beta \cos(\pi)) = \alpha - 2\beta \quad (3.67)$$

La diferencia entre dos niveles de energía contiguos está dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k &= \alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{k+1}{n}\right) - \left(\alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{k}{n}\right)\right) \\ &= 2\beta \cos\left(\frac{2\pi + 2\pi k}{n}\right) - 2\beta \cos\left(2\pi \frac{k}{n}\right) \end{aligned} \quad (3.68)$$

de tal manera que cuando $n \rightarrow \infty$ se obtiene:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k) = 0 \quad (3.69)$$

lo que indica que k puede ser considerada como una variable continua y que se puede emplear el modelo basado en la estructura de bandas, donde la energía se describe a través de la relación:

$$\begin{aligned}\varepsilon(k) &= \alpha + 2\beta \cos(2\pi k) \\ -\frac{1}{2} < k < \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{3.70}$$

donde el intervalo de valores de k define la **zona de Brillouin**, la cual describe el comportamiento de la energía de los orbitales cristalinos.

Las bandas enlazantes son aquellas en las cuales:

$$\varepsilon(k) \leq \alpha\tag{3.71}$$

de tal forma que se cumple la condición $\alpha + 2\beta \leq \varepsilon(k) \leq \alpha$.

$$\alpha + 2\beta \leq \varepsilon(k) \leq \alpha,\tag{3.72}$$

mientras que para las bandas anti enlazantes:

$$\alpha \leq \varepsilon(k) \leq \alpha - 2\beta\tag{3.73}$$

Las bandas enlazantes y anti enlazantes están separadas por el nivel de Fermi $\varepsilon_f = \alpha$, que corresponde al nivel más alto de energía ocupado por los electrones. En la Figura 3.9 se muestra un ejemplo del comportamiento de la energía en la zona de Brillouin.

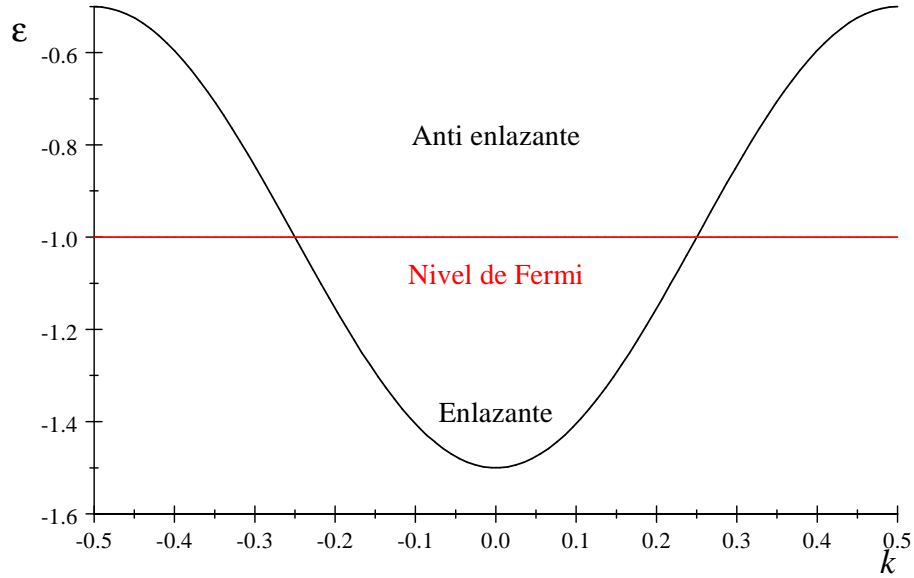


Figura 3.9. Comportamiento de la energía en la zona de Brillouin considerando $\alpha = -1, \beta = 0.5$.

La **densidad de estados** $\xi(\varepsilon)$ es una función que permite determinar el número de estados dentro de un intervalo infinitesimal de energía $d\varepsilon$, y cuantitativamente se define:

$$\xi(\varepsilon) = \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)^{-1} = - \frac{1}{4\pi\beta \sin 2\pi k} \quad (3.74)$$

Considerando la identidad trigonométrica:

$$\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1 \quad (3.75)$$

y combinando apropiadamente las ecuaciones (7.26), (7.30) y (7.31) se obtiene:

$$\xi(\varepsilon) = - \frac{1}{2\pi\beta \sqrt{\left(4 - \frac{(\alpha - \varepsilon)^2}{\beta^2}\right)}} \quad (3.76)$$

En la Figura 3.10 se muestra el comportamiento de la densidad de estados correspondientes a las bandas enlazantes ocupadas por los electrones.

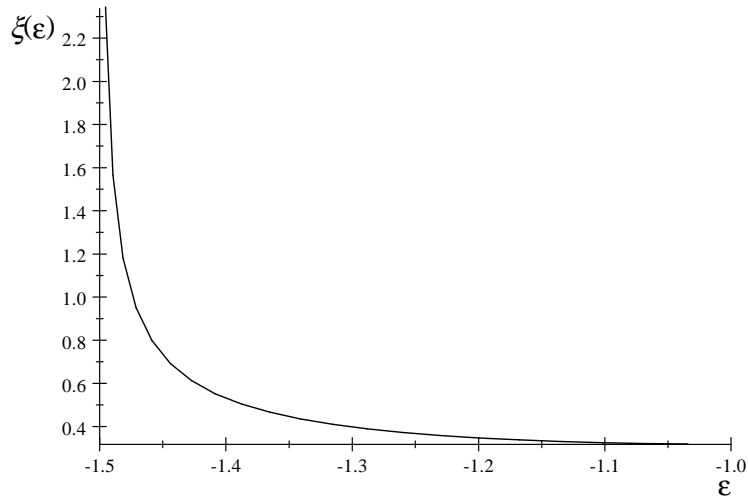


Figura 3.10. Comportamiento de la densidad de estados $\xi(\epsilon)$ con respecto a la energía ϵ correspondiente a las bandas enlazantes, considerando $\alpha = \epsilon_f = -1$, $\beta = 0.5$, $-2 < E < -1$.

3.5.4 Efecto de las interacciones entre núcleos y electrones

En el cristal el efecto periódico de la energía potencial de los núcleos sobre los electrones causa la desaparición de la degeneración de los estados correspondientes a un valor $k = \pm \frac{\pi}{a}$. Este efecto se manifiesta en la presencia de discontinuidades en el espectro de energía, las cuales representan zonas prohibidas que no pueden ser ocupadas por los electrones y la aparición de dos zonas de Brillouin (ZB) que se relacionan con los valores de k cuya longitud de onda es igual a λa , tal y como se muestra en la Figura 3.11.

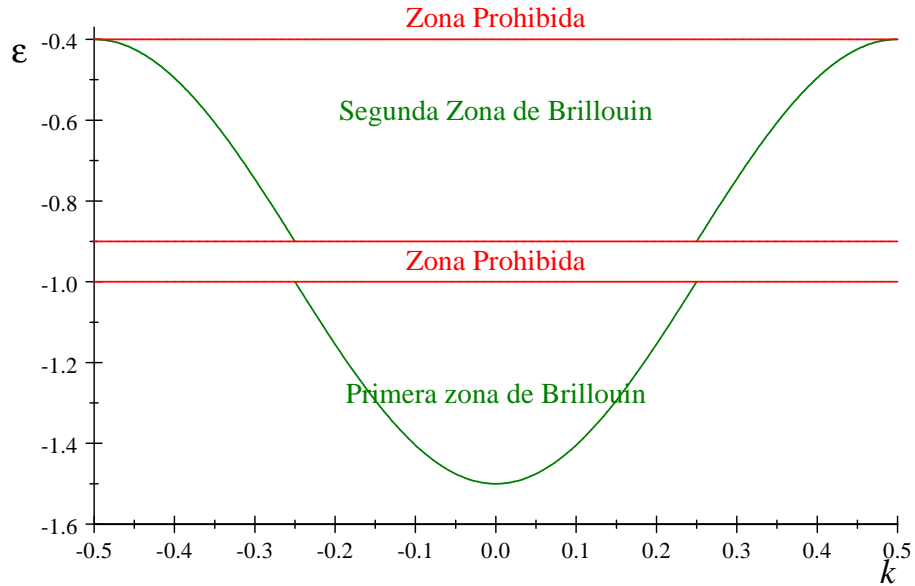


Figura 3.11. Efecto de la interacción de los electrones con los núcleos de la red cristalina sobre la estructura de bandas y la aparición de 2 zonas de Brillouin considerando $\lambda a = 0.5$, $\alpha = -1$, $\beta = -0.5$.

Las propiedades conductoras de los sólidos están determinadas por la posibilidad de que los electrones que se encuentran en el nivel de Fermi puedan pasar a la banda anti enlazante y se puedan desplazar libremente bajo la acción de un campo eléctrico. Por tanto, mientras mayor es el ancho de la banda prohibida es menos probable que el material pueda conducir la corriente eléctrica.

3.6 Modelación molecular

Los métodos semi empíricos, aún cuando disminuyen significativamente el costo computacional para el caso de moléculas orgánicas con un significativo número de átomos, aún no han podido ser prácticamente aplicables en el campo de la biología molecular. En este contexto, la bioquímica trata con moléculas de alta complejidad en cuanto al número de átomos, las configuraciones posibles y las estructuras primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias que caracterizan a las proteínas, vitaminas y cadenas de ARD y ADN, entre otros. En la Figura 3.12 se muestra una sección de la cadena correspondiente a uno de los aminoácidos que componen el genoma humano.

La configuración espacial de los átomos determina muchas de las propiedades de las biomoléculas, tales como la reactividad, la polaridad y actividad biológica, por mencionar algunas, de ahí la importancia de estos estudios en la medicina y la industria biotecnológica.

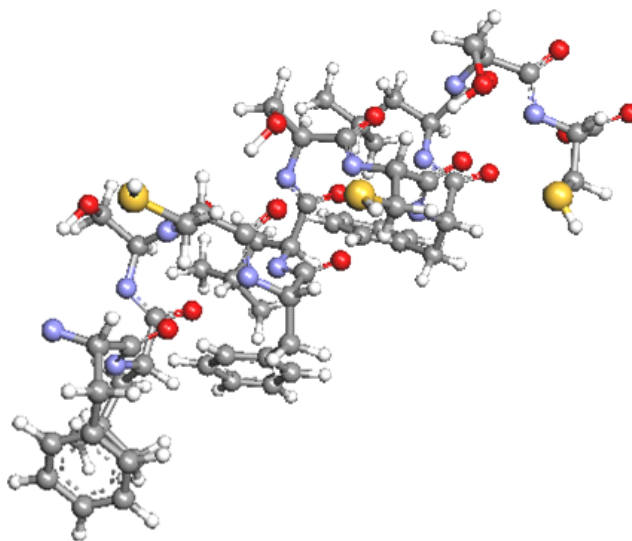


Figura 3.12. Sección de la cadena de uno de los aminoácidos que componen el genoma humano.

En este tipo de sistemas se emplea el formalismo conocido como mecánica y/o dinámica molecular, el cual se basa en *la aplicación de la física clásica para obtener las configuraciones moleculares de mínima energía, así como los estados de transición asociados a los procesos biológicos que ocurren.* En estos

modelos los electrones y los núcleos se consideran como cargas puntuales con masas asociadas y se considera que: i) las interacciones electrostáticas entre núcleos y electrones se describen a través de la ley de Coulomb, ii) los enlaces entre los átomos se representan por el modelo del oscilador armónico y iii) las interacciones entre los átomos y los grupos funcionales que se establecen dentro de la molécula se describen a través de las fuerzas de van der Waals. La mecánica molecular permite identificar las conformaciones moleculares más estables, mientras que la dinámica molecular simula como estas conformaciones cambian en el tiempo.

Los métodos de modelación molecular (**MM**) pueden ser combinados con los métodos basados en la química cuántica (**MQ**), generándose lo que se conoce como métodos híbridos **MM-MQ**. Estos métodos combinados tienen una gran importancia en el estudio de moléculas complejas, donde ciertos grupos de átomos y grupos funcionales asociados a sus propiedades reactivas se estudian mediante los métodos MQ, mientras que para el resto de la molécula se utilizan los métodos MM.

3.6.1 Mecánica molecular

La **mecánica molecular** se basa en determinar el comportamiento de la energía E de la molécula a través de una función, denominada campo de fuerzas $F(\mathbf{R})$, que depende de las coordenadas $[\mathbf{R}]$ de los núcleos y de un conjunto de parámetros empíricos que se determinan a partir de las observaciones experimentales. Los objetivos fundamentales consisten en determinar la función $F(\mathbf{R})$ y construir a partir de esta la Superficie de Energía Potencial, cuyos mínimos locales y el mínimo global se asocian a las configuraciones moleculares estables y configuración más estable, respectivamente, mientras que los puntos máximos entre dos mínimos locales se identifican con estados de transición. En este contexto, la mecánica molecular involucra la aplicación de métodos numéricos de optimización multi variables, así como del desarrollo de programas en los cuales estos sean implementados.

El campo de fuerzas $F(\mathbf{R})$ está formado por dos componentes fundamentales: i) los enlazantes, que representan las contribuciones a la energía de los enlaces covalentes, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión y ii) los no enlazantes, que incluyen las contribuciones energéticas de las interacciones de van der Waals y de Coulomb, respectivamente.

La energía asociada a los enlaces covalentes E_r se determina a través de las desviaciones de la longitud r del enlace covalente entre dos átomos con respecto a la longitud de equilibrio r_{eq} determinada experimentalmente, de tal manera que tomando en cuenta la ley de Hooke se escribe:

$$E_r = \sum_{i=1}^{N_r} \frac{K_{r,i}}{2} (r_i - r_{eq,i})^2 \quad (3.77)$$

donde N_r es el número de enlaces covalentes que existen en la molécula.

Dos enlaces adyacentes entre sí forman un ángulo θ , definiéndose la energía angular E_θ como aquella que se encuentra relacionada con la desviación del valor de este ángulo con respecto a un valor de equilibrio θ_{eq}

$$E_\theta = \sum_{i=1}^{N_\theta} \frac{K_{\theta,i}}{2} (\theta_i - \theta_{eq,i})^2 \quad (3.78)$$

En las moléculas se producen rotaciones alrededor de los enlaces covalentes, lo cual genera una contribución energética E_τ que se estima:

$$E_\tau = \sum_{i=1}^{N_\tau} \frac{V_{n,1}}{2} (1 + \cos(n_i\phi_i - \varsigma_i)) \quad (3.79)$$

siendo γ_i el valor del ángulo de torsión en el cual se alcanza un mínimo global de energía, ς_i es el ángulo de rotación y n_i es el número de mínimos locales que se encuentran cuando se produce una rotación de 360 grados. Las energías asociadas a las rotaciones y vibraciones de todos los enlaces covalentes se indentifican con los componentes enlazantes del campo de fuerza.

En moléculas de alta complejidad estructural se establecen interacciones intra moleculares de largo alcance entre diferentes grupos funcionales y las distribuciones de carga puntuales asociadas a estos grupos. Estas incluyen interacciones atractivas del tipo van der Waals²⁶ que se describen a través de una función de Lennard Jones:

$$E_w = \sum_i \sum_j \left(\frac{A_{i,j}}{(r_{i,j})^{12}} - \frac{B_{i,j}}{(r_{i,j})^6} \right) \quad (3.80)$$

e interacciones electrostáticas, que pueden ser de atracción o repulsión, relacionadas con las distribuciones de cargas atómicas parciales, y cuya contribución energética se determina a través de la ley de Coulomb:

$$E_e = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{i,j}} \quad (3.81)$$

donde $r_{i,j}$ es la distancia entre los grupos funcionales o cargas puntuales i y j , $A_{i,j}$ y $B_{i,j}$ son constantes, q_i y q_j representan las cargas puntuales asociadas a los átomos o grupos puntuales i y j y ϵ representa la constante dieléctrica del medio, cuyo valor depende de los los átomos y los electrones que se encuentren entre los átomos y grupos funcionales interactuantes. Estas interacciones atractivas y de van der Waals intra moleculares se identifican con los componentes no enlazantes del campo de fuerzas.

La energía total de la molécula se determina a través de la suma de las contribuciones enlazantes y no enlazantes:

$$F(\mathbf{R}) = E_r + E_\theta + E_\tau + E_w + E_e \quad (3.82)$$

²⁶Las interacciones de van der Waals son descritas en mayor profundidad en el Capítulo 4 de este texto

Para obtener la superficie de energía potencial es necesario la parametrizar el campo de fuerzas $F(\mathbf{R})$, lo cual consiste en establecer los valores todos los parámetros involucrados en la ecuación (3.82), entre los cuales se incluyen las masas atómicas, los radios de van der Waals y la carga parcial de los átomos individuales, los valores de equilibrio de las longitudes de enlace r_{eq} , los ángulos de enlace θ_{eq} y los ángulos de torsión γ para todos los átomos enlazados, así como los valores de las constantes K_r , K_θ , K_τ , A y B . Estos valores se derivan generalmente de observaciones experimentales y/o cálculos cuánticos computacionales que se han llevado a cabo en moléculas más pequeñas que contienen a los grupos funcionales y átomos especificados en la molécula bajo estudio, así como de otros datos experimentales, tales como los valores de entalpía de vaporización y de sublimación, momentos dipolares y diversos parámetros espectroscopicos, entre otros.

Una vez construida la superficie de energía potencial se determina el mínimo global, que representa la conformación más estable, así como los mínimos locales que corresponden a otras conformaciones estables. La obtención de los valores mínimos se lleva a cabo mediante la aplicación de métodos de optimización multi variables que se han implementado en diferentes programas, tales como MM2, MM3, MM4, CFF, ECEPP, entre otros, y deben cumplir la condición:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}} = 0 : \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{R}^2} > 0 \quad (3.83)$$

$$\mathbf{R} = [r_i \quad \theta_i \quad \gamma] \quad (3.84)$$

Los puntos de mayor energía que se encuentren entre dos mínimos adyacentes representan los estados de transición.

3.6.2 Dinámica molecular

Aunque los métodos de mecánica molecular permiten obtener las configuraciones de menor energía, no son los más apropiados cuando se requiere estudiar las propiedades termodinámicas y estructurales que dependen de modificaciones temporales de estas configuraciones debido a los efectos de la temperatura, determinados disolventes o las interacciones con otras moléculas.

Estos aspectos son especialmente importantes en el campo de la bioquímica. Las propiedades catalíticas de las enzimas dependen significativamente de sus conformaciones terciarias y cuaternarias, mientras que en el caso de las proteínas estas conformaciones determinan su actividad biológica, por mencionar solo dos ejemplos.

La **dinámica molecular** incluye un conjunto de métodos que permiten simular como evoluciona temporalmente la forma de una macromolécula a partir de una condición inicial dada. Esta condición inicial incluye la configuración molecular, el efecto de la temperatura sobre la energía cinética y el efecto de los disolventes, ya sea de forma explícita o implícita. De esta forma a partir de una velocidad, la cual está determinada por la energía cinética, se simula como la conformación inicial evoluciona con el tiempo. Un ejemplo de este cambio

conformacional se ilustra en la Figura 3.13, donde se muestran los estados inicial y final asociados al plegamiento de una proteína.

Se han desarrollado diferentes protocolos para llevar a cabo los estudios de simulación molecular, uno de los cuales, por ejemplo, consta de los siguientes pasos:

1. Establecer las coordenadas y velocidades iniciales de cada uno de los núcleos que forman la molécula.
2. Realizar un escalado a través del cual se adaptan las velocidades a la temperatura deseada.
3. Se aplican las ecuaciones de la Física clásica para simular el movimiento de cada uno de los núcleos en el tiempo hasta que se alcanza un estado de equilibrio.
4. Se generan las trayectorias que se han llevado a cabo para su análisis posterior.

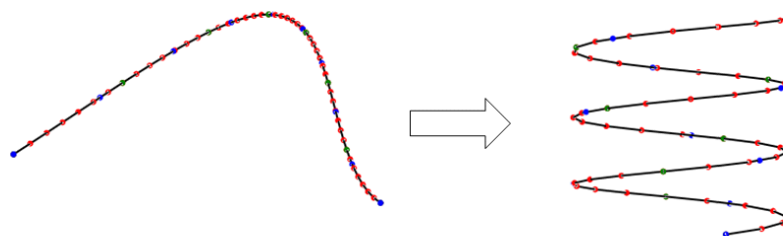


Figura 3.13. Ilustración del proceso a través del cual ocurre el plegamiento de una proteína, de tal manera que una estructura cuasi lineal inicial se enrolla y se pliega sobre sí misma para generar una nueva conformación.

Las trayectorias que siguen cada uno de los puntos se determinan a partir de considerar la segunda ley de Newton:

$$\frac{\partial^2 [\mathbf{x}]}{\partial t^2} = \frac{F}{m} \quad (3.85)$$

donde $[\mathbf{x}]$ es un vector cuyos componentes son las coordenadas de la partícula y F es la fuerza aplicada sobre la partícula, determinada de a partir de la derivada espacial de la energía total E_t :

$$F = -\frac{\partial E_t}{\partial \mathbf{x}} \quad (3.86)$$

donde la energía total se expresa como la suma de la energía potencial E_p y la energía cinética E_c correspondiente a las coordenadas iniciales:

$$E_t = E_p(\mathbf{x}_0) + E_c(\mathbf{x}_0) \quad (3.87)$$

de tal manera que la posición de la partícula al tiempo $t_0 + dt$ se determina partir de la solución de la ecuación diferencial:

$$[\mathbf{x}]_{(t_0+dt)} = [\mathbf{x}]_{(t)} + \frac{d[\mathbf{x}]}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d^2[\mathbf{x}]}{dt^2} \quad (3.88)$$

La simulación molecular en computadora requiere de la implementación de métodos numéricos y de forma general consiste en i) determinar las fuerzas que actúan sobre cada núcleo al tiempo t_0 , ii) sumar todas las fuerzas, iii) calcular la aceleración a de cada núcleo y combinar esta con su velocidad v y posición x al tiempo t_0 para calcular la posición y la velocidad para el tiempo $t_0 + dt$.

La ejecución de una simulación molecular implica la solución numérica de la ecuación (3.88), donde uno de los métodos más empleados es el de Verlet²⁷. Considerando una sola coordenada espacial este método involucra las ecuaciones recursivas:

$$x(t + dt) = 2x(t) - x(t - dt) + a(dt)^2 \quad (3.89)$$

$$v(t + dt) = \frac{1}{2} \frac{x(t + dt) - x(t - dt)}{dt} \quad (3.90)$$

donde para la inicialización de los cálculos se establece:

$$x(t + dt) = x(t) + v \cdot dt \quad (3.91)$$

Durante la ejecución de este método el paso que conlleva a un mayor costo computacional es el que se asocia con la determinación de los términos de las interacciones de largo alcance asociados a la energía potencial involucrada en la ecuación (3.87), por lo que generalmente se establecen distancias máximas de interacción con el propósito de disminuir estos costos.

Es importante señalar que, frecuentemente, es valioso tomar en consideración el efecto de los disolventes, para lo cual se asume un sistema sistema infinito con condiciones de contorno periódicas.

²⁷En el artículo *William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens and Kent R. Wilson "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters", Journal of Chemical Physics 76 pp. 637-649 (1982)* se presenta la aplicación del método de Verlet en simulación molecular

3.7 Resumen

Los métodos semi empíricos se basan en sustituir las energías de los orbitales atómicos y las energías de enlace entre los átomos, que en los métodos *ab initio* se calculan directamente, por valores estimados a partir de las observaciones experimentales, lo cual permite disminuir significativamente el costo computacional de los cálculos. A partir de los valores de estas energías y la topología de la molécula se construye una matriz secular, cuyos vectores y valores propios permiten calcular las energías y las funciones de onda de los orbitales moleculares.

Estos métodos son ampliamente usados para describir moléculas de hidrocarburos relativamente complejas caracterizadas por un número elevado de átomos. A partir de estos se han generado otros métodos más simples, tales como el método de Hückel, empleado para describir el efecto de la deslocalización de los electrones en los enlaces π para moléculas planas lineales y cíclicas, lo cual ha permitido la obtención de soluciones generales en función del número de átomos de carbono y las energías de los orbitales atómicos y de los enlaces entre átomos vecinos, respectivamente.

Los métodos semi empíricos aplicados a moléculas también han sido extrapolados para el estudio de las distribuciones electrónicas y las bandas energéticas en las estructuras cristalinas, las cuales son visualizadas como moléculas con un número de átomos que tiende prácticamente a infinito y que se caracterizan por presentar simetría traslacional. Este tipo de sistemas se describen a través de orbitales cristalinos, los cuales están formados por una combinación lineal de orbitales de Bloch, donde estos últimos se obtienen a partir de aplicar una operación de simetría traslacional sobre una celda unitaria que representa la estructura mínima espacial de los átomos que se repite de forma secuencial a través de toda la estructura cristalina. El método de Hückel ha sido extendido para describir la distribución electrónica en sólidos, permitiendo obtener ecuaciones relativamente simples para calcular la energía de los orbitales cristalinos dentro de un intervalo espacial relacionado con el tamaño de la celda unitaria conocido como zona de Brillouin. En este contexto se ha considerado además el efecto de las interacciones entre electrones y núcleos, así como el nivel de ocupación electrónica de los orbitales cristalinos, aspectos que se encuentran estrechamente relacionados con las propiedades metálicas de los sólidos.

Aún cuando los métodos semi empíricos implican una significativa reducción del costo computacional, resultan inadecuados cuando se trata de las biomoléculas, las cuales presentan una estructura extremadamente compleja y un número muy elevado de átomos. En estos sistemas las configuraciones moleculares no solamente están determinadas por los enlaces entre los átomos y por los grupos funcionales (estructuras primarias y secundarias), sino también por interacciones intra moleculares de largo alcance atractivas y repulsivas que definen sus estructuras terciarias y cuaternarias, donde estas últimas se encuentran estrechamente relacionadas con su actividad biológica. Para estudiar estos sistemas se han desarrollado dos métodos fundamentales: la modelación molecular, donde la superficie de energía potencial se construye haciendo uso de las ecuaciones

ciones de la física clásica para calcular las energías potenciales y de interacción intra molecular, de tal forma que se pueden calcular las configuraciones estables y los estados de transición entre estas, y la dinámica molecular, que simula las transiciones temporales asociadas a los cambios en la configuración molecular, y que también se basa en el empleo de las ecuaciones de la física clásica para describir las velocidades y posiciones de los núcleos de los átomos en el tiempo.

3.8 Preguntas y Ejercicios

- 3.1 Calcular los orbitales moleculares y la energía de una molécula diatómica donde las energías de los orbitales atómicos son de -0.1 y -0.3 , respectivamente, y la energía de enlace igual a -0.02 .
- 3.2 Obtenga los orbitales moleculares y su correspondiente energía en una molécula del tipo B_2 en la cual la energía del orbital híbrido es igual a -0.6 , la energía del orbital p es igual a -0.4 y las energías asociadas a la formación del enlace σ y el enlace π son igual a -0.1 y -0.05 , respectivamente.
- 3.3 Obtener los orbitales moleculares π y las energías de una molécula de polieno formada por 4 átomos de carbono.
- 3.4 Escriba la ecuación que describe el comportamiento de la energía en la zona de Brillouin en una red cristalina en la cual la energía del orbital atómico correspondiente al átomo central es igual a -0.9 y la energía de enlace de los átomos en la red igual a -0.3 .
- 3.5 Explique cuáles son los parámetros que definen el comportamiento del campo de fuerzas en mecánica molecular. ¿Qué información importante se puede extraer a través de la aplicación de este método de modelación molecular?

4 Propiedades macroscópicas

Las propiedades fisicoquímicas y de transporte que exhiben las sustancias en la escala macroscópica dependen, en última instancia, de las propiedades que tienen las moléculas en la escala microscópica y de las interacciones de largo alcance que se establecen entre estas. La relación entre las energías de las configuraciones moleculares y de las interacciones inter moleculares, respectivamente, y las variables termodinámicas, tales como la energía interna, la entropía, la presión y la energía libre, se determinan a través del formalismo de la termodinámica estadística.

En los Capítulos 2 y 3 se describieron los fundamentos de los métodos que se emplean para la estimación de la energía electrónica de las moléculas, así como la representación de la distribución electrónica mediante la función de onda de los orbitales moleculares. En este apartado se presenta el formalismo cuántico que permite estimar el comportamiento de las interacciones de largo alcance, así como los principios de la termodinámica estadística a partir de los cuales se estiman las propiedades macroscópicas.

4.1 Interacciones de largo alcance entre las moléculas

Las interacciones de van der Waals se establecen entre dos o más átomos o moléculas que pueden ser o no del mismo tipo. La magnitud de estas interacciones depende, en última instancia, de la distribución de las cargas puntuales en las moléculas, así como de las fluctuaciones cuánticas relacionadas con la distribución electrónica y la correlación entre las polarizaciones fluctuantes que tienen lugar entre partículas cercanas. Aunque son más débiles que las interacciones intra moleculares, las interacciones inter moleculares²⁸ determinan importantes propiedades fisicoquímicas de las sustancias, como, por ejemplo, los procesos de cambio de fase, la solubilidad, la viscosidad, la conducción del calor, la difusión molecular, la adsorción de sustancias en superficies y la estabilidad de los sistemas dispersos con interfases móviles, entre otras. Siempre incluyen un componente repulsivo, ya que las moléculas, aunque se pueden atraer entre sí, no pueden colapsar debido a las repulsiones electrostáticas y las correlaciones de espín que se establecen entre los electrones y que comienzan a predominar a partir de una distancia mínima. Las interacciones de van der Waals se encuentran estrechamente relacionadas con el momento dipolar $\vec{\mu}$, el cual caracteriza la distribución de los electrones alrededor de cada átomo.

De acuerdo con la teoría de los orbitales moleculares, la posición de los dos electrones asociados al enlace covalente que se establece entre dos átomos diferentes A y B en una molécula diatómica AB se describe a través de la función de onda:

$$= \lambda_A \phi_A + \phi_B \quad (4.1)$$

²⁸Las interacciones intra moleculares se establecen entre átomos y grupos funcionales que pertenecen a una misma molécula, mientras que las interacciones inter moleculares se establecen entre moléculas diferentes

donde ϕ_A y ϕ_B son los orbitales atómicos de valencia correspondientes a cada uno de los átomos y λ_A es el valor relativo del coeficiente de la combinación lineal de orbitales atómicos que forman el orbital molecular. Considerando que la función de onda se relaciona con la densidad de probabilidad ρ_e de encontrar a un electrón en una determinada coordenada espacial en un volumen dv :

$$\rho_e = \langle \psi / \psi^* \rangle = \int \psi^* dv \quad (4.2)$$

se obtiene que la distribución de carga eléctrica asociada a cada átomo en el enlace se calcula a partir de la relación:

$$q_A = \frac{\lambda_A^2 - 1}{\lambda_A^2 + 2S\lambda_A + 1} : q_B = -q_A \quad (4.3)$$

donde $S = \langle \phi_A / \phi_B \rangle$ es la integral de solapamiento entre los orbitales atómicos. El valor de q expresa el grado de compartición de la carga eléctrica en un enlace covalente, y depende de la diferencia de electronegatividad que exista entre los átomos. El momento dipolar $\tilde{\mu}$ de esta molécula se expresa a través del producto:

$$\tilde{\mu} = q.r \quad (4.4)$$

donde r es la longitud del enlace.

El momento dipolar es una medida del grado de atracción que se establece entre dos átomos y de la asimetría de la carga eléctrica en el enlace. Se trata de un vector, cuya dirección se establece hacia el átomo más electronegativo del enlace. Se puede demostrar que para moléculas diatómicas formadas por un solo tipo de átomo $q = 0$, por lo que $\tilde{\mu} = 0$.

En el caso de las moléculas formadas por más de dos átomos y que presentan múltiples enlaces, el momento dipolar se calcula a partir de la suma vectorial de los momentos dipolares correspondientes a cada uno de los enlaces. Dependiendo de la geometría de la molécula, el momento dipolar puede ser igual a cero, de tal forma que existen moléculas no polares formadas por diferentes átomos.

En moléculas complejas que contienen diferentes grupos funcionales puede ocurrir que algunas secciones de estas muestren un carácter no polar ($\tilde{\mu}_1 = 0$), mientras que otras tienen un carácter polar ($\tilde{\mu}_2 \neq 0$). Estas moléculas se conocen como anfifílicas y juegan un importante papel en el comportamiento fisicoquímico de los sistemas multi fásicos, ya que exhiben importantes propiedades como surfactantes.²⁹

Existen diferentes modelos y formalismos que se emplean para la descripción de estas interacciones, entre los que se pueden señalar *la teoría de la perturbación de Rayleigh - Schrödinger*, *el modelo de los dos estados* y *las estimaciones basadas en la física clásica*.

²⁹ Para conocer más acerca de los surfactantes y los fenómenos interfaciales el lector puede consultar el texto *M. J. Rosen, J. T. Kunjappu (2012). Surfactants and Interfacial Phenomena. Ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons*

4.1.1 Teoría de la perturbación de Rayleigh - Schrödinger

La teoría de la perturbación en la mecánica cuántica se basa en la descripción de sistemas complicados en términos de otros más simples. Se toma como referencia un sistema simple y cuya solución se conoce y se le introducen diferentes cambios a través del empleo de hamiltonianos perturbativos.³⁰ Si estos cambios no son muy significativos, entonces las diversas magnitudes físicas asociadas al sistema perturbado, como las energías y las funciones de onda, pueden ser generadas de forma continua a partir del sistema más simple. En este caso se considera que los resultados obtenidos para el sistema perturbado son equivalentes a los del sistema más complicado que se encuentra bajo estudio.

Para la descripción del comportamiento de la energía se escribe la ecuación de Schrödinger del sistema simple, asociado con el hamiltoniano no perturbado \mathbf{H}_0 :

$$(\mathbf{H}_0 - E_0) \Psi_0 = 0 \quad (4.5)$$

donde el valor propio E_0 y la función propia Ψ_0 ya han sido determinados con exactitud.³¹ La idea básica consiste en encontrar la solución de este sistema si en el mismo se produce una perturbación que modifica la función de onda y la energía, respectivamente. Matemáticamente esto se expresa a través de la descomposición hermítica del hamiltoniano \mathbf{H} del sistema perturbado, el cual se escribe como la suma del hamiltoniano del sistema no perturbado \mathbf{H}_0 y un hamiltoniano perturbativo \mathbf{H}_1 :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \Delta\mathbf{H}_1 \quad (4.6)$$

donde Δ se relaciona con el orden de la perturbación.

El valor propio E y la función propia Ψ del hamiltoniano \mathbf{H} se expresan como un desarrollo en series de potencias de Δ :

$$E^n = E_0 + \Delta E_1 + \Delta^2 E_2 + \dots + \Delta^n E_n \quad (4.7)$$

$$\Psi^n = \Psi_0 + \Delta\Psi_1 + \Delta^2\Psi_2 + \dots + \Delta^n\Psi_n \quad (4.8)$$

donde la potencia máxima n especificada representa el orden de la corrección. Sustituyendo las ecuaciones (4.7) y (4.8) para $n = 2$ y separando en ecuaciones donde Δ tiene la misma potencia, se obtiene:

$$\Delta^0 : (\mathbf{H}_0 - E_0) \Psi_0 = 0 \quad (4.9)$$

$$\Delta^1 : (\mathbf{H}_0 - E_0) \Psi_1 + (\mathbf{H}_1 - E_1) \Psi_0 = 0 \quad (4.10)$$

$$\Delta^2 : (\mathbf{H}_0 - E_0) \Psi_2 + (\mathbf{H}_1 - E_1) \Psi_1 - E_2 \Psi_0 = 0 \quad (4.11)$$

³⁰Los métodos perturbativos se describen en el texto *Attila Szabo, Neil S. Ostlund. (1996). Modern quantum chemistry. Ed. Dover Publications, INC. USA*

³¹En principio pueden seleccionarse sistemas no perturbados con soluciones conocidas aunque no sean exactas. En este caso el grado de exactitud obtenida al resolver el problema real depende significativamente de la exactitud en la solución del sistema no perturbado.

de tal manera que a partir de las ecuaciones (4.9) a (4.11) se obtiene:

$$E_0 = \langle \Psi_0 \mathbf{H}_0 \Psi_0 \rangle \quad (4.12)$$

$$E_1 = \langle \Psi_0 \mathbf{H}_1 \Psi_0 \rangle \quad (4.13)$$

$$E_2 = \langle \Psi_0 \mathbf{H}_1 - E_1 / \Psi_1 \rangle \quad (4.14)$$

donde E_0 y E_1 son los valores de energía promedio correspondientes a los hamiltonianos \mathbf{H}_0 y \mathbf{H}_1 que operan sobre Ψ_0 , respectivamente, mientras que E_2 es un valor de corrección de la energía que involucra a las integrales de transición que relacionan las funciones de onda Ψ_0 (estado base) y Ψ_1 (estado perturbado) a través del hamiltoniano perturbativo \mathbf{H}_1 . Las funciones de onda correspondientes al estado base y al estado perturbado son ortogonales entre sí, lo cual implica que:

$$\langle \Psi_0 / \Psi_1 \rangle = 0 \quad (4.15)$$

donde la energía del estado perturbado es:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 \quad (4.16)$$

Para aplicar la teoría de la perturbación en la descripción de las interacciones de van der Waals entre dos moléculas A y B se asume que el potencial intermolecular \mathbf{V} se describe a través de interacciones de Colulomb entre todos los pares i y j de partículas cargadas (electrones + núcleos) correspondientes a cada una de las moléculas, de tal forma que este potencial se define como:

$$\mathbf{V} = \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.17)$$

donde N_A y N_B representan el número total de electrones y núcleos en cada una de las moléculas A y B , respectivamente. A partir de este potencial se calcula el campo estático correspondiente a cada molécula:

$$U^A = \langle A_0 \mathbf{V} A_0 \rangle \quad (4.18)$$

$$U^B = \langle B_0 \mathbf{V} B_0 \rangle \quad (4.19)$$

siendo A_0 y B_0 las funciones de onda de cada una de las moléculas en su estado no perturbado. Las energías $E^{ind,A}$ y $E^{ind,B}$ asociadas a las interacciones electrostáticas que se establecen entre una molécula no perturbada B y una molécula A perturbada y viceversa, respectivamente, se determinan:

$$E^{ind,A} = - \sum_i \frac{|A_0 A_i / U^B|}{\varepsilon_i} \quad (4.20)$$

$$E^{ind,B} = - \sum_j \frac{|B_0 B_j / U^A|}{\varepsilon_j} \quad (4.21)$$

siendo ε_i y ε_j las energías de excitación correspondientes a los átomos asociados a las moléculas A y B , respectivamente. El efecto total de todas estas interacciones se conoce como la **interacción de dispersión** E_2^{disp} y su valor energético se determina a través de la integral:

$$E_2^{disp} = - \sum_i \sum_j \frac{\langle A_i B_j / r_{i,j}^{-1} / A_0 B_0 \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \quad (4.22)$$

La interacción de dispersión se genera como resultado de las fluctuaciones de densidad de los electrones de las moléculas A y B , las cuales se encuentran acopladas a través de la repulsión electrónica. Esta interacción decrece con respecto a la distancia R entre los centros de masa de ambas moléculas.

4.1.2 Modelo de dos estados

Este modelo se basa en considerar que el estado del sistema se describe a través de la superposición lineal de dos estados, un estado inicial Ψ_0 y un estado excitado final Ψ_1 , de tal forma que la función de onda Ψ del sistema es una combinación lineal de las funciones de onda de los estados inicial y excitado:

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + C_1 \Psi_1 \quad (4.23)$$

La matriz secular $[\Theta]$ que representa la superposición de estos estados es:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} E_{0,0} & E_{0,1} \\ E_{0,1} & E_{1,1} \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

donde $E_{0,0}$ representa la energía asociada al estado base, $E_{1,1}$ involucra la energía asociada al estado excitado ($E_{1,1} > E_{0,0}$) y $E_{0,1}$ es la energía de transición del estado base al estado excitado, la cual es causada por una perturbación externa que actúa sobre la molécula en cuestión. A partir de los vectores y valores propios de la matriz dada por la ecuación (4.24) se obtiene la función de onda que escribe el estado del sistema:

$$\Psi = \left(\frac{1}{2} \frac{E_{0,0} - E_{1,1} - \Delta}{E_{0,1}} \right) \Psi_0 + \Psi_1 \quad (4.25)$$

y el valor de la energía correspondiente:

$$E = \frac{1}{2} (E_{0,0} + E_{1,1} - \Delta) \quad (4.26)$$

$$\Delta = \sqrt{(E_{0,0} - E_{1,1})^2 + 4E_{0,1}^2} \quad (4.27)$$

Expandiendo el lado derecho de la ecuación (4.27) en series de potencias de $E_{0,1}$ y seleccionando hasta la segunda potencia la ecuación (4.27) se escribe aproximadamente:

$$\Delta \approx (E_{0,0} - E_{1,1}) + \frac{2E_{0,1}^2}{(E_{0,0} - E_{1,1})} \quad (4.28)$$

Sustituyendo (4.28) en la ecuación (4.26) se estima la energía del estado de superposición:

$$E = E_{0,0} - \frac{E_{0,1}^2}{E_{1,1} - E_{0,0}} \quad (4.29)$$

La diferencia entre la energía E del estado de superposición y la energía del estado base E_0 es:

$$\Delta E = E - E_0 = -\frac{\beta^2}{\Delta\varepsilon} \quad (4.30)$$

donde

$$\beta^2 = E_{0,1}^2 \quad (4.31)$$

$$\Delta\varepsilon = E_{1,1} - E_{0,0} > 0 \quad (4.32)$$

En la ecuación (4.30) β se relaciona con la energía de la transición del estado base al estado excitado, donde esta transición es causada por una energía de excitación positiva $\Delta\varepsilon$. La energía de transición se encuentra relacionada con el momento dipolar $\tilde{\mu}$ (permanente o inducido) y la polarizabilidad α_p de la molécula³². De forma general:

$$\beta = -|\tilde{\mu}| \cdot F \quad (4.33)$$

donde F representa el campo externo que causa la excitación de la molécula y

$$\alpha_p = \frac{2|\tilde{\mu}|}{\varepsilon_i} \quad (4.34)$$

La polarización de las moléculas depende de la orientación del campo externo F y de la estructura y simetría molecular, lo cual le confiere a este fenómeno un carácter anisotrópico. A una distancia R que representa el intervalo de alcance de las fuerzas de van der Waals, se establece una débil interacción entre las moléculas cuyo valor de energía más bajo puede ser descrito por la ecuación (4.30), de tal manera que:

$$\Delta E = -\frac{|\tilde{\mu}|^2 F^2}{\Delta\varepsilon} \quad (4.35)$$

donde el valor de $\Delta\varepsilon$ depende de si ambas moléculas se excitan o solo se produce la excitación de una de las moléculas.

³²La polarizabilidad de una molécula cuantifica la tendencia relativa de que su distribución electrónica pueda ser distorsionada bajo la acción de un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ión cercano o una molécula polar.

Cuando solo se produce la excitación de una de las moléculas $\Delta\varepsilon$ es igual a la energía de excitación de la molécula ε_i en cuestión, mientras que si ambas moléculas se excitan de forma simultánea es igual a la suma $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ de las energías de excitación de ambas moléculas, fenómeno conocido como dispersión.

4.1.3 Estimación basada en la física clásica

Las fuerzas de van der Waals y las energías de interacción correspondientes se pueden estimar con éxito mediante el formalismo de la electrostática clásica. Para este fin se toman en cuenta los diferentes tipos de interacciones que se pueden establecer, los cuales dependen de los momentos dipolares de las moléculas que interactúan. La energía total de interacción se determina a través de la suma de las energías asociadas a cada uno de estos tipos de interacciones.

De acuerdo con el momento dipolar de las moléculas participantes se presentan los siguientes tipos de interacciones:

Interacción de Coulomb (monopolo - dipolo): Tiene lugar entre una molécula con momento dipolar permanente $|\tilde{\mu}|$ (dipolo) y un ión (monopolo) de carga Q , donde la energía potencial de interacción E_C está dada por:

$$E_C = -\frac{Q^2 |\tilde{\mu}|^2}{6 (4\pi\epsilon_0)^2 \kappa_B T} \frac{1}{R^4} \quad (4.36)$$

siendo ϵ_0 la permitividad dieléctrica del medio, κ_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y R la distancia entre el ión y la molécula.

Interacción de Keesom (dipolo - dipolo): Se establece entre dos moléculas polares con momentos dipolares permanentes, donde el potencial de interacción está dado por:

$$E_K = -\frac{|\tilde{\mu}_1|^2 |\tilde{\mu}_2|^2}{3 (4\pi\epsilon_0)^2 \kappa_B T} \frac{1}{R^6} \quad (4.37)$$

Interacción de Debye (dipolo - dipolo inducido): Se establece entre una molécula polar o un ión de carga Q y una molécula no polar con polarizabilidad α_p . Esta interacción causa que en la molécula no polar tenga lugar la aparición de un dipolo inducido. Cuando la interacción ocurre entre un monopolo (ión) y una molécula no polar la energía potencial de interacción E_D se determina como:

$$E_D = -\frac{Q^2 \alpha_p}{2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^4} \quad (4.38)$$

mientras que si la interacción ocurre entre una molécula polar y una molécula no polar:

$$E_D = -\frac{|\tilde{\mu}|^2 \alpha_p}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (4.39)$$

Interacción de dispersión de London (dipolo inducido - dipolo inducido): Si bien las energías de las interacciones de Coulomb, Keesom y Debye pueden calcularse a partir de los principios de la electrostática clásica, esto no ocurre así en el caso de las interacciones de dispersión de London, las cuales se establecen entre las moléculas no polares. Estas interacciones solo pueden ser descritas mediante el formalismo de la química cuántica, y se explican en base a la distorsión de la densidad electrónica de una molécula causada por las fluctuaciones cuánticas de la distribución electrónica de una molécula vecina. A partir de estas consideraciones se obtiene que la energía potencial de interacción E_L está dada por:

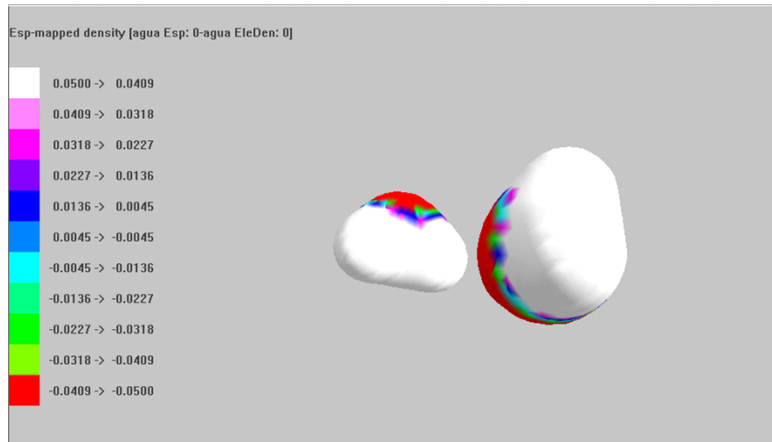
$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{p,i} \alpha_{p,j}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\epsilon_i \epsilon_j}{\epsilon_i + \epsilon_j} \frac{1}{R^6} \quad (4.40)$$

donde ϵ_i y ϵ_j representan las energías de ionización de las moléculas interactuantes.

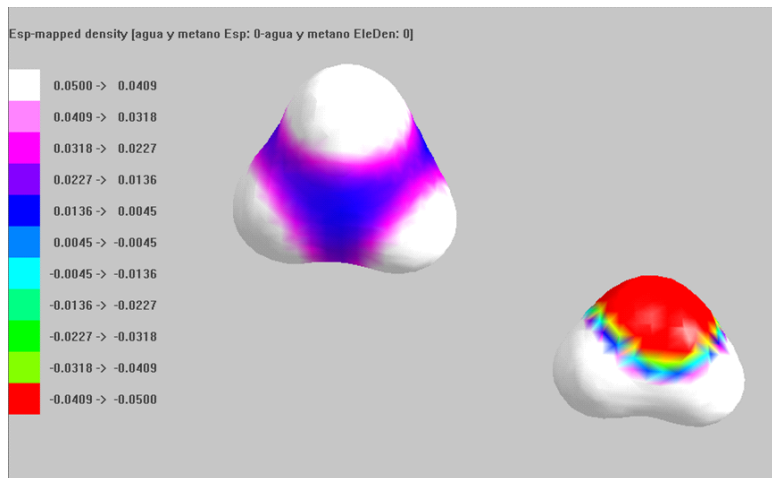
Las interacciones de dispersión de London explican además las interacciones que se producen entre dos átomos, así como los procesos de condensación y solidificación de los elementos químicos y de las sustancias simples compuestas por moléculas mono atómicas.

Desde el punto de vista clásico los procesos de condensación de un gas o de un vapor compuesto por moléculas polares se explican debido a las atracciones entre las polaridades de signos opuestos y la orientación de las moléculas que esto conlleva. Dado que la polaridad es explicada por la diferencia de electronegatividad entre los átomos, significa que los átomos más electronegativos de una de las moléculas tienden a atraer a los átomos menos electronegativos de la molécula vecina. La temperatura incrementa las fluctuaciones en la posición de las moléculas, lo cual contribuye negativamente a que estas se orienten de forma adecuada, disminuyendo así las interacciones de atracción. Por esta razón, los procesos de condensación a presión constante ocurren a través de la disminución de la temperatura. En el caso de las moléculas no polares y de los átomos actúa el mismo principio, salvo que en este caso la aparición de momentos dipolares temporales se debe a las fluctuaciones cuánticas asociadas a la probabilidad de localización de los electrones, fenómeno explicado mediante la química cuántica y la teoría de los orbitales moleculares. En la Figura 4.1³³ se muestra la orientación entre dos moléculas de agua (interacción dipolo - dipolo) y la orientación entre una molécula de agua y una de metano (interacción de dipolo - dipolo inducido).

³³Para la confección de la Figura 4.1 se hizo uso del programa de modelación molecular **ArgusLab.exe**, el cual puede ser descargado a través de la página web <https://arguslab.softonic.com/>



A) 2 moléculas de agua



B) 1 molécula de metano y 1 de agua

Figura 4.1. Interacción entre dos moléculas.

El valor de la energía de atracción inter molecular de largo alcance depende de la composición del sistema y se obtiene mediante la suma de las contribuciones de los diferentes tipos de energía que se encuentren presentes en el mismo. De esta manera, por ejemplo, para sistemas formados por:

i) un solo componente polar:

$$E_a = -\frac{|\bar{\mu}|^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 \kappa_B T R^6}, \quad (4.41)$$

ii) un solo componente no polar:

$$E_a = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\epsilon}{2} \frac{1}{R^6}, \quad (4.42)$$

iii) dos componentes, uno polar y otro no polar:

$$E_a = -\frac{|\tilde{\mu}_1|^2 \alpha_{p,2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} - \frac{|\tilde{\mu}_1|^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 \kappa_B T} \frac{1}{R^6} - \frac{3}{2} \frac{\alpha_{p,2}^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\epsilon_2}{2} \frac{1}{R^6} \quad (4.43)$$

donde en la ecuación (4.43) el primer término de la derecha indica la interacción dipolo - dipolo inducido entre los componentes polar y no polar, el segundo término las interacciones dipolo - dipolo entre las moléculas polares y el tercer término las interacciones de dispersión entre las moléculas no polares.

Generalizando, se puede escribir que las interacciones atractivas de largo alcance responden a una función del tipo:

$$E_a = -K_a \frac{1}{R^6} \quad (4.44)$$

donde K_a es una constante que depende de la composición del sistema. De acuerdo con la ecuación (4.44) la energía de interacción tiende a $-\infty$ cuando $R \rightarrow 0$, pero esta no es una representación realista, ya que a una distancia límite predominan las interacciones de repulsión de Pauli, cuya energía E_r escala con la distancia R :

$$E_r = K_r \frac{1}{R^{12}} \quad (4.45)$$

La energía de interacción total está formada por la contribución de las energías de atracción y de repulsión. A partir de estas consideraciones se han propuesto diferentes expresiones generales, entre las que se pueden mencionar el potencial de Lennard-Jones,³⁴ definido como:

$$V_{LJ} = 4a \left(\left(\frac{b}{R} \right)^{12} - \left(\frac{b}{R} \right)^6 \right) \quad (4.46)$$

donde b se corresponde con la distancia para la cual $V_{LJ} = 0$ y a se relaciona con el valor mínimo de la energía. Otra de las expresiones empleadas es el potencial de Kihara, que constituye una generalización del potencial de Lennard - Jones:

$$V_K = 4a \left(\frac{m}{n-m} \left(\frac{b}{R} \right)^n - \frac{m}{n-m} \left(\frac{b}{R} \right)^m \right) \quad (4.47)$$

$$n > m > 3 \quad (4.48)$$

³⁴Para más detalle consultar el artículo *J. E. Lennard - Jones. (1931). Cohesion. Proceedings of the Physical Society, 43, 461-482*

En la Figura (4.2) se ilustra el comportamiento de ambos potenciales, considerando $a = 100$, $b = 3.5$, $n = 6$ y $m = 4$. Nótese que la distancia de equilibrio que se establece entre las moléculas es aquella para la cual se alcanza el valor mínimo de la energía. Cuando esta distancia se refiere a dos moléculas iguales, esta se identifica con el radio mínimo de van der Waals que caracteriza a la sustancia en cuestión.

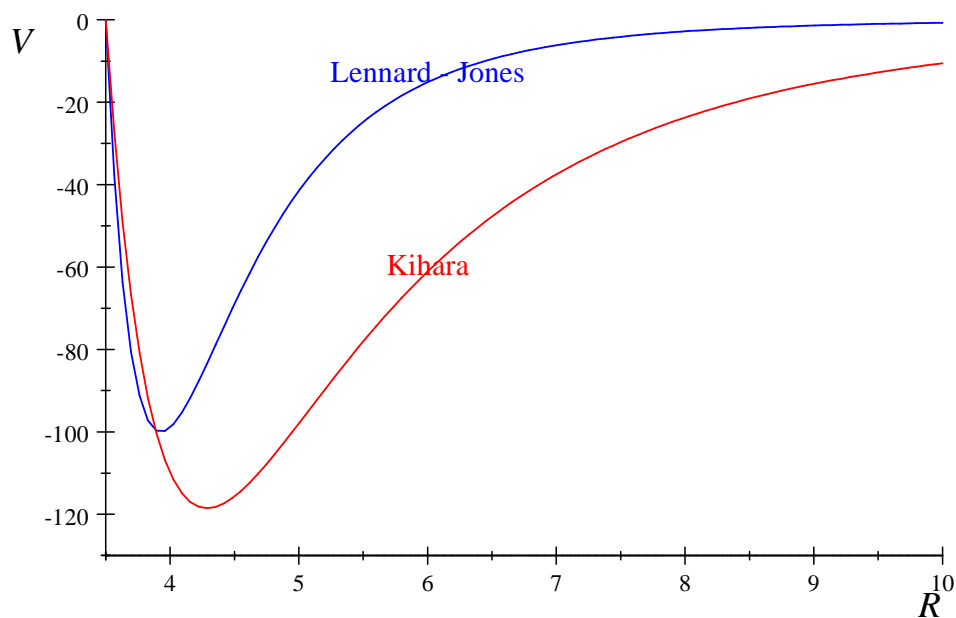


Figura 4.2. Comportamiento del potencial de Lennard - Jones y el potencial de Kihara considerando $a = 100$, $b = 3.5$, $n = 6$ y $m = 4$.

4.1.4 Puente de hidrógeno

El enlace denominado puente de hidrógeno se produce entre un átomo electronegativo A de una molécula y un átomo de hidrógeno H de otra molécula, donde A y H forman enlaces covalentes con los átomos de las moléculas a las cuales pertenecen.

El puente de hidrógeno involucra a los electrones que se encuentran en el orbital molecular HOMO localizado en el átomo A y el orbital molecular no ocupado LUMO asociado al átomo de hidrógeno. Este tipo de enlace puede establecerse entre moléculas que pueden ser o no del mismo tipo y entre dife-

rentes grupos funcionales pertenecientes a una misma molécula, por lo que existen puentes de hidrógeno que pueden ser inter moleculares o intra moleculares. Aunque inicialmente no se había considerado que el puente de hidrógeno fuera un enlace covalente, los resultados experimentales y espectroscópicos han confirmado que este enlace puede ser considerado como parcialmente covalente.

La energía de un puente de hidrógeno es de un orden mayor que la que corresponde a un enlace covalente típico, de ahí que sea un enlace significativamente más débil, aunque su energía es menor a la que corresponde a una interacción de van der Waals. Por esta razón se encuentra en un lugar intermedio entre el enlace covalente y las interacciones de van der Waals. Es característico tanto de moléculas inorgánicas como orgánicas, y en muchos casos se ha encontrado que la longitud del enlace por puente de hidrógeno inter molecular es menor que el radio de van der Waals correspondiente a las moléculas involucradas, aunque es mayor que la longitud de un enlace covalente.³⁵

Este enlace explica las propiedades anómalas que muestran diferentes sustancias, como por ejemplo el agua, cuyos puntos de ebullición y de fusión, respectivamente, son mucho más elevados en comparación con los que exhiben otros hidruros. También es parcialmente responsable de las estructuras secundarias, terciarias y cuaternarias que exhiben las biomoléculas con alto nivel de complejidad.

El enlace por puente de hidrógeno permite explicar la alta viscosidad de algunos líquidos, como la glicerina, así como la solubilidad de muchas sustancias en agua.

Cuando se establece un puente de hidrógeno entre dos moléculas del mismo tipo se forman los dímeros, tales como el $(H_2O)_2$ y $(HF)_2$, donde la fuerza y el ángulo de enlace pueden describirse en términos de las interacciones electrostáticas de largo alcance que involucran los momentos multipolares permanentes de cada una de las moléculas. De esta forma la energía del enlace puede ser estimada a través de la relación:

$$\Delta E = -2 \frac{\beta^2}{\Delta\alpha} = -D_e \quad (4.49)$$

$$\Delta\alpha = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (4.50)$$

donde ε_{LUMO} y ε_{HOMO} son las energías de los orbitales moleculares LUMO y HOMO, respectivamente, β es una integral que toma en cuenta la interacción molecular y se determina experimentalmente y $D_e = 2 \frac{\beta^2}{\Delta\alpha}$ es el parámetro que cuantifica la fortaleza del puente de hidrógeno.

Las moléculas pequeñas pueden agruparse mediante enlaces por puente de hidrógeno para formar las estructuras moleculares que estas sustancias exhiben en el estado cristalino. En la Figura 4.3 se representa en 2D la estructura molecular del hielo cúbico.

³⁵La descripción del puente de hidrógeno a través de la teoría de los orbitales moleculares se presenta en el texto *Valerio Magnasco. (2010). Models for Bonding in Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK*

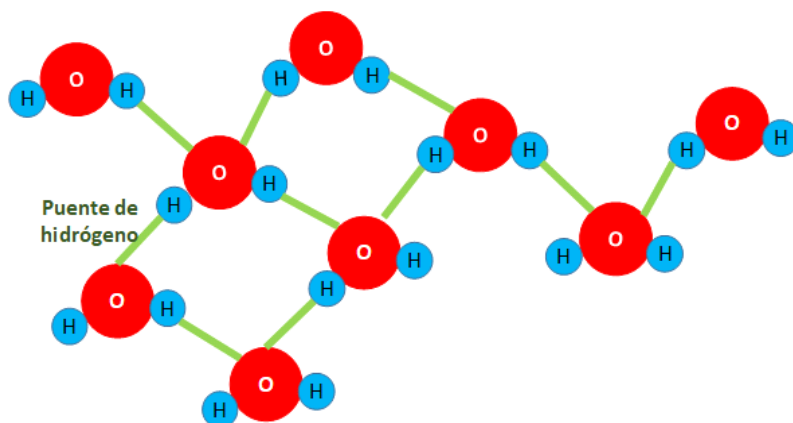


Figura 4.3. Estructura molecular del hielo cúbico visualizada en 2D.

El puente de hidrógeno también se puede considerar que ocurre como resultado de las interacciones de largo alcance, las cuales tienen lugar a través de los momentos multi polares de las moléculas interaccionantes. Este enfoque ha sido particularmente exitoso en la descripción de la forma de dímeros formados por moléculas lineales, donde las interacciones electrostáticas escalan de forma potencial con la distancia R entre las moléculas. Por ejemplo, en el caso del dímero $(H_2O)_2$ se ha encontrado que la energía del enlace se puede estimar a través de la relación:

$$E = \frac{|\tilde{\mu}|^2}{R^3} (\sin \theta \sin \varkappa + 2 \cos \theta \cos \varkappa) \quad (4.51)$$

donde θ es el ángulo de valencia correspondiente a una molécula de agua con momento dipolar $|\tilde{\mu}|$ y \varkappa es el ángulo asociado al enlace de hidrógeno, el cual determina la estructura molecular del dímero.

4.2 Estimación de propiedades termodinámicas

La termodinámica estadística es la rama de la termodinámica que estudia la relación entre las propiedades microscópicas de las moléculas y las propiedades macroscópicas que exhiben las sustancias, las cuales reflejan el comportamiento promedio estadístico de un elevado número de moléculas.³⁶

³⁶Para profundizar sobre termodinámica estadística se recomienda el texto *L. E. Reichl. (1998). A modern course in statistical physics. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA*

Aunque las moléculas tienden en el equilibrio a tener una conformación espacial que corresponde a un mínimo global de la energía, en realidad esta conformación fluctúa en el tiempo, de tal manera que no todas las moléculas que componen un sistema posean los mismos valores de energía. Por otra parte, hay que también tomar en cuenta la energía cinética asociada al movimiento de traslación molecular, la cual depende de la temperatura del sistema.

Para caracterizar un sistema formado por N moléculas se consideran los diferentes valores de energía o niveles de energía ε_i que puede tomar cada molécula individual. A cada una de las formas en que se pueden distribuir las moléculas en los diferentes niveles de energía se le denomina una **partición**, donde el número de formas diferentes de construir una misma partición representa el **número de configuraciones** Ω , el cual es proporcional a la probabilidad de una partición. Si se considera que todos los niveles de energía pueden ser ocupados con la misma probabilidad, entonces la partición más probable es aquella a la cual le corresponde el mayor número de configuraciones.

Para un sistema formado por N moléculas el número de configuraciones Ω está dado por:

$$\Omega = N! \prod_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{1}{n_i!} \quad (4.52)$$

siendo N_ε el número total de niveles de energía y n_i el número de moléculas que se encuentra en el nivel de energía ε_i . El número máximo de configuraciones Ω_{\max} está dado por:

$$\Omega_{\max} = N! \quad (4.53)$$

de tal manera que la probabilidad asociada a una partición se define como:

$$P_p = \frac{\Omega}{\Omega_{\max}} = \prod_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{1}{n_i!} \quad (4.54)$$

Si a un mismo nivel de energía le corresponden g_i configuraciones se obtiene la distribución de probabilidad de Maxwell - Boltzmann:

$$P_{MB} = \prod_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (4.55)$$

la cual es válida si el sistema bajo estudio se puede describir mediante el formalismo de la fisicoquímica clásica, es decir, se considera que las moléculas se visualizan como partículas que no experimentan los efectos cuánticos.

La probabilidad dada por la ecuación (4.55) no es apropiada en los sistemas que no pueden despreciarse los efectos cuánticos, como sucede cuando las partículas son electrones (fermiones) o fotones (bosones). En el caso de los fermiones se aplica la estadística de Fermi-Dirac, donde la distribución de probabilidad es:

$$P_{FD} = \prod_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (4.56)$$

mientras que en el caso de los bosones se aplica la estadística de Bose - Einstein a partir de la cual se obtiene:

$$P_{BE} = \prod_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (4.57)$$

Si el número total de moléculas N es muy alto, entonces el número de moléculas n_i en el nivel de energía ε_i puede suponerse como una variable continua, de tal manera que las ecuaciones (4.55) a (4.57) se reescriben como:

$$P_{MB} = \frac{g_i}{\exp(a + b\varepsilon_i)} \quad (4.58)$$

$$P_{FD} = \frac{g_i}{\exp(a + b\varepsilon_i) + 1} \quad (4.59)$$

$$P_{BE} = \frac{g_i}{\exp(a + b\varepsilon_i) - 1} \quad (4.60)$$

donde el parámetro a depende de la estadística en cuestión. El valor de la constante b es la misma para las tres estadísticas y se deduce a partir de la ecuación de Boltzmann:

$$S = \kappa_B \ln \Omega, \quad (4.61)$$

la cual relaciona el número de configuraciones Ω con la entropía S del sistema, y la relación entre el calor Q , la energía interna U y la entropía S establecida en la termodinámica clásica:

$$Q = U - TS \quad (4.62)$$

de tal forma que:

$$b = \frac{1}{\kappa_B T} \quad (4.63)$$

y las ecuaciones (4.58), (4.59) y (4.60) se escriben:

$$P_{MB} = \frac{g_i}{z \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{\kappa_B T}\right)} \quad (4.64)$$

$$P_{FD} = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{\kappa_B T}\right) + 1} \quad (4.65)$$

$$P_{BE} = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{\kappa_B T}\right) - 1} \quad (4.66)$$

En la ecuación (4.64) z representa la **función de partición**, la cual está definida como:

$$z = N \exp a \quad (4.67)$$

$$z = \sum_{i=1}^{N_\varepsilon} \frac{g_i}{\exp(b\varepsilon_i)} \quad (4.68)$$

En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento cualitativo de las diferentes funciones de distribución de probabilidad.

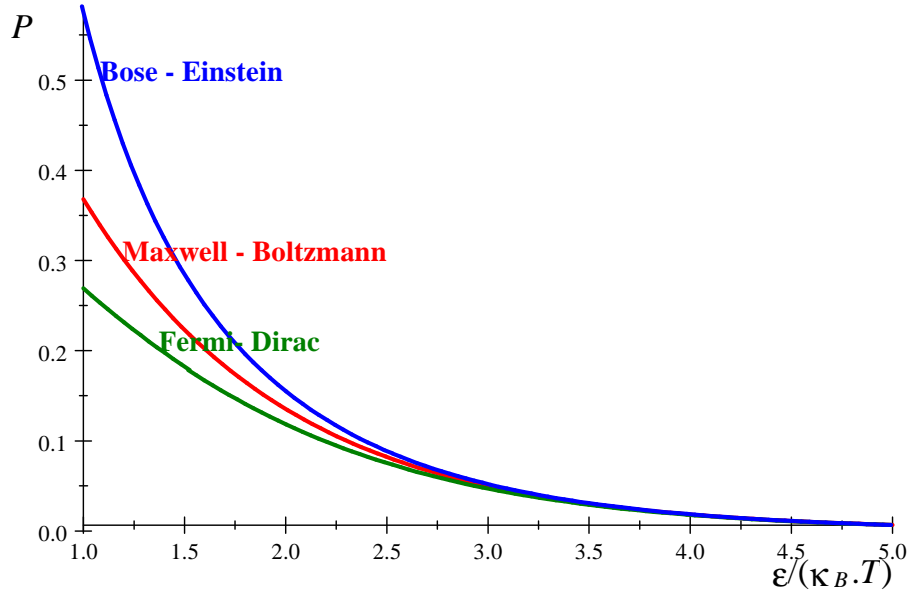


Figura 4.4. Comportamiento de la función de distribución de Maxwell - Boltzmann, Fermi - Dirac) y Bose - Einstein considerando $g_i = 1$ y $\varepsilon_f \simeq 0$.

4.2.1 Variables termodinámicas y función de partición

A partir de las ecuaciones (4.61), (4.62) y (4.68) es posible obtener la relación entre el valor de las variables termodinámicas y la función de partición, lo que permite expresar las variables macroscópicas en función de la energía y conformación de las moléculas que componen el sistema.

De esta manera, se obtiene:

- Para la energía interna U :

$$U = nR_0T^2 \frac{d \ln z}{dT} \quad (4.69)$$

- Para la presión P :

$$P = nR_0T \left[\frac{\partial \ln z}{\partial v} \right]_T \quad (4.70)$$

- Para la energía libre de Gibbs G :

$$G = nR_0T \left(\left[\frac{\partial \ln z}{\partial v} \right]_T - \ln z \right) \quad (4.71)$$

- Para la entropía S :

$$S = \kappa_B \frac{\partial (T \ln z)}{\partial T} \quad (4.72)$$

- Para la ecuación de estado:

$$Pv = \kappa_B T \ln z \quad (4.73)$$

En las ecuaciones de (4.69) a (4.73) R_0 es la constante de los gases, n es el número de moles y v el volumen total del sistema.

A continuación se presenta la aplicación de los principios de la termodinámica estadística para describir el comportamiento de las propiedades de los gases, los líquidos y los metales.

4.2.2 Gases ideales

Los gases ideales se visualizan como un sistema formado por N átomos o moléculas de la misma especie que no interactúan entre sí, por lo que se desprecian los efectos asociados a las interacciones inter moleculares.

La energía total ε_i se describe a través de la suma de la energía cinética ε_c , que se relaciona con el movimiento de las moléculas y las fluctuaciones térmicas y las energías rotacional ε_r , vibracional ε_v , electrónica ε_e y nuclear ε_n , respectivamente, que tienen que ver con las conformaciones moleculares:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_c + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n \quad (4.74)$$

Ya que se considera que las partículas no interactúan entre sí, el nivel de degeneración y la función de partición se expresan de la forma:

$$g_i = g_c \times g_r \times g_v \times g_e \times g_n \quad (4.75)$$

$$z_i = z_c \times z_r \times z_v \times z_e \times z_n \quad (4.76)$$

donde en un sistema de volumen v :

$$z_c = \frac{(2\pi m \kappa_B T)^{1.5}}{h^3} v \quad (4.77)$$

$$z_r = AT^{\frac{\xi}{2}} \quad (4.78)$$

$$z_v = \begin{cases} \exp\left(-\frac{h\omega}{2\kappa_B T}\right) & \text{para } T \rightarrow 0 \text{ y condiciones normales} \\ BT^f & \text{para } T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (4.79)$$

$$z_e = g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \quad (4.80)$$

$$z_n = g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \quad (4.81)$$

En las ecuaciones (4.77) a (4.81) h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J s), m es la masa de una molécula, ω es la frecuencia de vibración molecular, A y B son constantes, el subíndice 0 se refiere a las energías y el nivel de degeneración en el estado basal y:

$$\xi = \begin{cases} 0 & \text{gases mono atómicos} \\ 2 & \text{moléculas lineales} \\ 3 & \text{moléculas no lineales} \end{cases} \quad (4.82)$$

$$f = \begin{cases} 3N_a - 5 & \text{moléculas lineales} \\ 3N_a - 6 & \text{moléculas no lineales} \end{cases} \quad (4.83)$$

donde N_a es el número de átomos que forman la molécula.

Combinando estas expresiones se obtiene que a temperaturas próximas a la temperatura ambiente normal (25 °C) la función de partición se escribe de la forma:

$$z = CT^{1.5+0.5\xi} \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,0} + \varepsilon_{e,0} + \varepsilon_{n,0}}{\kappa_B T}\right) \quad (4.84)$$

donde C es una constante.

A partir de la función de partición se estima la energía interna U :

$$U = nRT \left(\frac{3}{2} + \frac{\xi}{2} \right) + nN_0 (\varepsilon_{v,0} + \varepsilon_{e,0} + \varepsilon_{n,0}) \quad (4.85)$$

siendo N_0 el número de Avogadro (6.02×10^{23} mol⁻¹) y la capacidad calorífica a volumen constante C_v :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = R \left(\frac{3}{2} + \frac{\xi}{2} \right) \quad (4.86)$$

Es conocido que existe una estrecha relación entre la temperatura y las fluctuaciones en las posiciones y las velocidades de las moléculas, por lo que estas fluctuaciones se conocen como fluctuaciones térmicas. Debido a que a nivel de una molécula individual o para un número de moléculas relativamente pequeño el concepto de temperatura carece de sentido, lo que se cuantifica es la energía cinética:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.87)$$

donde la velocidad v fluctúa de forma aleatoria aún cuando el sistema se encuentre en estado de equilibrio.

El **principio de equipartición de la energía** se basa en considerar que en un gran colectivo de moléculas la temperatura es la resultante macroscópica de la energía cinética promedio E_c de todas las moléculas, de tal manera que:

$$E_c = nN_0 (\gamma_r + \gamma_t + \gamma_v) \frac{1}{2} \kappa_B T \quad (4.88)$$

para cada molécula, donde γ_r , γ_t y γ_v representan el número de grados de libertad asociados a la rotación, traslación y vibración, respectivamente.

4.2.3 Enlace metálico

Como se expone en el Capítulo 3, el comportamiento electrónico de los sólidos se describe a través de la teoría de bandas, donde la banda de conducción se identifica con la banda ocupada de mayor energía, que en el caso de los metales se encuentra parcialmente ocupada. Esto facilita que los electrones de esta banda puedan comportarse como electrones libres, ya que tienen un exceso de energía cinética que facilita su desplazamiento a través de toda de la red cristalina cuando el metal se encuentra bajo los efectos de un campo eléctrico externo.

Para estimar las propiedades termodinámicas de los metales a partir de los principios de la termodinámica estadística se toma en cuenta que los electrones son fermiones. Por lo tanto, al aplicar la estadística de Fermi - Dirac, se obtiene que el número de electrones n_i que tienen energía ε_i está dado por:

$$n_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\kappa_B T}\right) + 1} \quad (4.89)$$

Si la energía ε se considera una variable continua, entonces la función de distribución de electrones $f(\varepsilon)$ que representa el número de electrones que tienen un valor de energía dentro del intervalo $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$ se determina a través de la integral:

$$f(\varepsilon) = \int \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\kappa_B T}\right) + 1} g_i d\varepsilon \quad (4.90)$$

donde se toma como referencia $\varepsilon = 0$ en la banda de conducción. El parámetro $gd\varepsilon$ expresa la degeneración traslacional, la cual se describe mediante la estadística de Maxwell - Boltzmann, de tal manera que:

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{8\pi v \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\kappa_B T}\right) + 1} \quad (4.91)$$

A bajas temperaturas todos los electrones se sitúan en niveles de energía por debajo de la energía de Fermi ε_f , por lo que no tienen energía suficiente para pasar a un estado excitado. Cuando la temperatura aumenta, los electrones pueden situarse en niveles de energía superiores a la energía de Fermi, donde el número de electrones que se encuentran en la banda de conducción puede determinarse a través de la integral:

$$N = \int_0^{\varepsilon_f} df(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_f} \frac{8\pi v \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2} d\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{8\pi v \sqrt{2m^3}}{h^3} \varepsilon_f^{\frac{3}{2}} \quad (4.92)$$

A partir de la ecuación (4.92) se obtiene el valor de la energía de Fermi:

$$\varepsilon_f = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi v} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.93)$$

donde $\frac{N}{v}$ representa el número de electrones por unidad de volumen del metal y m la masa del electrón. La energía interna total U se calcula a través de la integral:

$$U = \frac{8\pi v \sqrt{2m^3}}{h^3} \times \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp\left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_f)}{\kappa_B T}\right) + 1} d\varepsilon \quad (4.94)$$

para la cual se obtiene la solución analítica aproximada:

$$U = \frac{5}{3} N \varepsilon_f \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa_B T}{\varepsilon_f} \right)^2 \right) \quad (4.95)$$

A temperatura ambiente $1 \gg \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa_B T}{\varepsilon_f} \right)^2$ obteniéndose la ecuación de estado:

$$P_e v = \frac{2}{3} U = \frac{2}{5} N \varepsilon_f \quad (4.96)$$

donde P_e es la presión ejercida por los electrones en el seno de un metal de volumen v , la cual es del orden de 10^5 atmósferas.

4.2.4 Gases reales

La suposición de un sistema formado por N partículas no interactuantes, en el cual la energía total del sistema se determina a partir de la suma de las energías individuales de cada una de las partículas, solo puede aplicarse cuando la energía potencial de interacción inter molecular sea mucho menor que la suma de las energías cinéticas de traslación asociadas a cada molécula, lo cual se cumple a bajas presiones y altas temperaturas. A medida que la presión aumenta y/o la

temperatura disminuye el efecto de la interacción inter molecular resulta cada vez más apreciable, y es imposible de eludir cuando se produce la condensación del gas.

Para obtener una descripción aproximada de un sistema formado por N moléculas idénticas interactuantes se asume que las energías rotacionales, vibracionales, electrónicas y nucleares pueden ser despreciadas, de tal forma que cada molécula puede ser visualizada como una partícula clásica. La energía total se determina como la suma de la energía cinética de traslación E_c y la energía de interacción inter molecular E_w :

$$E = E_c + E_w = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{c,i} + \sum_{i=1}^N \varepsilon_{v,i} \quad (4.97)$$

Para un sistema de este tipo la función de partición se escribe:

$$z = C \int \exp(-b(\varepsilon_c + \varepsilon_v)) \prod_{i=1}^N dp_i dr_i \quad (4.98)$$

y puede ser expresada como el producto de dos términos:

$$z = \left[C \int \exp(-b\varepsilon_c) \prod_{i=1}^N dp_i \right] \times \left[\int \exp(-b\varepsilon_v) \prod_{i=1}^N dr_i \right] \quad (4.99)$$

donde r_i se refiere a las coordenadas espaciales de cada molécula con respecto a un centro de masa común, p_i representa el momento de cada molécula y C es una constante de proporcionalidad.

El primer producto de la ecuación (4.99) puede ser sustituido por la función de partición correspondiente a un sistema ideal, de tal forma que:

$$C \left[\int \exp(-b\varepsilon_c) \prod_{i=1}^N dp_i \right] = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m \kappa_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (4.100)$$

mientras que el segundo producto involucra a una integral que combina de forma simultánea las coordenadas de muchas moléculas y se denomina integral de configuración Z_N :

$$Z_N = \left[\int \exp(-b\varepsilon_v) \prod_{i=1}^N dr_i \right], \quad (4.101)$$

de tal manera que la función de partición de un sistema real puede escribirse como el producto de la función de partición de un sistema ideal y un término que toma en cuenta las interacciones inter moleculares:

$$z_{\text{real}} = z_{\text{ideal}} \times Z_N \quad (4.102)$$

La ecuación (4.102) implica que *cualquier propiedad de un sistema real puede escribirse como el valor de esta propiedad calculada para un sistema ideal más una desviación de la idealidad que depende de las interacciones moleculares.*

En la práctica el término de desviación del comportamiento ideal, el cual se involucra explícitamente en las ecuaciones de estado, se estima de forma empírica a partir de los comportamientos experimentales observados, los cuales dependen de la sustancia en cuestión.

En este sentido, para los gases reales dos de las ecuaciones de estado más frecuentemente empleadas son: la ecuación de van der Waals:

$$\left(P + \frac{A}{V_m^2}\right)(V_m - B) = R_0T \quad (4.103)$$

y la ecuación del virial de Kamerling - Onnes:

$$\frac{PV_m}{R_0T} = 1 + \frac{C_1}{V_m} + \frac{C_2}{V_m^2} + \dots = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{V_m^n} \quad (4.104)$$

donde V_m es el volumen molar del gas, A y B son constantes que dependen del tipo de gas, mientras que los coeficientes del virial C_n que aparecen en la ecuación (4.104) dependen del tipo de gas y de la temperatura. Para presiones moderadas (hasta 10 atm) se obtienen predicciones correctas considerando solo el primer término de la sumatoria de la ec. (4.104) o hasta el segundo término para presiones menores que 1000 atm. Para presiones mayores a 1000 atm se presentan problemas de convergencia en la serie, ya que la densidad del gas es muy alta y también las desviaciones de la idealidad.

Los gases en los cuales la corrección de la ecuación de estado involucra solo dos parámetros responden a la ley de los estados correspondientes, la cual plantea que para estos gases la ecuación de estado se escribe:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_{m,r} - 1} - \frac{3}{V_{m,r}^2} \quad (4.105)$$

donde P_r , T_r y $V_{m,r}$ son variables reducidas que representan el cociente entre el valor real de la variable y el valor que toma esta en el punto crítico:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (4.106)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.107)$$

$$V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (4.108)$$

La ecuación (4.105), cuyas predicciones se muestran en la Figura 4.5, tal vez se pudiera considerar como una ecuación de estado universal, válida para todos los gases.

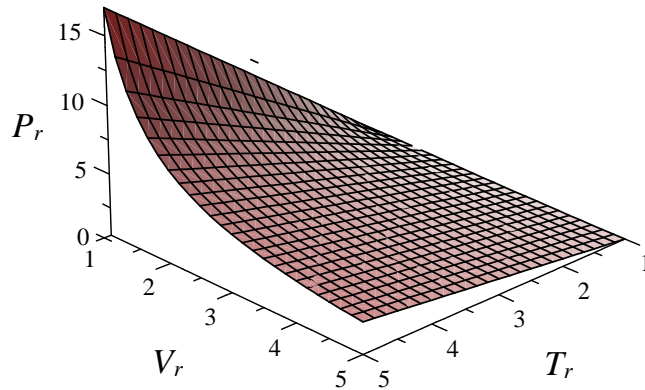


Figura 4.5. Predicciones de la ecuación de estado universal basada en la ley de los estados correspondientes.

4.2.5 Estado líquido

La descripción termodinámica del estado líquido presenta múltiples desafíos debido precisamente a las características que se presentan a escala molecular. Mientras que en el estado gaseoso eventualmente se pueden despreciar las interacciones inter moleculares y en el estado sólido no se toma en cuenta la energía cinética molecular, en el estado líquido, aunque las moléculas interaccionan entre sí de forma significativa, pueden desplazarse unas con respecto a otras, *siendo la energía potencial de interacción inter molecular mayor que la energía cinética*. Como resultado el número de moléculas vecinas que se encuentran alrededor de una molécula de referencia varía de forma espacial, y la densidad molecular en la escala microscópica es diferente a la que observa desde el punto de vista macroscópico.

Existen tres enfoques fundamentales que se han empleado para describir este comportamiento. El primero se basa en visualizar al líquido como un gas donde se establecen interacciones inter moleculares significativas, lo cual eventualmente conlleva a problemas de convergencia de la serie si se aplica un desarrollo virial. El segundo enfoque se basa en visualizar al líquido como un estado sólido desordenado, donde el volumen de líquido se divide en celdas que pueden ser ocupadas por moléculas, las cuales pueden desplazarse entre las celdas. El tercer enfoque,

que es el más moderno, se basa en la función de correlación $g(r)$ que se establece entre pares de moléculas, la cual puede ser obtenida experimentalmente mediante técnicas de difracción de rayos X y de neutrones.

La función de correlación se define como la relación entre el comportamiento de la densidad local microscópica y la densidad macroscópica:

$$g(r) = \frac{\rho(0, r)}{\rho_l} \quad (4.109)$$

donde $\rho(0, r)$ representa el comportamiento promedio del número de moléculas por unidad de volumen que se encuentran alrededor de una molécula central a una distancia radial r y $\rho_l = \frac{N}{v}$ el número total de moléculas N por unidad de volumen v que se observa macroscópicamente. Nótese que la función de distribución radial $\rho(0, r)$ involucra el comportamiento promedio con respecto a un número de configuraciones posibles, tal y como se ilustra en la Figura 4.6.

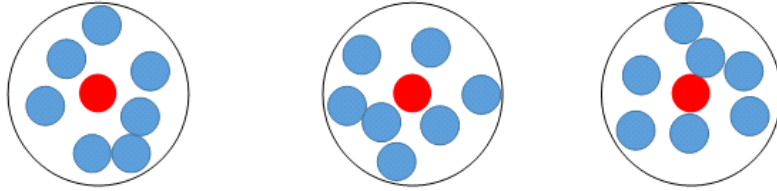


Figura 4.6. Diferentes configuraciones asociadas al comportamiento del número de moléculas que se encuentran alrededor de una molécula central.

La función $g(r)$ cumple con las siguientes propiedades:

$$\lim_{r \rightarrow \sigma} g(r) = 0 \quad (4.110)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (4.111)$$

donde σ determina la distancia mínima a la cual se pueden encontrar dos moléculas tomando en consideración el principio de exclusión de Pauli, y es equivalente al diámetro molecular. Experimentalmente se ha encontrado que esta función presenta un comportamiento periódico amortiguado, tal y como se ilustra en la Figura 4.7.

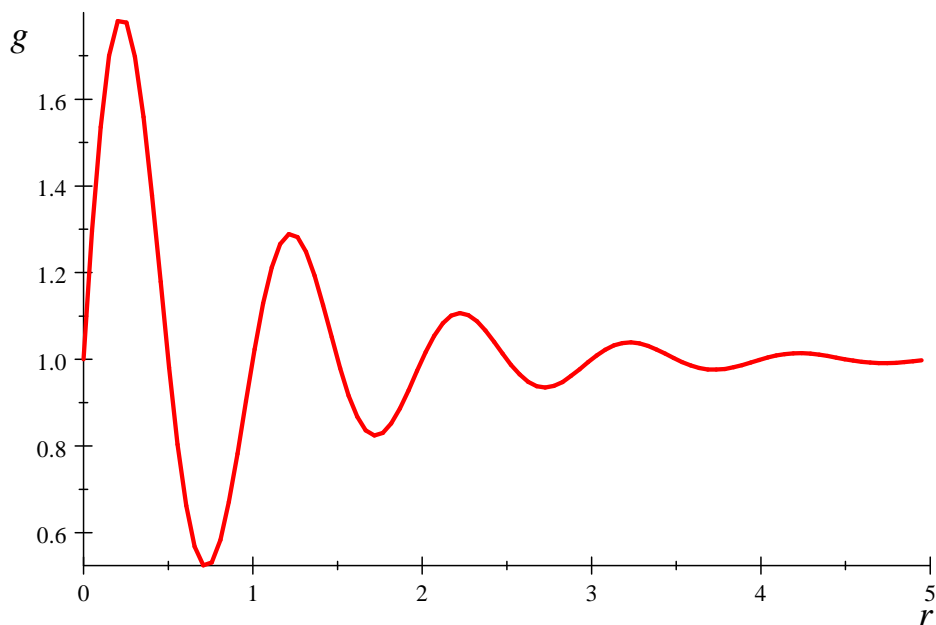


Figura 4.7. Comportamiento cualitativo de la función de distribución radial donde $r = R - \sigma$

La función de distribución radial se encuentra estrechamente relacionada con la función de densidad de probabilidad de encontrar una molécula a una determinada distancia de la otra, de tal manera que:

$$f(r) = \frac{4\pi\rho_l}{N} r^2 g(r) \quad (4.112)$$

Al interpretar el comportamiento experimental observado de la función de correlación se toma en cuenta que el primer máximo (máximo global) se corresponde con la primera capa de solvatación, el segundo máximo con la segunda capa de solvatación, y así sucesivamente.

Las configuraciones moleculares se van volviendo cada vez más desordenadas a medida que la distancia con respecto a la molécula central que se toma como referencia se incrementa, debido a que las capas de solvatación se desplazan unas con respecto a otras. En el caso de los líquidos poli atómicos es necesario considerar las diferentes configuraciones moleculares que se puedan presentar, ya que estas configuraciones influyen sobre las interacciones que se establecen entre las moléculas. La energía interna se expresa como la suma de una contribución ideal y una contribución de las interacciones moleculares U_{int} :

$$U_{int} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{LJ}(r) g(r) r^2 dr \quad (4.113)$$

donde $V_{LJ}(r)$ representa el potencial de Lennard-Jones dado por la ecuación (4.46).

4.3 Estimación de propiedades de transporte

En ingeniería el término *fenómenos de transporte* se refiere a los procesos de transferencia de materia, energía y momento que tienen lugar en los sistemas abiertos o que se encuentran fuera del equilibrio. Estos procesos surgen como consecuencia de la presencia de gradientes de temperatura y concentración para el transporte de masa y energía, respectivamente, y con la presencia de una energía potencial asociada a una diferencia de presión o a efectos gravitatorios, entre otros, en el caso del flujo de fluidos. La existencia de estos procesos constituye una manifestación de la tendencia de los sistemas a alcanzar un estado estacionario, que en el caso de los sistemas cerrados se corresponde con el estado de equilibrio. Desde el punto de vista de la termodinámica estadística estos procesos se estudian a partir del formalismo de los métodos estocásticos basados en la ecuación maestra de Pauli.³⁷

Los procesos asociados al transporte de fluidos, calor y masa juegan un importante papel a nivel industrial, lo cual se debe a la escala de tamaño en que estos procesos ocurren y a la propia naturaleza de las operaciones que se llevan a cabo y la interconexión existente entre estas operaciones. En este contexto, las propiedades de transporte que exhiban las sustancias involucradas en un proceso tecnológico constituyen uno de los factores más importantes que determinan la eficiencia operacional y la factibilidad económica, así como las dimensiones de los equipos durante los procesos de diseño industrial. Existen tres propiedades fundamentales asociadas a los procesos de transporte molecular, las cuales son:

1. Viscosidad μ (Pas): se relaciona con el transporte de cantidad de movimiento, y constituye una medida de la resistencia que muestra un fluido a fluir. El transporte de los fluidos de alta viscosidad implica altos costos de operación debido a las presiones de bombeo requeridas. Es una propiedad de los gases y los líquidos, que son los estados de la materia que permiten que las moléculas se desplacen entre sí.
2. Conductividad térmica k_c ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$): se relaciona con el transporte de calor. Constituye una medida de la facilidad con que la energía de las moléculas se transmite a las moléculas adyacentes. Los materiales con alta conductividad térmica favorecen los procesos de intercambio de calor, mientras que los materiales que tienen baja conductividad térmica suelen emplearse como aislantes para disminuir las pérdidas de calor y ahorrar energía. Es una propiedad que se presenta en gases, líquidos y sólidos.

³⁷Para profundizar más sobre este tema consultar el texto *N. G. van Kampen. (2006). Stochastic Processes in Physics and Chemistry. Ed. Elsevier. Amsterdam*

3. Coeficiente de difusión D_{AB} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$): caracteriza la facilidad con que un soluto A se transporta en el seno de un disolvente B , por lo que esta propiedad se encuentra estrechamente relacionada con todos los procesos de transferencia de masa, determinando de forma significativa la dinámica y eficiencia técnica de los mismos.

Es importante recordar que estas propiedades, características de cada material, se relacionan con los procesos de transporte que involucran el *comportamiento en la escala molecular y las interacciones que se establecen entre las moléculas*. En el caso de los fluidos, el transporte de cantidad de movimiento, energía y masa puede ocurrir mediante el mecanismo convectivo, el cual generalmente es más rápido y eficiente que el mecanismo de transporte molecular. De forma general, las tres propiedades de transporte dependen de las condiciones del sistema, específicamente de la temperatura, la presión y la composición.

Debido a su importancia en la escala industrial se han llevado a cabo un número significativo de estudios que tienen como propósito desarrollar modelos que permitan estimar el comportamiento de estas propiedades, lo cual resulta clave cuando se trata de obtener nuevos productos y materiales. Estos modelos se han obtenido a partir de consideraciones teóricas, experimentales o una combinación de ambas, y normalmente involucran propiedades termodinámicas que pueden ser estimadas a partir de las estructuras moleculares y el empleo de la termodinámica estadística. Esto expresa el estrecho vínculo que existe entre la química cuántica, la fisicoquímica y la ingeniería, donde esta última tiene como propósito fundamental aplicar los resultados teóricos verificados en la escala de experimental.

Las interacciones de largo alcance que se establecen entre las moléculas, las cuales dependen, en última instancia, de las configuraciones moleculares y los momentos dipolares, definen las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales tienen lugar los procesos de cambio de fase. A partir de esta consideración, se han obtenido expresiones que permiten relacionar los parámetros del potencial de Lennard - Jones V_{LJ} (ecuación (4.46)):

$$V_{LJ} = 4a \left(\left(\frac{b}{R} \right)^{12} - \left(\frac{b}{R} \right)^6 \right)$$

con las temperaturas normales de fusión y ebullición y los parámetros críticos de la sustancia en cuestión. Estas expresiones se muestran en la Tabla 4.1³⁸, donde T_c [K], P_c [bar] y V_c [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] representan la temperatura, la presión y el volumen molar en el punto crítico, V_b [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] y T_b [K] el volumen molar y la temperatura en el punto de ebullición a una presión de 1 atm, y V_m [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] y T_m [K] el volumen molar y la temperatura en el punto de fusión a una presión de 1 atm.

³⁸En el texto *Robert Byron Bird, Edwin N. Lightfoot, Warren E. Stewart. (2006). Fenómenos de transporte. Ed. Limusa Willey. México* se explica el significado de las propiedades de transporte y su relación con las interacciones moleculares

Tabla 4.1. Estimación de propiedades a partir del potencial V_{LJ}

Punto crítico (V_c, T_c)	Punto crítico (P_c, T_c)	Punto ebullición	Punto de fusión
$b = 0.841V_c^{\frac{1}{3}}$	$b = 2.44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)$	$b = 1.166V_b^{\frac{1}{3}}$	$b = 1.222V_m^{\frac{1}{3}}$
$\frac{a}{\kappa_B} = 0.77T_c$	$\frac{a}{\kappa_B} = 0.77T_c$	$\frac{a}{\kappa_B} = 1.15T_b$	$\frac{a}{\kappa_B} = 1.92T_m$

A partir de la temperatura crítica se puede determinar la integral de colisión Ω^* a una temperatura especificada T :

$$\Omega^* = \frac{0.52487}{\exp(1.0042T_r)} + \frac{2.1618}{\exp(3.1661T_r)} + \frac{1.1615}{(1.2987T_r)^{0.14874}} \quad (4.114)$$

siendo $T_r = \frac{T}{T_c}$ la temperatura reducida.

4.3.1 Estimación de la viscosidad para gases y líquidos puros de bajo peso molecular

La gran mayoría de los modelos que se emplean usualmente para estimar la viscosidad tienen un carácter principalmente empírico, sobre todo en el caso de los líquidos, donde no se conoce exactamente el mecanismo a través del cual ocurre la transferencia de momento.

Para los gases a bajas presiones la viscosidad se puede estimar mediante la relación propuesta por Chapman y Enskog, que toma en cuenta las interacciones que ocurren entre las moléculas:

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{b^2 \Omega^*} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (4.115)$$

donde M [kg mol⁻¹] es el peso molecular del gas y b es el parámetro del potencial V_{LJ} expresado en Å. Para el caso de los líquidos Eyring obtuvo un modelo a partir de suponer que es necesario que las moléculas sobrepasen determinadas barreras energéticas para moverse unas con respecto a otras, de tal forma que:

$$\mu = \frac{N_h}{V_m} \exp\left(\frac{3.8T_b}{T}\right) \quad (4.116)$$

donde $N_h = 3.99 \times 10^{-10} \text{ J s mol}^{-1}$ es el producto del número de Avogadro y la constante de Planck y V_m (m³ mol⁻¹) es el volumen molar a la temperatura T . Otros autores han propuesto modelos que toman en cuenta los grupos funcionales que se encuentran presentes en la molécula,³⁹ como sucede en el caso del método propuesto por van Velzen para hidrocarburos.⁴⁰

³⁹La estimación de la viscosidad a partir de grupos funcionales se reporta en el artículo *L. Yinghua, M. Peisheng, L. Ping. (2002). Estimation of liquid viscosity of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. Fluid Phase Equilibria 198, 123-130*

⁴⁰Los diferentes métodos disponibles para estimar la viscosidad en el estado líquido se describen en el texto *Dabir S. Viswanath, Tushar K. Ghosh, Dasika H.L. Prasad, Nidamarty V.K. Dutt. (2007) Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. Ed. Springer*

4.3.2 Estimación de la conductividad térmica

Estableciendo que el calor se transmite a través de los movimientos y vibraciones de las moléculas, Chapman y Enskog obtuvieron a partir de consideraciones teóricas una expresión para predecir la conductividad térmica similar a la propuesta para la viscosidad (4.115) en gases monoatómicos:

$$k = 1.9891 \frac{\sqrt{T.M^{-1}}}{b^2\Omega^*} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.117)$$

En el caso de los gases poli atómicos se puede utilizar la ecuación de Euren:

$$k = (C_p + 2.484) \left(\frac{\mu}{M} \right) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.118)$$

donde μ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) es la viscosidad y C_p ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) es la capacidad calórica a presión constante.

Para estimar el comportamiento de la conductividad térmica en los líquidos monoatómicos se recomienda el modelo de Birgman, que se basa en suponer que las moléculas se organizan en forma de celdillas cúbicas, donde la energía se transfiere desde un plano de la celdilla a otra a una velocidad que depende de las características del fluido. A partir de estas suposiciones se determinó:

$$k = 2.80\kappa_B \left(\frac{N_0}{V_m} \right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{\left(\frac{C_p}{C_v} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T^{-1}} \quad (4.119)$$

donde N_0 es el número de Avogadro, V_m es el volumen molar, C_v la capacidad calórica a volumen constante, κ_B la constante de Boltzmann y $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$ cuantifica el comportamiento de la densidad ρ con respecto a la presión P a temperatura constante.

La conductividad térmica de sólidos es muy difícil de estimar por métodos teóricos, ya que esta depende de muchos factores, algunos de los cuales resultan muy difíciles de medir o predecir. Por ejemplo, en los materiales cristalinos es muy importante el tamaño de los cristales, en los sólidos amorfos tiene considerable significado la orientación de las moléculas, mientras que en los sólidos porosos esta propiedad depende de la porosidad y del tamaño de los poros. De manera general, los metales son mejores conductores que los no metales, mientras que los sólidos cristalinos conducen mejor el calor que los amorfos. Los materiales porosos son muy malos conductores del calor, de ahí que muchos de ellos sean utilizados como aislantes. La conductividad térmica se incrementa con la temperatura en el caso de los no metales, mientras que en los metales disminuye.

4.3.3 Estimación del coeficiente de difusión

A partir de la aplicación de la teoría cinética y la consideración de las interacciones inter moleculares, Chapman y Enskog obtuvieron una expresión semejante a las obtenidas para la estimación de la viscosidad y la conductividad

térmica, la cual es válida para gases no polares y para la difusión de un gas polar A en una sustancia no polar B . Esta relación involucra los parámetros de los potenciales V_{LJ} y en los pesos moleculares M_A y M_B , respectivamente, correspondientes al soluto A y el disolvente B :

$$D_{AB} = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A + M_B} \right)} \frac{1}{P (b_{AB})^2 \Omega_{AB}} \quad (4.120)$$

donde:

$$b_{AB} = \frac{1}{2} (b_A + b_B) \quad (4.121)$$

$$a_{AB} = \sqrt{a_A a_B} \quad (4.122)$$

$$\Omega_{AB} = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.1561}} + \frac{0.19300}{\exp(0.476T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.529T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.894T^*)} \quad (4.123)$$

$$T^* = \frac{T}{0.77 \sqrt{T_{c,A} T_{c,B}}} \quad (4.124)$$

La teoría cinética no está suficientemente desarrollada como para poder proponer ecuaciones precisas para predecir la difusividad en disolventes líquidos, por lo que métodos que se emplean se basan en correlaciones empíricas. Entre estas se recomienda la correlación de Wilke - Chang válida para pequeñas concentraciones de A en B :

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} T \frac{\sqrt{\Psi_B M_B}}{\mu (V_B)^{0.6}} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.125)$$

donde $V_B = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ es el volumen molar de B en el punto de ebullición normal, $\mu \text{ cP}$ es la viscosidad de la solución y Ψ_B es el parámetro de asociación para el disolvente⁴¹.

4.4 Resumen

En los enlaces moleculares formados por átomos de naturaleza diferente tiende a existir una densidad electrónica mayor en las cercanías al átomo más electronegativo, generando un momento dipolar eléctrico que depende de esta distribución de carga y de la longitud del enlace. Los momentos dipolares de los enlaces se suman vectorialmente para obtener el momento dipolar eléctrico de la molécula, el cual depende de la simetría molecular y que eventualmente puede ser igual a cero. De esta manera existen moléculas poli atómicas que son no polares, otras son polares (momento dipolar diferente cero), mientras que en moléculas de determinada complejidad pueden existir secciones no polares y polares, como sucede en el caso de los surfactantes.

⁴¹ Ψ_B es igual a 0.8 para el agua, 1.9 para el metanol, 1 para el benceno, éter, heptano y otros solventes no asociados

El momento dipolar en moléculas polares causa que existan interacciones electrostáticas de atracción, las cuales se pueden describir mediante las leyes de la electrodinámica clásica. Estas interacciones explican los fenómenos relacionados con los cambios de fase que experimentan las sustancias cuando cambian las condiciones ambientales. En los átomos y en las moléculas no polares también ocurren cambios de fase, pero las interacciones que existen entre estas moléculas requieren de la química cuántica para su explicación. Estas interacciones atractivas, denominadas interacciones de dispersión, se atribuyen a la formación de dipolos temporales causados por las fluctuaciones cuánticas que ocurren en la densidad electrónica del sistema, y que se pueden describir a través de la teoría de la perturbación de Rayleigh - Schrödinger o el modelo de los dos estados. De esta forma, las interacciones de atracción entre las moléculas, conocidas como interacciones de van der Waals, incluyen de forma explícita las interacciones del tipo dipolo - dipolo, dipolo - dipolo inducido y las interacciones de dispersión. Además de las interacciones de atracción, entre las moléculas se establecen interacciones repulsivas que tienen su origen en las interacciones de espín y el principio de exclusión de Pauli. La suma de las interacciones atractivas y las repulsivas define los diferentes potenciales de interacción entre las moléculas que se han propuesto, tales como el potencial de Lennard - Jones y el potencial de Kihara.

Es evidente, por lo tanto, que las propiedades macroscópicas que exhiben las sustancias se relacionan, en última instancia, con las propiedades de las moléculas que las componen. La termodinámica estadística es la ciencia a través de la cual los valores de las propiedades termodinámicas tales como la entropía, la energía interna y la energía libre, se escriben en base a una función de partición, la cual se relaciona con la probabilidad de que las moléculas tengan determinados niveles de energía. Estos niveles de energía incluyen la suma de las energías electrónicas de las diferentes configuraciones moleculares, las energías de rotación y vibración de los enlaces entre los átomos, los potenciales de interacción molecular y la energía cinética de las moléculas relacionada con la temperatura. La función de partición depende de la estadística y de la función de probabilidad que representa la distribución de las moléculas en los diferentes estados energéticos. Así, los sistemas compuestos por moléculas se aplica la estadística de Maxwell - Boltzmann, en los compuestos por fermiones la estadística de Fermi - Dirac y en los compuestos por bosones la estadística de Bose - Einstein. La ecuación de Boltzmann que expresa la relación entre la entropía y la probabilidad de los estados microscópicos constituye el fundamento de la termodinámica estadística, siendo el objetivo fundamental determinar la función de partición asociada a un sistema dado. En los sistemas en los cuales las interacciones entre las partículas pueden ser despreciadas la función de partición en el equilibrio se expresa como el producto de las funciones de partición asociadas a los tipos de energía considerados, aproximación que se emplea con éxito en el caso de los gases ideales y los metales. Cuando las interacciones moleculares no pueden despreciarse, como en el caso de los casos reales, se ha demostrado que la función de partición se puede escribir como el producto de la función de partición ideal y un término que toma en cuenta las interacciones

moleculares y cuyo valor puede ser estimado a partir de observaciones experimentales. La situación más compleja se presenta en el caso de los líquidos, donde las interacciones moleculares son predominantes.

En el caso de los sistemas que se encuentran fuera del equilibrio (estado no estacionario) se aplica el formalismo termodinámico basado en los procesos estocásticos y en la ecuación maestra de Pauli para obtener las funciones de probabilidad asociadas al comportamiento microscópico de las moléculas. En este contexto, las propiedades de transporte relacionadas con los procesos de transferencia de materia, calor y energía que tienen lugar en los sistemas que se encuentran fuera del equilibrio termodinámico pueden ser predichas a partir de las propiedades termodinámicas de las sustancias y los potenciales de interacción molecular, para lo cual se han propuesto ecuaciones teóricas y correlaciones empíricas obtenidas a partir de las observaciones experimentales.

4.5 Preguntas y Ejercicios

- 4.1 Demostrar a partir de la matriz secular $[\Theta]$ que para una molécula del tipo A_2 el momento dipolar es igual a 0.
- 4.2 Estimar la energía de interacción inter molecular a una temperatura de 300 K para una molécula diatómica para la cual se obtuvo que las energías de los orbitales atómicos de valencia es de -1.5 y -0.9 , respectivamente, la energía de enlace igual a -0.2 , la integral de solapamiento entre los orbitales atómicos es igual a 0.7 y la longitud del enlace igual 10 Å.
- 4.3 Explique los diferentes tipos de interacciones asociadas a las fuerzas de van der Waals y cómo estas influyen sobre los procesos de cambio de fase.
- 4.4 ¿Por qué las interacciones moleculares disminuyen con la temperatura?
- 4.5 La desnaturalización de las proteínas es el proceso asociado a la pérdida de sus estructuras secundarias y terciarias, lo cual causa una disminución apreciable en su actividad biológica. Explique por qué la temperatura influye sobre la ocurrencia de este proceso.

5 Nomenclatura

- BO*: orbitales de Bloch [-]
- C_p : capacidad calorífica a presión constante [$\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$]
- C_v : capacidad calorífica a volumen constante [$\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$]
- CO*: orbitales del cristal [-]
- E : energía total [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- E_c : energía cinética de traslación [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- E_C : energía de correlación electrónica [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- E_I : energía asociada a la correlación de intercambio [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- E_w : energía total de interacción inter molecular [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- E_{XC} : energía de intercambio y correlación [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- G : energía libre de Gibbs [J kg^{-1}]
- g_i : número de configuraciones para un nivel de energía ε_i [-]
- $g(r)$: función de correlación inter molecular para el estado líquido [-]
- $J_{i,j}$: integral de Coulomb [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- k_c : conductividad térmica [$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$]
- $K_{i,j}$: integral de intercambio [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
- M : peso molecular [kg kmol^{-1}]
- m_e : masa del electrón [9.01×10^{-28} g]
- m_j : masa de una partícula j [kg]
- p : Momento de una partícula [N m]
- P : presión [Pa]
- P_e : presión ejercida por los electrones en el seno de un metal [Pa]
- P_p : probabilidad asociada a una partición [-]
- P_{MB} : distribución de probabilidad de Maxwell - Boltzmann [-]
- P_{FD} : distribución de probabilidad de Fermi - Dirac [-]
- P_{BE} : distribución de probabilidad de Bose - Einstein [-]
- Q : calor [J]
- r : distancia entre dos partículas [m]
- S : entropía [J K^{-1}]
- $S_{i,j}$: integral de solapamiento [-]
- T : temperatura absoluta [K]
- T_b : temperatura de ebullición normal [K]
- t_c : densidad de energía cinética [J m^{-3}]
- T_c : energía cinética [J]
- U : energía interna [J]
- V : energía potencial [J]
- v : velocidad de una partícula [m s^{-1}]
- V_m : volumen molar de un gas [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]
- x, y, z : sistema de coordenadas rectangulares
- z : función de partición [-]
- Z_N : integral de configuración [-]
- $\alpha_{i,i}$: energía de los orbitales atómicos [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]

α_p : polarizabilidad de una molécula [$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$]
 $\beta_{i,j}$: energía de enlace entre dos orbitales atómicos [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
 γ : ángulo de torción entre los enlaces [-]
 γ_i : grados de libertad asociados a una propiedad i [-]
 ϵ : permitividad dieléctrica del medio [F m^{-1}]
 ϵ_f : energía de Fermi [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
 ϵ_n : energía del orbital n [**Hartree** = 4.35×10^{-11} erg]
 $\epsilon(\rho_e)$: densidad de energía [J m^{-3}]
 η : función de onda del espín [-]
 θ : ángulo entre dos enlaces adyacentes [-]
 μ : viscosidad [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 μ_{XC} : derivada de la energía de intercambio y correlación electrónica
 $\xi(\epsilon)$: densidad de estados [-]
 ρ_e : funcional de la densidad electrónica [C m^{-3}]
 ρ_l : densidad de un líquido [kg m^{-3}]
 ρ, θ, φ : sistema de coordenadas esféricas
 σ : distancia mínima a la cual se pueden encontrar dos moléculas [m]
 ς : ángulo de rotación de los enlaces [-]
 v : Volumen de un sistema [m^3]
 ϕ_n : función de onda de un orbital atómico n [-]
 ψ : función de onda de un orbital molecular [-]
 Ψ : Función de onda real [-]
 Ω : número total de configuraciones [-]
 Ω^* : integral de colisión [-]
 $F(\mathbf{R})$: campo de fuerzas [N]

Operadores

\mathbf{C}_n : operación de rotación con respecto a un eje n (simetría)
 \mathbf{E} : operación identidad
 \mathbf{E}_c : operador de energía cinética
 \mathbf{F} : operador de Fock
 \mathbf{H} : operador hamiltoniano
 \mathbf{I} : operación de inversión (simetría)
 \mathbf{M}_x : operador momento
 \mathbf{S}_n : operación de rotación impropia (simetría)
 \mathbf{V} : operador de energía potencial
 \mathbf{x} : operador posición
 σ_j : operación de reflexión (simetría)

Vectores y matrices

$[\mathbf{C}]$: matriz de los coeficientes de los orbitales atómicos
 $[\mathbf{C}]_n$: vector de los coeficientes de un orbital molecular
 $[\mathbf{E}]$: matriz de las energías de los orbitales moleculares
 $[\mathbf{I}]$: matriz identidad
 $[\mathbf{R}]$: vector asociado a las posiciones espaciales de los átomos

$[\phi]$: vector asociado a los orbitales atómicos
 $[\varepsilon]$: vector asociado a las energías de los orbitales moleculares
 $\tilde{\mu}$: momento dipolar de una molécula diatómica
 $[\psi]$: vector asociado a los orbitales moleculares
 $[\Theta]$: matriz secular

Constantes físicas

e : carga del electrón $1.60217733 \times 10^{-19}$ C
 h : Constante de Planck $6.6260755 \times 10^{-34}$ Js
 R_0 : constante de los gases 8.314510 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$
 N_0 : número de Avogadro 6.0221367×10^{23} mol $^{-1}$
 ϵ_0 : permitividad dieléctrica en el vacío $8.854187817 \times 10^{-12}$ F m $^{-1}$
 κ_B : constante de Boltzmann 1.380658×10^{-23} J K $^{-1}$

Símbolos

∇ : gradiente de una función $\nabla = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}$
 \perp : perpendicular a

6 Glosario

- **Ab initio:** expresión en latín que significa "desde el principio". En el contexto de la física y la química se refiere a que solo se asumen las leyes físicas bien establecidas, excluyendo aproximaciones o la inclusión de parámetros estimados.
- **Banda de conducción:** orbital cristalino de menor energía, el equivalente del orbital molecular LUMO en una molécula.
- **Banda de valencia:** orbital cristalino ocupado de mayor energía, el equivalente del orbital molecular HOMO en una molécula.
- **Densidad de estados:** función que cuantifica el número existente de estados del sistema físico por cada intervalo de energía.
- **Determinante de Slater:** técnica matemática que se emplea en la mecánica cuántica para garantizar que la función de onda que describe el comportamiento de los fermiones sea anti simétrica y cumpla el principio de exclusión de Pauli.
- **Dinámica molecular:** técnica de simulación por computadora en la que se permite que átomos y moléculas interactúen por un período, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas.
- **Ecuación de Schrödinger:** ecuación obtenida por el físico austríaco Erwin Schrödinger en 1925 para describir el comportamiento de las partículas microscópicas y que es análoga a la ley de Newton en la mecánica clásica. Expresa la ley de conservación de la energía total, la cual está dada por la suma de la energía cinética y la energía potencial.
- **Energía de la banda prohibida:** en el caso de las moléculas, se identifica con la diferencia de energía que existe entre el orbital LUMO y el orbital HOMO, mientras que en el caso de las estructuras cristalinas con la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción.
- **Función de onda:** se obtiene como solución de la ecuación que representa la evolución de la energía de un sistema cuántico y su cuadrado se relaciona con la probabilidad de encontrar una partícula cuando se lleva a cabo una observación.
- **Función propia:** solución de una ecuación diferencial, que en el caso de la física cuántica es la ecuación de Schrödinger.
- **Funcional de la densidad:** procedimiento matemático alternativo para la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica se minimiza con respecto a la densidad electrónica.
- **HOMO:** orbital molecular ocupado de mayor energía.

- **Interacción de Coulomb:** interacción electrostática que se establece entre partículas cargadas.
- **Interacción de Debey:** interacción que se establece entre una molécula polar y una molécula no polar.
- **Interacción de dispersión de London:** interacción que se establece entre moléculas no polares.
- **Interacción de dispersión:** interacción intermolecular débil que surge como resultado de las fuerzas interactivas entre multipolos temporales en moléculas sin momento multipolar permanente.
- **Interacción de Keesom:** interacción que se establece entre moléculas polares, se encuentra estrechamente relacionada con la electronegatividad de los átomos que componen las moléculas que interactúan entre sí.
- **LUMO:** Es el orbital molecular no ocupado de menor energía.
- **Mecánica molecular:** método de modelación empleado para determinar las configuraciones moleculares a partir de la aplicación de las leyes y ecuaciones que se emplean en la física clásica o newtoniana.
- **Método de Hartree - Fock basado en la combinación lineal de orbitales atómicos:** procedimiento iterativo para calcular la mejor solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para moléculas aisladas, donde la función de onda correspondiente a cada uno de los orbitales moleculares se expresa como una combinación lineal de los orbitales atómicos correspondientes a cada uno de los átomos que forman la molécula.
- **Método variacional:** método desarrollado para resolver un problema matemático consistente en buscar máximos y mínimos (o más generalmente extremos relativos) de funciones continuas que dependen de variables independientes.
- **Modelación molecular:** técnica de simulación por computadora que permite visualizar el movimiento de átomos y moléculas que interactúan entre sí.
- **Número de configuraciones:** número total de formas en que se puede seleccionar la partición de un conjunto.
- **Número de oxidación:** se define formalmente como la carga eléctrica hipotética que un átomo tendría si todos sus enlaces con elementos distintos fueran 100 % iónicos. El número de oxidación es positivo si el átomo tiende a ceder electrones y negativo si tiende a recibirlos. La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos que forman una molécula es igual a cero.

- **Operador de Fock:** Es un operador hamiltoniano efectivo en el cual el término potencial que expresa la interacción entre los electrones se calcula a partir de orbitales moleculares supuestos.
- **Optimización:** En el contexto de las matemáticas y la informática este término se refiere a la ejecución de un método para determinar los valores de las variables independientes para los cuales se obtiene el mejor valor de la variable dependiente
- **Orbital anti enlazante:** se forma mediante la combinación de orbitales atómicos cuya simetría una interferencia destructiva, existiendo una densidad electrónica pequeña entre los átomos que desfavorece la formación del enlace químico.
- **Orbitales atómicos:** Representan las regiones próximas al núcleo de un átomo en las cuales se pueden localizar a los electrones.
- **Orbitales auto consistentes:** orbitales moleculares calculados que son prácticamente iguales a los orbitales supuestos que se consideraron para determinar el operador de Fock.
- **Orbitales cristalinos:** son los orbitales moleculares que se forman en una estructura cristalina caracterizada por una repetición espacial de una celda elemental de simetría y configuración molecular dada.
- **Orbital enlazante:** es el orbital molecular que se forma mediante la interferencia constructiva de dos orbitales atómicos de simetría apropiada, de tal manera que el espacio entre los núcleos tiene una densidad electrónica significativa. Son los que contribuyen a la formación de un enlace químico.
- **Orbitales moleculares:** representan las regiones próximas a los núcleos que forman una molécula en las cuales se pueden localizar a los electrones.
- **Orbital no enlazante:** se establece como una combinación de orbitales atómicos que no tienen la energía ni la simetría apropiada para generar una zona de interferencia con una densidad electrónica diferente a la de los átomos correspondientes. No ejercen ningún tipo de contribución a la formación de los enlaces químicos.
- **Partición:** se define como un conjunto A de elementos particulares que pertenecen a un conjunto B, el cual entonces estaría formado por un conjunto de particiones.
- **Principio de equipartición de la energía:** establece que en el equilibrio térmico la energía se reparte en partes iguales entre sus varias formas, de tal manera que la energía cinética promedio en un movimiento de traslación de una molécula debe ser igual a la energía cinética promedio en su movimiento de rotación.

- **Principio de incertidumbre:** es un principio físico que establece que en la escala microscópica no es posible conocer de forma simultánea y precisión absoluta la posición y la velocidad o momento de una partícula.
- **Semi empíricos:** en el contexto de la ciencia se refiere al empleo de métodos o criterios que se basan tanto en las leyes teóricas fundamentales como en las observaciones experimentales.
- **Superficie de Energía Potencial:** describe la energía de la molécula en función de ciertos parámetros, normalmente las posiciones de los átomos.
- **Teoría del enlace de valencia:** es una teoría que explica la naturaleza de un enlace químico en una molécula en términos de las valencias atómicas, las cuales representan el número de electrones que le faltan o debe ceder un elemento químico para completar su último nivel de energía. Se resume en la regla de que el átomo central de una molécula tiende a formar pares de electrones en concordancia con determinadas restricciones geométricas.
- **Valor propio:** escalar que cuando se multiplica por una función es igual al resultado de aplicar un operador matemático sobre esta misma función.
- **Zona de Brillouin:** en la física del estado sólido permite describir el comportamiento de las ondas de Bloch que se propagan en un medio cristalino.

7 Bibliografía

- Albright, T. A.; Burdett, J.K.; Whangbo, M. . (2013). *Orbital Interactions in Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA
- Altmann, S. L. (1991). *Band theory of solids: an introduction from the point of view of symmetry*. Ed. Oxford University Press. USA
- Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. (1976) *Solid State Physics*. Ed. Harcourt College Publishers. USA
- Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. (2010). *Inorganic Chemistry*. Ed. Oxford University Press. USA. 5 Edition.
- Atkins, P. W.; Friedman, R. S. (2010). *Molecular Quantum Mechanics*. Ed. Oxford University Press. USA
- Bird, R. B.; Lightfoot, E. N.; Stewart, W. E. (2006). *Fenómenos de transporte*. Ed. Limusa Willey. México
- Canadell, E.; Doublet, M. L.; Lung C. (2012). *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*. Ed. Oxford University Press. USA
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England
- Fleming, I. (2010). *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK
- Hargittai, M.; Hargittai, I. (2009). *Symmetry through the eyes of a chemist*. Ed. Springer Science+Business Media B.V. doi:10.1007/978-1-4020-5628-4
- Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons Ltd. England
- Kantorovich, L. (2004). *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. Ed. Springer Science+Business Media Dordrecht. USA
- Koch, W.; Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. Germany
- Kohanoff, J. (2010). *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Ed. Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511755613
- Leach, A. (2001). *Molecular Modelling Principles And Applications*. Ed. Pearson. USA
- Lennard - Jones, J. E. (1931). Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43, pp 461-482

- Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Ed. Pearson Educación S.A. España
- Magnasco, V. (2010). *Models for Bonding in Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK
- Ortiz del Toro, P. J.; Pérez Martínez, C. S. (2016). *Química cuántica*. Ed. Felix Varela. Cuba
- Parr, R. G.; Yang, W. (1989). *Density functional theory of atoms and molecules*. Ed. Oxford University Press. USA
- Reichl, L. E. (1998). *A modern course in statistical physics*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA
- Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons
- Rosenblum, B.; Kuttner, F. (2016). *El enigma cuántico. Encuentros entre la física y la conciencia*. Ed. Tusquets Editores. España
- Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. (1982). "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". *Journal of Chemical Physics* 76 pp. 637-649
- Szabo, A.; Ostlund, N. S. (1996). *Modern quantum chemistry*. Ed. Dover Publications, INC. USA
- Yinghua, L.; Peisheng, M.; Ping, L. (2002). "Estimation of liquid viscosity of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method". *Fluid Phase Equilibria* 198, 123-130
- van Kampen, N. G. (2006). *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Ed. Elsevier. Amsterdam
- Viswanath, D. S.; Ghosh, T. K.; Prasad, D.H.L.; Dutt, N.V.K. (2007) *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Ed. Springer

8 Respuesta de los ejercicios propuestos

Capítulo 1

1.2 La ecuación de Schrodinger para este sistema se escribe como:

$$\begin{aligned}-\frac{d^2\Psi}{dx^2} - k\Psi &= E\Psi \\ \Psi(0) &= 0 \\ \Psi(L) &= 0\end{aligned}$$

y tiene como solución:

$$\Psi = 2\sqrt{\frac{\pi}{L} \frac{n}{2\pi n - \sin 2\pi n}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

donde los valores de energía están dados por:

$$E_n = \frac{\pi^2}{L^2}n^2 - k$$

1.3 Existen tres valores propios y tres vectores propios asociados, los cuales son:

$$\begin{aligned}\lambda_1 = -1.77 \leftrightarrow [\mathbf{v}_1] &= \begin{bmatrix} 0.95 \\ -0.3 \\ 0.02 \end{bmatrix} \\ \lambda_2 = 4.14 \leftrightarrow [\mathbf{v}_2] &= \begin{bmatrix} 0.3 \\ 0.93 \\ -0.16 \end{bmatrix} \\ \lambda_3 = -1.77 \leftrightarrow [\mathbf{v}_3] &= \begin{bmatrix} 0.02 \\ 0.16 \\ 0.98 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

1.4 El valor óptimo de x que minimiza la función es $x_0 = 0.13$, y el mínimo correspondiente es $g_{\min} = 0.93$

Capítulo 2

2.6 La función de onda se escribe de la forma $\Psi = \alpha_{1,1}\beta_{1,2}\phi_{1,1}\phi_{1,2} - \alpha_{1,2}\beta_{1,1}\phi_{1,1}\phi_{1,2}$

2.7 El orbital molecular está dado como una combinación de orbitales atómicos y se escribe $\psi = C_1\phi_{1,s} + C_2\phi_{2,s}$

2.8 El comportamiento de la densidad de energía está dado por:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dr} &= 2.871 \exp\left(-\frac{5}{3}Kr^2\right) - \frac{0.056 \exp\left(-K\frac{4}{3}r^2\right)}{0.079 + \exp\left(-\frac{1}{3}Kr^2\right)} \\ &\quad - 0.739 \exp\left(-K\frac{4}{3}r^2\right) + \exp(-Kr^2) V \\ &\quad + \int \frac{\exp(-Kr^2) \exp(-Kr_1^2)}{2|r_1 - r|} dr_1 \end{aligned}$$

Capítulo 3

3.1 Se obtiene un orbital molecular enlazante cuya función de onda y energía están dadas por:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.943\,63\phi_1 + 0.331\,01\phi_2 \\ \Delta E_1 &= -0.256\,12 \end{aligned}$$

y un orbital orbital molecular anti enlazante con función de onda y energía dadas por:

$$\begin{aligned} \psi_2 &= 0.331\,01\phi_1 - 0.943\,63\phi_2 \\ \Delta E_2 &= 0.256\,12 \end{aligned}$$

3.2 Se obtienen dos orbitales moleculares enlazantes con funciones de onda y energías:

$$\begin{aligned} \psi_\sigma &= 0.707\,11\phi_{1,s} + 0.707\,11\phi_{2,s} \\ \varepsilon_\sigma &= -0.2 \\ \psi_\pi &= 0.707\,11\phi_{1,p} + 0.707\,11\phi_{2,p} \\ \varepsilon_\pi &= -0.1 \end{aligned}$$

y dos orbitales anti enlazantes con funciones de onda y energía:

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma^*} &= 0.707\,11\phi_{1,s} - 0.707\,11\phi_{2,s} \\ \varepsilon_{\sigma^*} &= 0.2 \\ \psi_{\pi^*} &= 0.707\,11\phi_{1,p} - 0.707\,11\phi_{2,p} \\ \varepsilon_{\pi^*} &= 0.1 \end{aligned}$$

3.3 Se obtienen 4 orbitales moleculares con funciones de onda y energías dadas por:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= 0.58779\phi_1 + 0.95106\phi_2 + 0.95106\phi_3 + 0.58779\phi_4 \\
\varepsilon_1 &= \alpha + 1.618\beta \\
\psi_2 &= 0.95106\phi_1 + 0.58779\phi_2 - 0.58779\phi_3 - 0.95106\phi_4 \\
\varepsilon_2 &= \alpha + 0.61803\beta \\
\psi_3 &= 0.95106\phi_1 - 0.58779\phi_2 - 0.58779\phi_3 + 0.95106\phi_4 \\
\varepsilon_3 &= \alpha - 0.61803\beta \\
\psi_4 &= 0.58779\phi_1 - 0.95106\phi_2 + 0.95106\phi_3 - 0.58779\phi_4 \\
\varepsilon_4 &= \alpha - 1.618\beta
\end{aligned}$$

3.4 El comportamiento de la energía en la zona de Brillouin está dada por:

$$\varepsilon(k) = -0.9 - 0.6 \cos(2\pi k)$$

donde:

$$-\frac{1}{2} < k < \frac{1}{2}$$

Capítulo 4

4.1 Para una molécula diatómica formada por dos átomos del mismo tipo la matriz secular se escribe de la forma

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

y a partir de los vectores propios se obtiene que el orbital molecular de menor energía es

$$\psi = \phi_1 + \phi_2$$

como el coeficiente asociado a cada uno de los orbitales atómicos es igual a 1, se obtiene $\lambda_A = 1$ y, por lo tanto, $q = 0$.

4.2 El comportamiento de la energía de interacción de van der Waals con respecto a la distancia entre dos moléculas está dada por:

$$E_w = \frac{1.2724 \times 10^5}{R^6} \text{Hartree}$$

Mecánica cuántica y termodinámica estadística para ingeniería de
Edgardo J. Suárez Domínguez, Josué F. Pérez Sánchez y Elena P. Izquierdo
Kulich, publicado por la Universidad Autónoma de Tamaulipas y Colofón. El
cuidado editorial estuvo a cargo del Consejo de Publicaciones UAT.

Este material engloba los fundamentos de la química cuántica y computacional, analizando sus resultados como una contribución al desarrollo tecnológico mediante la vinculación de la teoría y la práctica, pues la química computacional es una herramienta que no solo permite estudiar aspectos como la reactividad química y propiedades de una sustancia específica, sino que además facilita el diseño teórico de nuevos compuestos que permitan satisfacer las necesidades que se presentan en el contexto industrial y biotecnológico. Sin embargo, no es una ciencia de amplio dominio por parte de los ingenieros vinculados a la industria, más enfocados en resolver problemas operacionales y de diseño de equipos, así como en garantizar la factibilidad económica de los procesos y la calidad de los productos obtenidos.

Esta separación entre los químicos teóricos y los ingenieros se debe, en parte, a que los métodos y conceptos que se utilizan en la química cuántica no son para nada triviales, y su comprensión resulta bastante difícil para los no especialistas en el tema. Esto conlleva a que los ingenieros puedan no valorar la importancia de resultados teóricos que pueden ayudar a resolver problemas específicos, mientras que por otra parte los químicos teóricos pudieran sentirse frustrados por la falta de aplicación y valoración de sus resultados.

ISBN UAT: 978-607-8750-49-8
ISBN Colofón: 978-607-635-228-1

ISBN 978-607-635-228-1

