

La Mecánica Cuántica

1. La Química Computacional

La Química Computacional estudia la aplicación de cálculos numéricos al conocimiento de la estructura molecular. Una vez conocida la estructura, es posible predecir características tales como estabilidad de los sistemas químicos, estudiar diferencias energéticas entre diferentes estados, predecir propiedades espectroscópicas o mecanismos de reacción a nivel atómico.

Todo cálculo numérico debe basarse en una teoría molecular, y aplicando esos principios desarrolla los procedimientos matemáticos necesarios para conocer, a fondo, la energía de un sistema. Dos son los principales tipos de modelos teóricos utilizados en los cálculos:

1. Modelos de Mecánica Cuántica, que incluyen:
 - modelos semi-empíricos y
 - modelos *ab initio* y
2. Modelos de Mecánica Molecular, también llamados:
 - Modelos de Campo de Fuerzas
 - Modelos de Potencial Empírico
 - Modelos de Potencial Clásico

En este Tema estudiaremos de forma muy simple los Modelos de Mecánica Cuántica.

2. Los Modelos de Mecánica Cuántica

La Mecánica Cuántica basa todo su desarrollo en la resolución de la Ecuación de Schrödinger cuya fórmula es:

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

Donde:

- Ψ : Es la Función de Onda que describe el estado del sistema y todas sus propiedades
- E : Es la Energía del sistema
- \hat{H} : Es el Operador Hamiltoniano que determina la energía cinética y potencial del sistema

Pero, ¿Qué es un operador?

3. Concepto de Operador

De forma general un operador es simplemente una regla matemática mediante la cual dada una función podemos encontrar otra función. Por ejemplo: Sea \hat{O} el operador que realiza la derivada de una función respecto de la coordenada x . Entonces:

$$\hat{O}f(x) = f'(x)$$

Donde $f'(x)$ es la función derivada de $f(x)$. Al aplicar el operador \hat{O} sobre la función $f(x)$ el resultado es la obtención de la función derivada $f'(x)$.

4. El Operador Hamiltoniano

Por tanto, el Operador Hamiltoniano, según la Ecuación de Schrödinger es un operador que aplicado sobre la función Ψ nos da esa misma función pero multiplicada por la Energía.

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

A Ψ le llamamos La Función de Onda. Es una Función que depende de las coordenadas espaciales y que describe la probabilidad de encontrar a un electrón en un determinado lugar del espacio.

El Operador Hamiltoniano (\hat{H}), es un operador da como resultado la Energía de la molécula. Por ello, se describe a su vez como la suma de dos operadores cada uno de los cuales calcula la energía cinética o potencial de un sistema general.

El Operador Hamiltoniano tiene, por tanto, la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{G} + \hat{U}$$

Donde:

- \hat{G} es el operador Energía Cinética y
- \hat{U} es el operador de Energía Potencial

La energía cinética de un sistema de partículas se expresa como la segunda derivada respecto de las coordenadas espaciales:

$$\hat{G} = \left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \right]$$

Donde el término en derivadas parciales se designa como el operador Laplaciano

$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

De esta forma el Operador Hamiltoniano se transforma en:

$$\hat{H} = \hat{G} + \hat{U} = \left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + \hat{U} \right]$$

No debemos preocuparnos excesivamente del aparato matemático que el cálculo Mecano Cuántico implica, ya que esto excede los límites de este curso y corresponde al campo de la Química-Física.

5. El Sistema Multielectrónico

El Hamiltoniano expresado anteriormente puede utilizarse para resolver de forma exacta un átomo como el Hidrógeno, y de la resolución de esta ecuación diferencial se obtienen los orbitales atómicos de este.

El problema se complica cuando en el sistema existe más de un electrón y más de un protón, ya que entonces el Hamiltoniano necesario sería la suma de los Hamiltonianos individuales para cada uno de los sistemas.

Para un sistema multinuclear y multielectrónico el Hamiltoniano tendría la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{G} + \hat{U} = \hat{G}_{Nuc} + \hat{G}_{Elec} + \hat{U}_{Nuc-Nuc} + \hat{U}_{Elec-Elec} + \hat{U}_{Nuc-Elec}$$

Donde es necesario sumar la Energía Cinética de cada núcleo (\hat{G}_{Nuc}) y de cada electrón (\hat{G}_{Elec}). Asimismo deben incluirse los potenciales debidos a las repulsiones entre los núcleos ($\hat{U}_{Nuc-Nuc}$), las repulsiones entre los electrones ($\hat{U}_{Elec-Elec}$) y las atracciones entre núcleos y electrones ($\hat{U}_{Nuc-Elec}$). Por tanto, cada uno de estos términos es la suma sobre todos los núcleos, electrones o la suma sobre los núcleos y electrones.

$$\hat{G}_{Nuc} = \left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 \right] \hat{G}_{Elec} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 \right]$$

$$\hat{U}_{Nuc-Nuc} = \left[\sum_a \sum_{b < a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \right] \hat{U}_{Nuc-Elec} = \left[\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \right]$$

$$\hat{U}_{Elec-Elec} = \left[\sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right]$$

6. Las Aproximaciones

En un sistema multielectrónico y multinuclear la Ecuación de Schrödinger *no* puede resolverse exactamente y es necesario realizar una serie de aproximaciones:

- La Aproximación de Born-Oppenheimer
- El modelo de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
- El método de Variaciones

6.1. La Aproximación de Born-Oppenheimer

El núcleo de un sistema se mueve mucho más lentamente que los electrones y por tanto ambos movimientos pueden considerarse independientes (aunque no sea totalmente verdad). Esta suposición es lógica ya que la masa del núcleo es 1836 veces mayor que la de los electrones.

Esto permite considerar a los núcleos fijos y resolver el problema solo para los electrones. Con esta aproximación la energía cinética de los núcleos será nula (están fijos y su segunda derivada es cero!) y donde el potencial de interacción núcleo-núcleo es un valor constante, ya que la distancia entre los núcleos permanece fija.

Con esta aproximación la función de onda del sistema ($\psi(R_{Nuc}, r)$) se puede escribir como el producto de dos funciones de onda distintas: una que describe el movimiento electrónico ($\phi_{Elec}(r)$, donde r son las coordenadas de los electrones) y otra que describe el movimiento nuclear ($\psi_{Nuc}(R_{Nuc})$, donde R_{Nuc} son las coordenadas de los núcleos:

$$\psi(R_{Nuc}, r) = \psi_{Nuc}(R_{Nuc})\phi_{Elec}(r)$$

Y ahora podemos resolver:

$$\hat{H}_{Elec}\phi_{Elec}(r) = E_{Elec}(R_{Nuc})\phi_{Elec}(r)$$

Donde:

$$\hat{H}_{Elec} = \hat{G}_{Elec} + \hat{U}_{Elec-Elec} + \hat{U}_{Nuc-Elec}$$

Y la Energía total del sistema según Born-Oppenheimer sería:

$$E_{BO} = E_{Elec} + E_{Nuc-Nuc}$$

6.2. El modelo de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA)

El modelo de CLOA asume que la función de onda electrónica de un sistema polieletrónico debe ser el resultante de realizar una combinación lineal de los orbitales atómicos que pueden calcularse numéricamente para la molécula de Hidrógeno.

$$\phi_{Elec}(r) = \sum_{i=1}^N a_i \chi_i(r_i)$$

Donde:

$\phi_{Elec}(r)$	Función de Onda Electrónica
$\chi_i(r_i)$	Función de Onda de un Orbital Atómico
a_i	Coficiente de participación del Orbital Atómico en la Función de Onda Electrónica completa

6.3. El método de Variaciones

Este método constituye el procedimiento para encontrar la Función de Onda electrónica de un sistema. Asume que si conozco la verdadera $\phi_{Elec}(r)$ para la cual el sistema posee una Energía Electrónica $E_{Elec}(R_{Nuc})$, entonces cualquier función de prueba $\phi_{Pru}(r)$ dará una energía electrónica $E_{Pru}(R_{Nuc})$ mayor, es decir:

$$E_{Pru}(R_{Nuc}) > E_{Elec}(R_{Nuc})$$

Ya sabemos que nuestro sistema siempre se dispone para poseer la energía mínima, por tanto cualquier descripción del sistema que no sea la verdadera debe tener una Energía mayor.

6.4. Aplicación del método de Variaciones

El método de variaciones se aplica de la siguiente forma:

1. Creo una Función de Onda de Prueba aplicando el modelo de CLOA. Los valores de $a_i^\alpha \chi_i$ serán aproximados

$$\phi_{Pru_A}(r) = \sum_{i=1}^N a_i^\alpha \chi_i(r_i)$$

2. Evalúo la Energía de esta Función de Onda

$$\hat{H}_{Elec} \phi_{Pru_A}(r) = E_{Pru_A}(R_{Nuc}) \Rightarrow$$

$$E_{Pr_u_A}(R_{Nuc}) = \int \phi_{Pr_u_A}^*(r) \times \hat{H}_{Elec} \times \phi_{Pr_u_A}(r)$$

3. Modifico los coeficientes a_i y genero una segunda Función de Onda aproximada

$$\phi_{Pr_u_B}(r) = \sum_{i=1}^N a_i^\beta \chi_i(r_i)$$

4. Calculo la energía de esta segunda función

$$E_{Pr_u_B}(R_{Nuc}) = \int \phi_{Pr_u_B}^*(r) \times \hat{H}_{Elec} \times \phi_{Pr_u_B}(r)$$

5. Comparo ambas energías

$$E_{Pr_u_A}(R_{Nuc}) \Leftrightarrow E_{Pr_u_B}(R_{Nuc})$$

6. Si la Energía de la Función de Onda de Pruebas $\phi_{Pr_u_B}$ es mayor que la de $\phi_{Pr_u_A}$ entonces la $\phi_{Pr_u_A}$ está más cerca de la verdadera Función de Ondas, me quedo con ella.

$$E_{Pr_u_B}(R_{Nuc}) > E_{Pr_u_A}(R_{Nuc}) \Rightarrow \phi_{Pr_u_A}(r)$$

7. Si la Energía de la Función de Onda de Pruebas $\phi_{Pr_u_A}$ es mayor que la de $\phi_{Pr_u_B}$ entonces la $\phi_{Pr_u_B}$ está más cerca de la verdadera Función de Ondas, me quedo con ella.

$$E_{Pr_u_A}(R_{Nuc}) > E_{Pr_u_B}(R_{Nuc}) \Rightarrow \phi_{Pr_u_B}(r)$$

8. Vuelvo a 3 utilizando la mejor de las dos Funciones de Onda como $\phi_{Pr_u_A}$ del siguiente paso

Esta operación se repite las veces que sea necesaria hasta alcanzar una Función de Onda que produzca la energía más baja dentro de unos límites de error y se asume que esta debe ser la Función de Onda correcta para el sistema.

Este protocolo permite obtener finalmente una Función de Onda que decimos que es Autoconsistente, y por ello a este protocolo se le designa como Método del Campo Autoconsistente (*Self Consistent Field*). El método para decidir el final de la Búsqueda de la Función de Ondas es el mismo de siempre, que la diferencia de energía entre una Función de Ondas y la siguiente sea menor que un determinado valor (recordad la RMS de Mecánica Molecular).

7. Problemas adicionales en el Cálculo

Uno de los principales problemas del procedimiento variacional es el cálculo de la Energía Electrónica de la Función de Onda de Prueba. La evaluación de:

$$E_{Prub}(R_{Nuc}) = \int \phi_{Prub}^*(r) \times \hat{H}_{Elec} \times \phi_{Prub}(r)$$

Implica evaluar un gran número de integrales de distintos tipos, como:

$$\int \chi_i(1) \nabla^2 \chi_j(1) dV$$

$$\int \chi_i(1) \nabla^2 \chi_j(1) dV$$

$$\int \chi_i(1) \sum_a \frac{Z}{r_{1a}} \chi_j(1) dV$$

$$\int \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(1) \chi_l(2) dV$$

8. Dos alternativas para el Cálculo Mecanocuántico

La resolución de estas integrales puede llevarse a cabo por dos métodos distintas:

- Métodos Ab Initio Resolución numérica de todas las integrales:
- Métodos semiempíricos: Parametrización de los valores de las integrales

En este curso solo realizaremos Cálculos Semiempíricos que tienen un coste computacional aceptable.

9. Los cálculos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos realizan distintas aproximaciones y asumen el valor de determinadas integrales o desprecian algunas de ellas. Entre los distintos métodos podemos destacar:

- ZDO (Zero Differential Overlap)
- CNDO (Complete Neglect Differential Overlap)
- INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap)
- MNDO (Medium Neglect Differential Overlap)
- AM1 (Austin Model 1) Bueno en el cálculo de calores de formación
- PM3 (Parametric Model 3) Bueno en el cálculo de calores de formación
- ZINDO Reproduce transiciones electrónicas

En general todos estos métodos utilizan sólo los orbitales s , y p_x , p_y y p_z para realizar

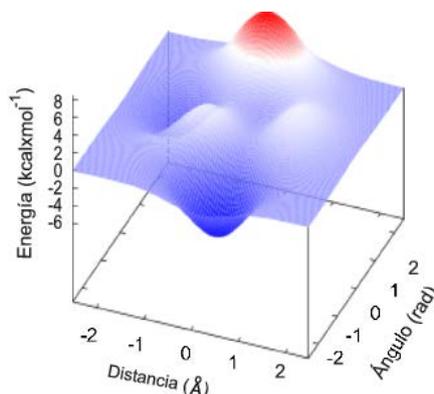
los cálculos, de esta forma disminuyen sustancialmente el tiempo de cálculo. Cada uno de estos métodos establece como evaluar las integrales de solapamiento entre distintos átomos.

Durante este curso se realizarán Cálculos Semiempíricos con el programa MOPAC 7.0 usando los métodos AM1 y PM3 que son aquellos que mejor reproducen los calores de formación.

10. El Problema del Coste Computacional

Cuando una molécula posee un gran número de enlaces existirán múltiples conformaciones distintas. La optimización de la geometría en un cálculo Mecanocuántico requiere determinar la posición de los núcleos, debe realizarse para cada conformación (Los núcleos están fijos según la Aproximación de Born-Oppenheimer) y por tanto evaluar cuál es la conformación más estable es un proceso computacionalmente caro.

Esta dificultad del modelo Mecanocuántico hace que la Modelización Molecular se convierta en el método de elección en sistemas con un gran número de átomos.



11. MOPAC en Brandy Mol

Para conocer cómo llevar a cabo un cálculo semiempírico con BrandyMol, ver el siguiente tutorial: *Cálculo Semiempírico*