

La Búsqueda Conformacional del Estado de Transición

1. El Cálculo del Estado de Transición

La Búsqueda Conformacional en BrandyMol se realiza de la siguiente forma:

1. Dibujar la molécula a estudiar
2. Minimizarla
3. Hacer una Búsqueda Conformacional (SCAN)
4. Estudiar todas las conformaciones obtenidas
5. Estudiar los estados de transición entre dos mínimos distintos
 - a) Búsqueda del Estado de Transición por el método de Trayectoria de Reacción
 - b) Búsqueda del Estado de Transición por el método Saddle
6. Caracterización del Estado de Transición
 - Debe conectar a los mínimos iniciales y finales de la molécula
 - Debe poseer una única frecuencia de vibración negativa
 - La frecuencia de vibración debe ser superior a -80 cm^{-1}

2. La Búsqueda del Estado de Transición por el método Trayectoria de Reacción

En este método se toman las coordenadas cartesianas de los mínimos inicial y final calculando tantos valores intermedios de este vector como estructuras se indican en la ventana de Trayectoria de Reacción (Estructuras).

Es importante escoger un número impar de estructuras de manera que siempre dispongamos de una estructura intermedia que se asemeje al Estado de Transición.

En el cálculo de la Trayectoria de Reacción no se lleva a cabo ningún tipo de optimización de la molécula obtenida. Es necesario, por tanto, optimizar la molécula con el Método Newton (único método útil para máximos) utilizando Saddlepoint como palabra clave para obtener la energía real del Estado de Transición.



Figura 1. Ventana de Trayectoria de Reacción

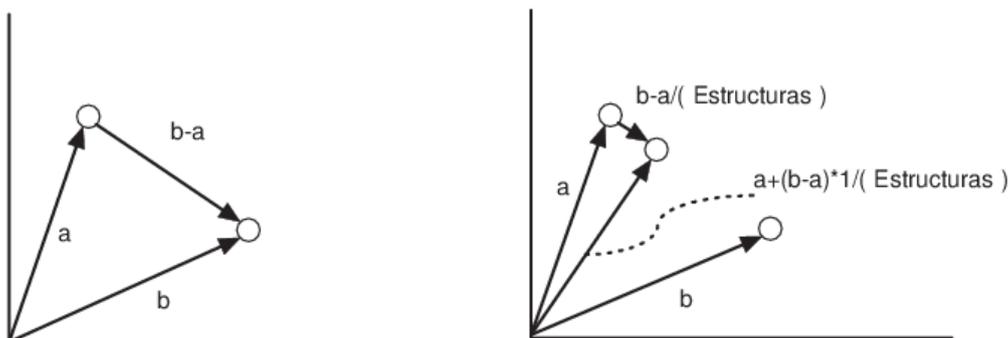


Figura 2. Método de cálculo de la Trayectoria de Reacción

3. Búsqueda del Estado de Transición por el Método Saddle

El Método Saddle es una combinación de distintos algoritmos de búsqueda de máximos en una trayectoria dada. Este método requiere sólo que suministremos las estructuras inicial y final de una molécula, y hace uso de los métodos de Gradiente Conjugado y optimización quasi-Newton.



Figura3. Método de cálculo del Estado de Transición

Es necesario destacar que este método hace realmente una búsqueda del máximo con optimización en la trayectoria de reacción y por ello es posible que se encuentren máximos distintos de los deseados.

Los máximos obtenidos se calculan con una RMS muy alta, por ello es conveniente optimizar la molécula posteriormente con el Método Newton utilizando Saddlepoint como palabra clave.

4. Caracterización del Estado de Transición

Una vez determinado el Estado de Transición, y maximizado usando el Método Newton con Saddlepoint, es necesario caracterizarlo.

El estado de Transición debe cumplir con tres puntos muy importantes:

- Debe conectar a los mínimos iniciales y finales de la molécula
- Debe poseer una única frecuencia de vibración negativa
- La frecuencia de vibración debe ser superior a -80 cm^{-1}

Debemos recordar que las frecuencias de vibración están directamente relacionadas con las constantes de fuerza utilizadas en la Energía Potencial definida en el campo de fuerzas.

$$E_{AB} = K_{AB}(x_{AB} - r_{eq_{AB}})^2$$
$$\frac{\partial E_{AB}}{\partial x_{AB}} = \frac{K_{AB}}{2}(x_{AB} - r_{eq_{AB}})$$
$$\frac{\partial^2 E_{AB}}{\partial x_{AB}^2} = \frac{K_{AB}}{2}$$
$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_{AB}}{\mu}}$$
$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

En una situación de máximo de energía la segunda derivada debe ser menor que cero y por tanto debe poseer una frecuencia negativa.

Para poder llevar a cabo la caracterización del estado de transición deben calcularse sus frecuencias de vibración de la siguiente forma:

1. Calcular las frecuencias de vibración pulsando 
2. Visualizar la frecuencia de vibración negativa (indicada por una I (Imaginaria))

pulsando 

3. Obtendremos una ventana que nos indica las distintas frecuencias obtenidas



4. Confirmar que la frecuencia es superior a -80 cm^{-1} (Imaginaria implica signo negativo)
5. Visualizar esta frecuencia para confirmar que conecta los estados iniciales y finales