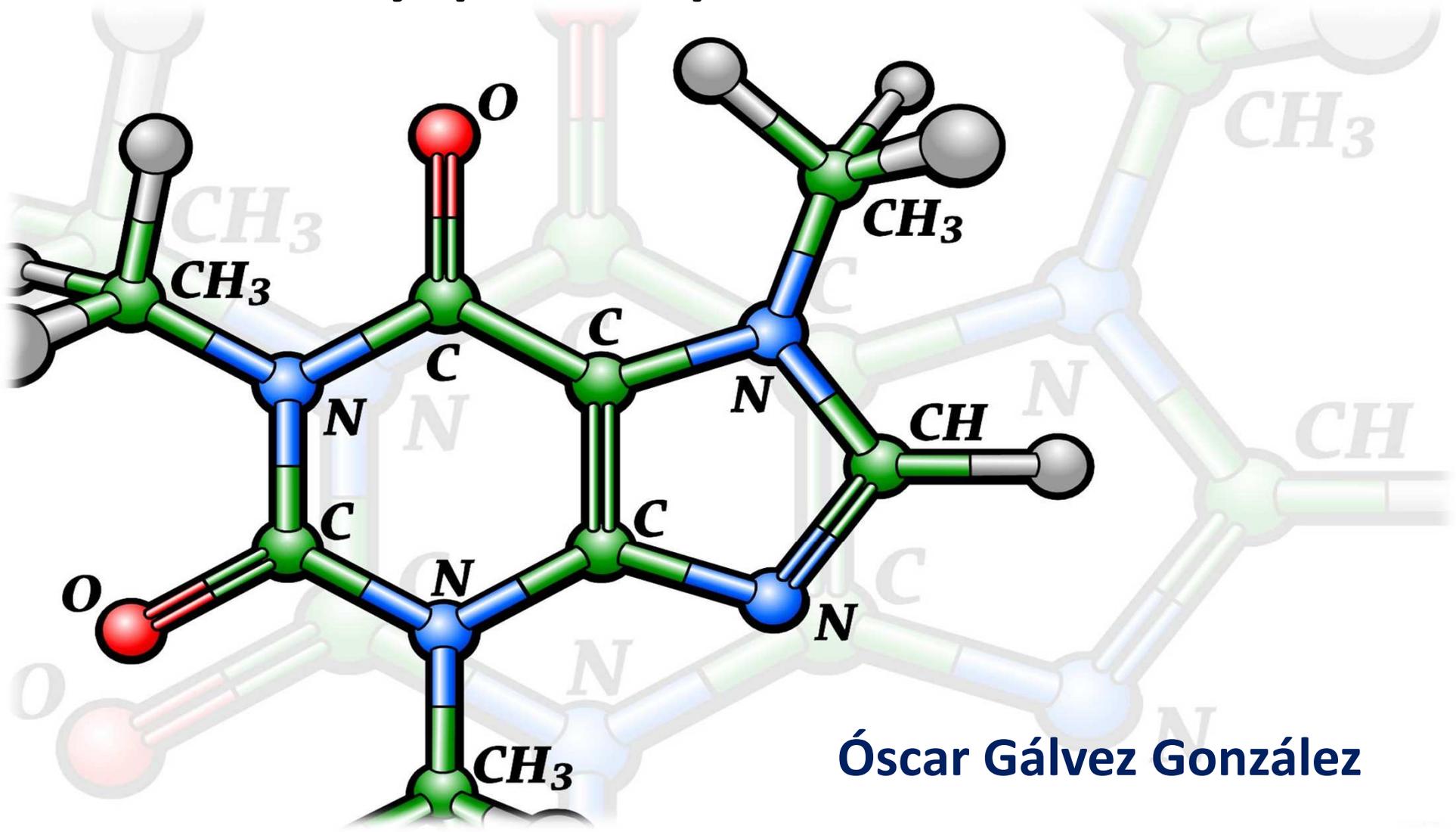
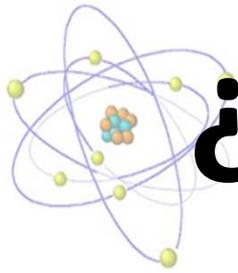


¿Qué es la Química Cuántica y para que sirve?



Óscar Gálvez González

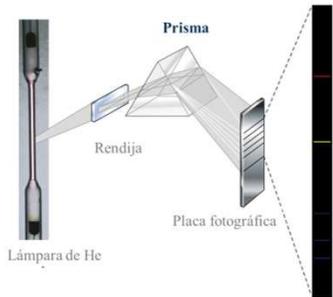
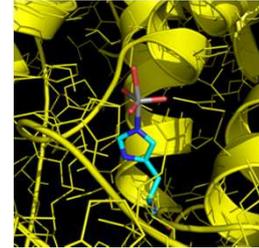


¿Qué vamos a ver hoy?

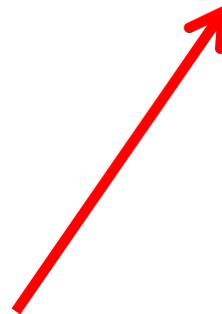
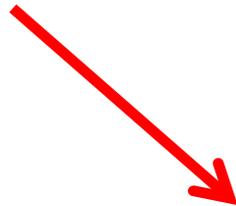
La historia de la química cuántica,
que es la historia de la mecánica cuántica,
que es la historia de lo muy pequeño,
que es la historia del átomo

Algunas aplicaciones “hechas” aquí...

¿Para que sirve?



¿Cómo surge?

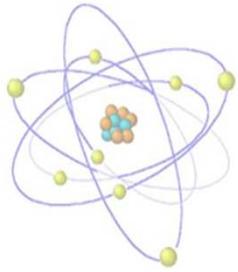


Fundamentos experimentales y
“matemáticos” de la química cuántica

¿Cómo funciona?

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H\Psi = E\Psi$$



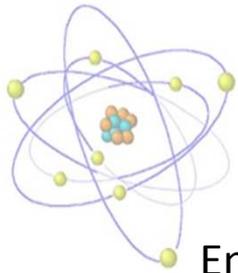
Definición

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

Materia → “Molécula” → Átomo

Entender el comportamiento de la materia y sus propiedades **desde primeros principios** (desde la raíz)

$$H\Psi = E\Psi$$



Un sueño científico

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



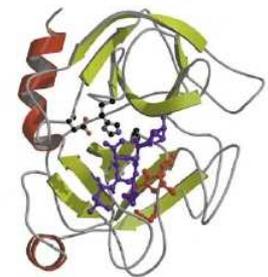
A. Kekule
1829-1896

Imaginemos que por ejemplo...

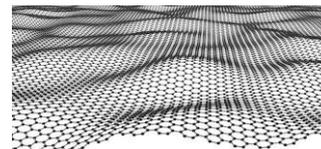
Que sin necesidad de “experimentos” sepamos si el oxígeno y el hidrógeno reaccionarían para formar algún tipo de molécula. Que podamos saber la geometría, forma y diferentes propiedades de esa molécula. Que sepamos si esa molécula se agrega con otras y da algún tipo de sustancia. Que sepamos si esa posible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



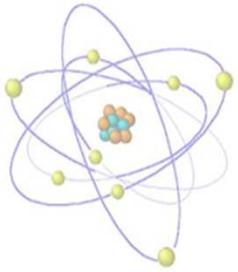
Una proteína que se encuentra en un agente extraño (una bacteria, un virus...). Que podemos conocer su estructura y que función realiza. Que podamos probar y encontrar una molécula que la inhabilite en el caso de que haga algo malo. Y que todo eso lo podamos hacer sin experimentos, ni poner en riesgo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



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



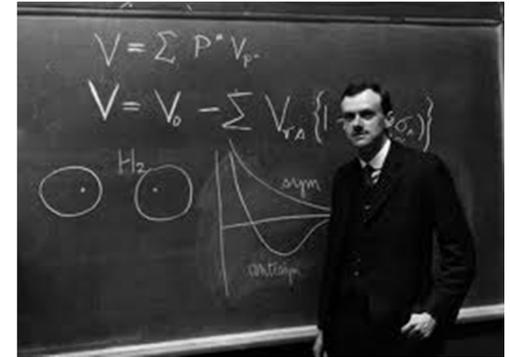
$$H\Psi = E\Psi$$



Y una pesadilla...

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

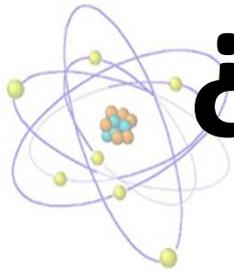
1933 P. Nobel de Física



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

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

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Estaba todo entendido?

S-XIX

Física Clásica

Gravitación

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

Electrostática

$$F = \kappa \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Electromagnetismo

$$1- \quad \nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$2- \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$3- \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$4- \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0$$

Óptica

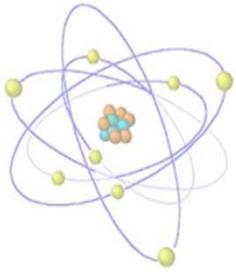
$$n_1 \text{ sen} \theta_1 = n_2 \text{ sen} \theta_2$$

“Átomo”

Componente último e indivisible de la materia

Y empezaron los problemas....

$$H\Psi = E\Psi$$



Un poco de historia

Finales S-XIX y primeros del S-XX La historia del átomo y del mundo cuántico

- Radiación del Cuerpo Negro
- Espectros atómicos
- Rayos Catódicos y modelo de J.J. Thomson
- Experimento y modelo de Rutherford

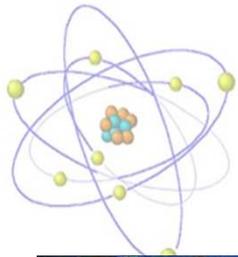
1^{ros} Problemas a la F. Clásica



- Átomo de Bohr

Primer Modelo que “funciona”

$$H\Psi = E\Psi$$

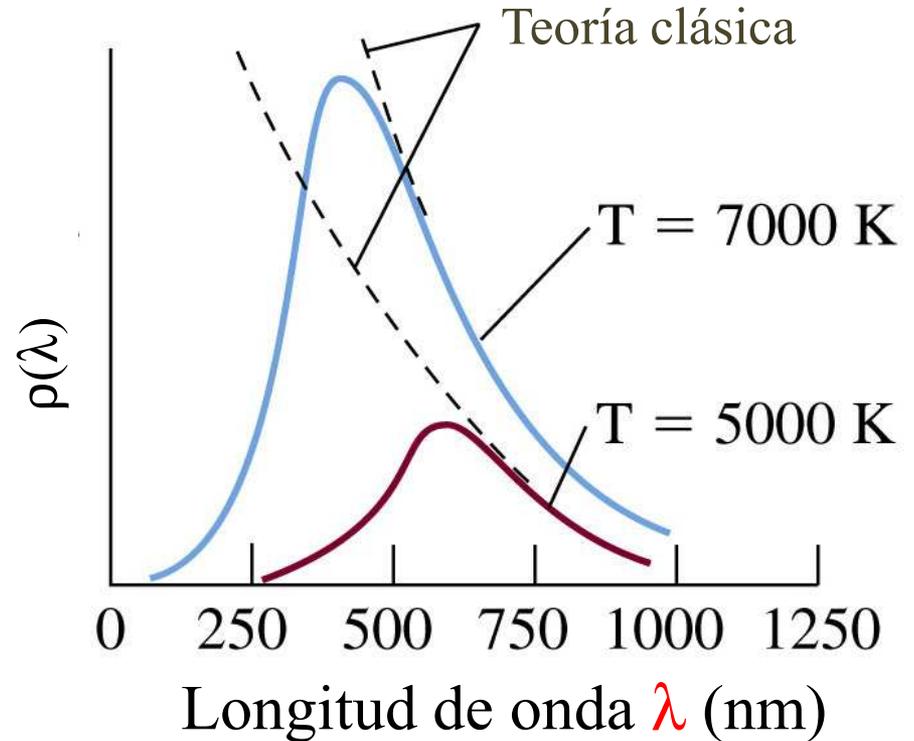
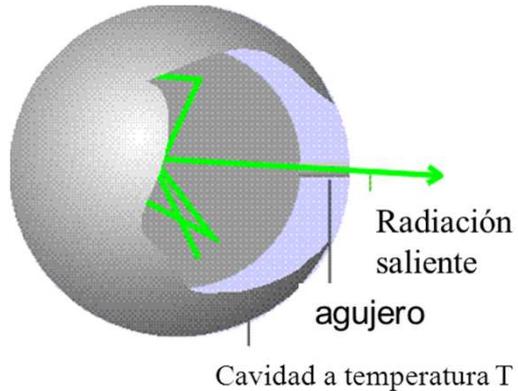


Radiación del Cuerpo Negro

Catástrofe UV

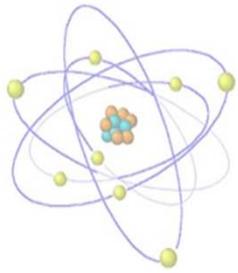


Algo no funciona...



Objeto Físico ideal que absorbe toda la radiación que le llega y la emite en función de su temperatura: El color de los objetos incandescentes

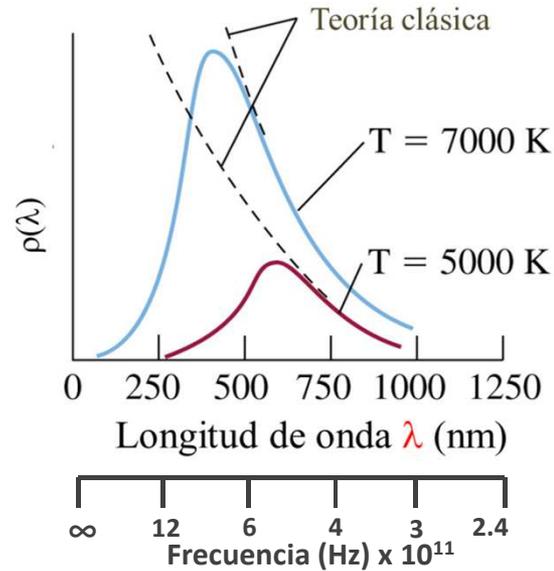
$$H\Psi = E\Psi$$



Radiación del Cuerpo Negro

Clásico $\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu$

$$k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$



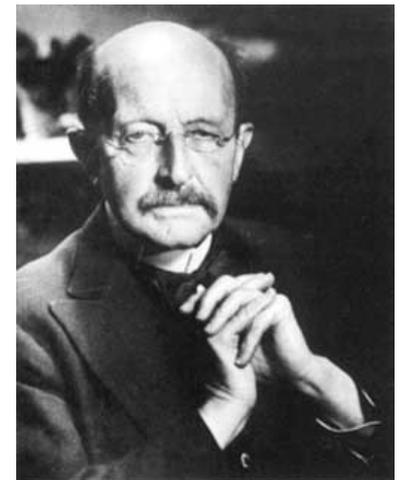
1918 P. Nobel de Físicas

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



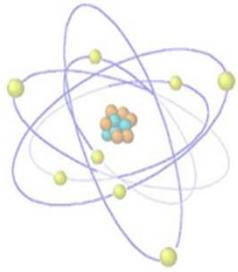
cte Planck

Cuántico $\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \nu^2 d\nu$

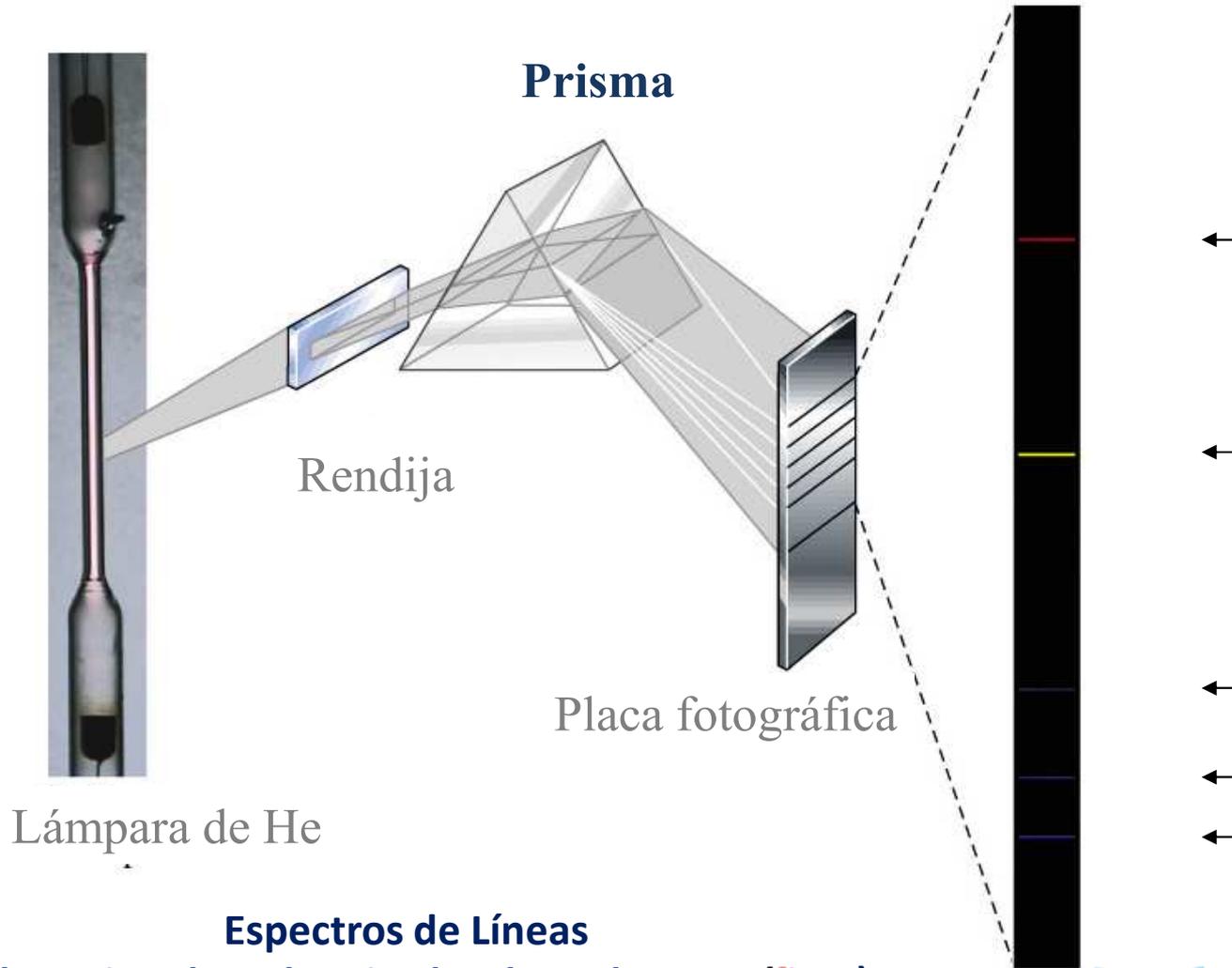


Max Karl Ernst Ludwig Planck
1858-1947

$$H\Psi = E\Psi$$

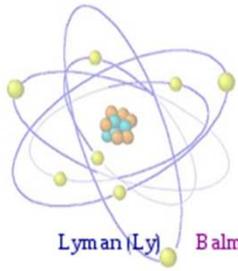


Espectros Atómicos

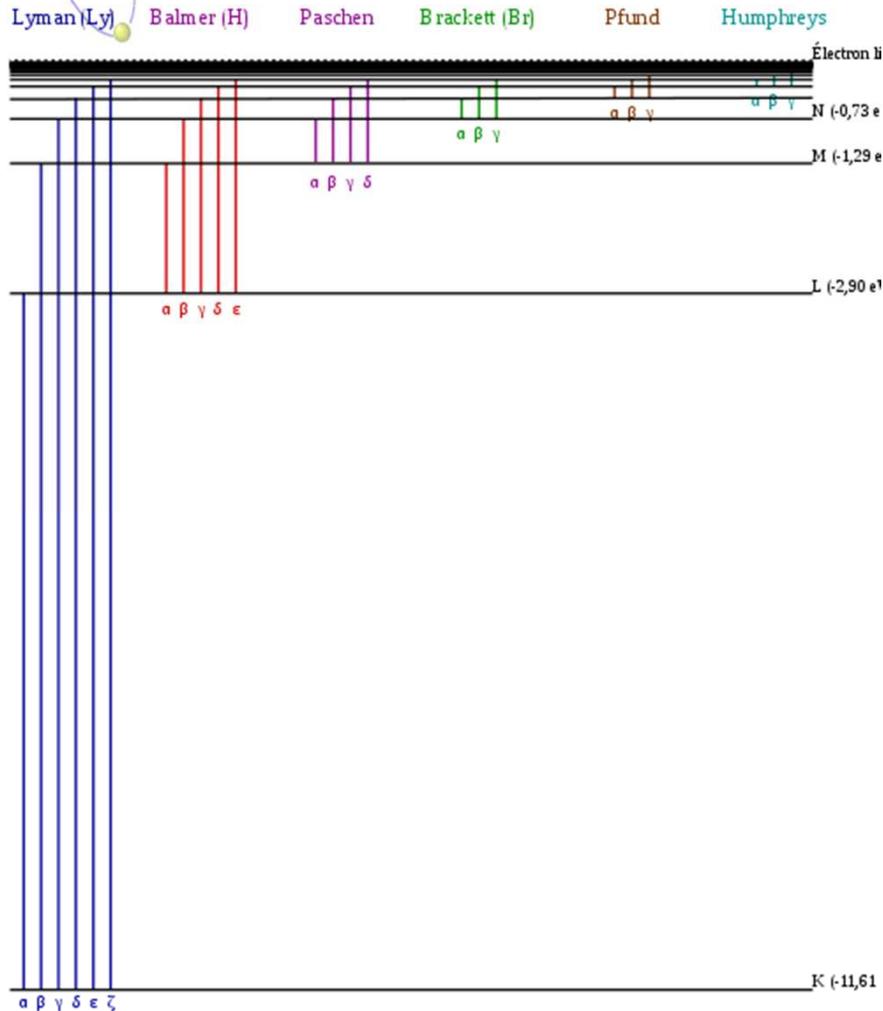


Espectros de Líneas
(sólo emiten luz a longitudes de onda específicas)

$$H\Psi = E\Psi$$



Espectro del Hidrógeno

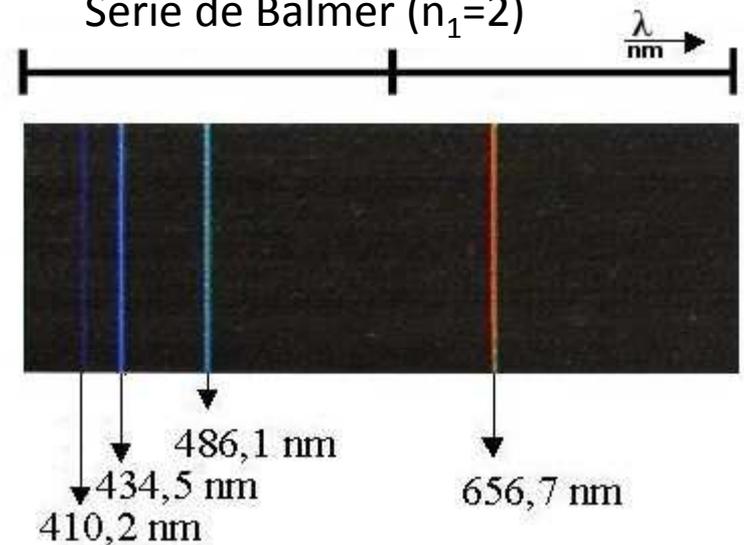


$$- \left(\text{---} \text{---} \right)$$

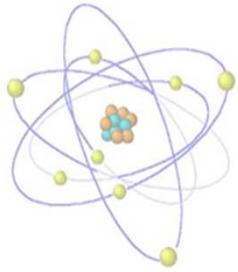
$$R_H = 10.973.758,306 \text{ m}$$

Parámetro puramente empírico

Serie de Balmer ($n_1=2$)



$$H\Psi = E\Psi$$



Modelo de J.J. Thomson

Experimento Rayos Catódicos

Descubrimiento del electrón

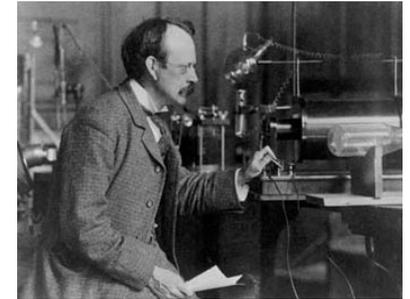
Valor encontrado $m/q = -5.6857 \times 10^{-9} \text{ g C}^{-1}$
 ~ 0.0005 veces la m/q del $\text{H}^+ = -1.0439 \times 10^{-5} \text{ g C}^{-1}$

Masa $e^- = 9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$

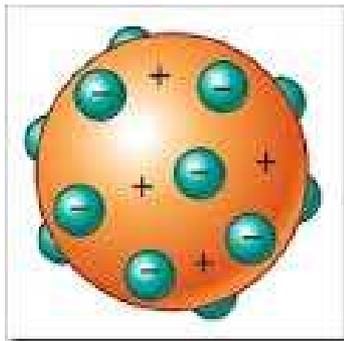
Millikan

$q e^- = -1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$

1906 P. Nobel de Física



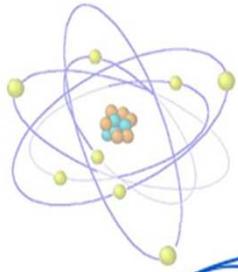
J.J. Thomson
1856-1940



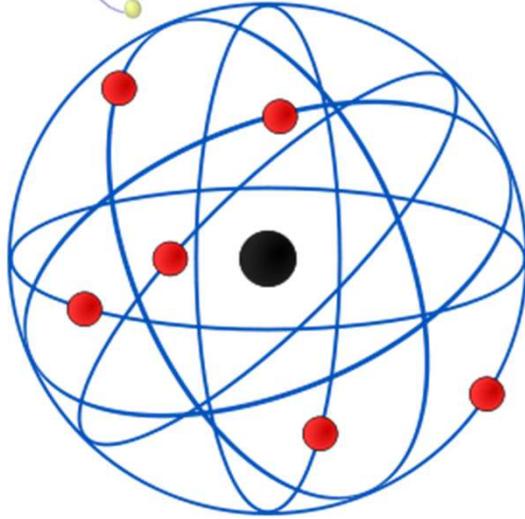
Átomo Divisible

Modelo del "Pudin de Pasas"

$H\Psi = E\Psi$



Modelo de Rutherford



- Núcleo formado por protones y con el 99,9 % masa

Núcleo 4.000 veces menor que el Átomo

- Electrones orbitando alrededor

Problemas

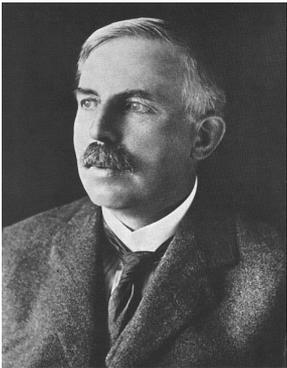
- Toda la carga positiva (protones) concentrada. Rutherford propuso la existencia del neutrón.

- Las cuentas no salen. Isótopos: Z igual pero masa distinta

Neutrones: James Chadwick en 1932

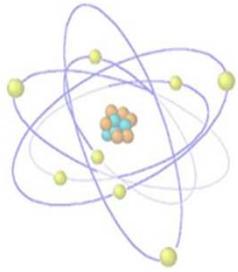
- Según la física clásica, una partícula cargada (los e^-) girando alrededor de los núcleos, radiaría y perdería energía, cayendo al núcleo en $\sim 10^{-10}$ s.

1908 P. Nobel de Química



Ernest Rutherford
1871-1937

$$H\Psi = E\Psi$$



Átomo de Bohr (I)

Las ideas cuánticas se abren paso

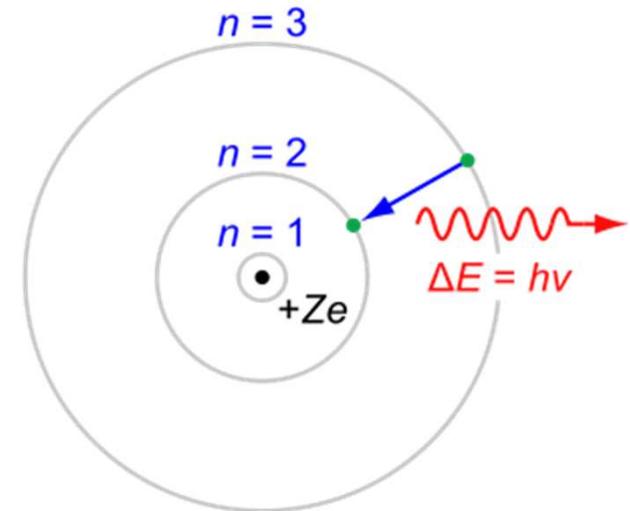
Hace uso del conocimiento existente: Modelo Rutherford, Planck y efecto fotoeléctrico de Einstein

Postulados

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

$$F_{\text{culombiana}} = F_{\text{centrífuga}}$$

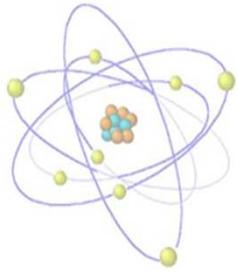
2. **No todas las órbitas** para electrón **están permitidas**, tan solo se puede encontrar en órbitas cuyo radio cumpla que el momento angular del electrón sea un múltiplo entero de $\hbar = h/2\pi$



3. El electrón sólo **emite o absorbe energía en los saltos** de una órbita permitida a otra. En dicho cambio emite o absorbe un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre ambos niveles: $E_{\text{fotón}} = h\nu = E_{n_i} - E_{n_f}$

$$- \quad - \quad - \quad \left(- \quad - \right)$$

$$H\Psi = E\Psi$$



Átomo de Bohr (II)

Aplicación en el átomo de Hidrógeno: 1 protón + 1 electrón

1922 P. Nobel de Física

Definición de Bohr



Niels Bohr
1885-1962

$$- \frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

$$- \frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

Y la expresión para la diferencia de niveles para el H, coincidía con la obtenida por los espectroscopistas

$$- \frac{1}{n^2} - \left(- \frac{1}{m^2} \right) = \left(- \frac{1}{m^2} \right) - \left(- \frac{1}{n^2} \right)$$

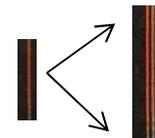
$$cte_{Bohr} = 1.09736882 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_H = 1.0973758306 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

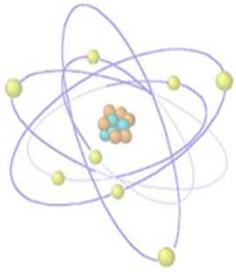
- Se aplica con éxito a hidrogenoides, por ejemplo: H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺
- **No funciona para átomos polielectrónicos.** En espectros realizados para otros átomos se observaba que electrones de un mismo nivel energético tenían energías ligeramente diferentes.
- No da cuenta de los **multipletes atómicos**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



Miguel A. Catalán
1894-1957



$$H\Psi = E\Psi$$



Paciencia que ya llegamos....

Repaso:

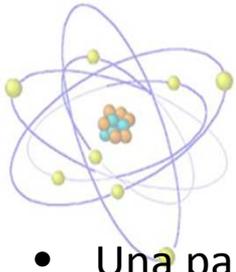
- Hasta ahora sólo entendemos el átomo de H (Modelo de Bohr)
- Se puede predecir sus propiedades (espectros, $E_{\text{ionización}}$, ...)
- Aunque algunas cosas no se entienden bien... (multipletes)

Pero la vida, es algo más que átomos de hidrógeno ...



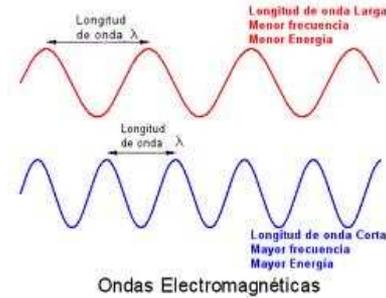
Pero antes de empezar con el “meollo” ... **Let's do quantum!!!**

$$H\Psi = E\Psi$$



Dualidad Onda-Partícula

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



Ecuación de De Broglie:

—

Longitud de la Onda asociada a la Materia

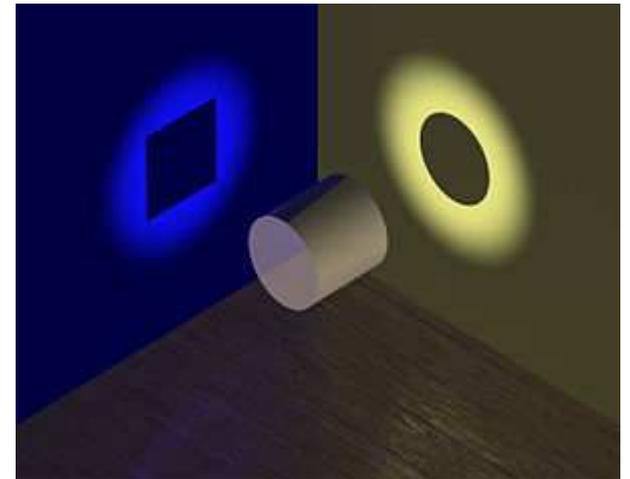
1929 P. Nobel de Física



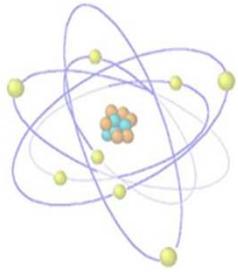
Louis Victor De Broglie
(1892-1987)

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

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



$$H\Psi = E\Psi$$



Principio de Indeterminación

1932 P. Nobel de Física

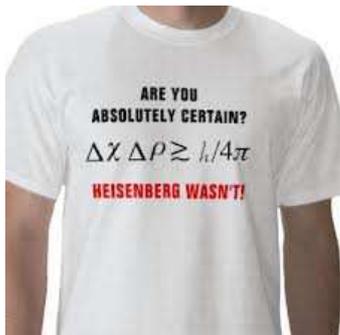


Werner Heisenberg
(1901-1976)

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

La física deja de ser determinista: el futuro es incierto

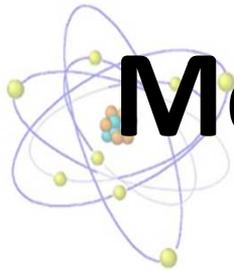
$$p_x = m \cdot v_x$$



Una forma de verlo: la medida siempre acabará perturbando el propio sistema de medición

En la realidad: El pequeño valor de \hbar impide que la indeterminación se observe macroscópicamente

$$H\Psi = E\Psi$$

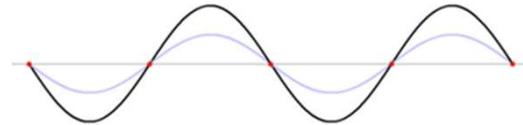


Modelo Ondulatorio del Átomo

Las partículas tienen un comportamiento como ondas con $\lambda = h/p$

¿Cuál es la ecuación de ondas?

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



La ecuación de onda clásica es:

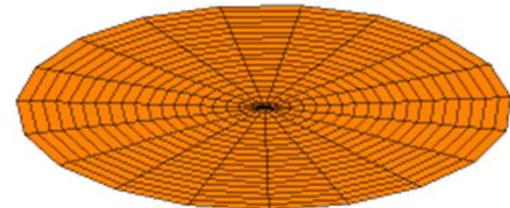
$$\nabla^2 \psi = -k^2 \psi$$

Y una función de onda, solución de esta ecuación es:

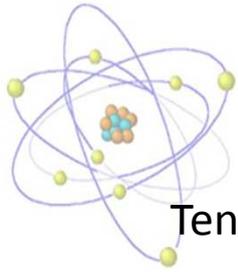
—

Modelo Ondulatorio del Átomo

Y si pensamos que el átomo los e^- (que son onda-partículas) se mueven en ondas estacionarias, ¿cuál sería su ecuación?...

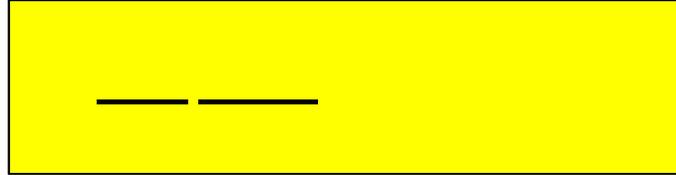


$$\nabla^2 \psi = -k^2 \psi$$



Ecuación de Schrödinger

Teniendo en cuenta la conservación de la energía y que $\lambda=h/p$, llegamos a:



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

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

V representa la **energía potencial** a la que está sometida la partícula en cada punto del espacio (por ejemplo al Potencial de Coulomb)

E es la Energía del sistema

1933 P. Nobel de Física



Erwin Schrödinger
(1887-1961)

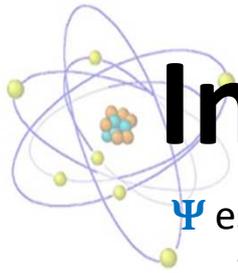
Si definimos:



como el **Hamiltoniano** del sistema (W.R. Hamilton, 1805-1865), tenemos:

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H\Psi = E\Psi$$



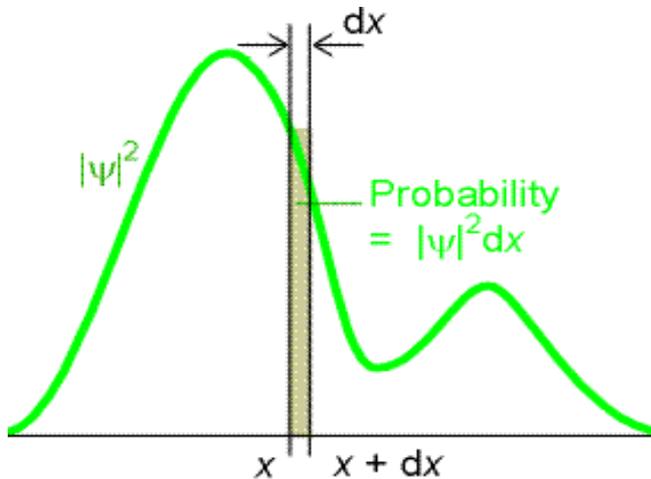
Interpretación de Copenhague

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

pero ¿qué significa?

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

1954 P. Nobel de Física



$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio



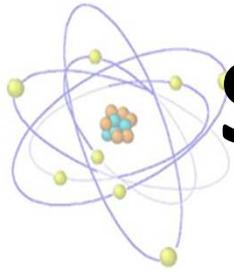
Max Born
(1882-1970)

Restricciones a la Ψ : continua, derivable, monovaluada y finita

Abuelo de Olivia Newton-John

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

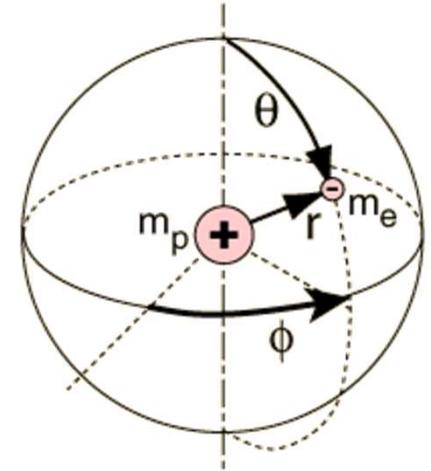
$$H\Psi = E\Psi$$



Solución para el átomo H (I)

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Potencial de Coulomb (Z=1)



Realizando un cambio a coordenadas esféricas se puede llegar a la **SOLUCIÓN EXACTA**

$$R(r) Y(\theta, \phi)$$

Pero muy complicada

$$R(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2}$$

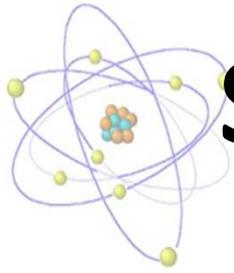
P_l^m Polinomio Asociado de Legendre

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

Armónicos Esféricos

N Constante de Normalización

$$H\Psi = E\Psi$$



Solución para el átomo H (II)

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

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

l y m_l hacen referencia al Momento angular total y a su componente Z: La forma del *orbital*

n : nos da el nivel de Energía del electrón

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

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

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

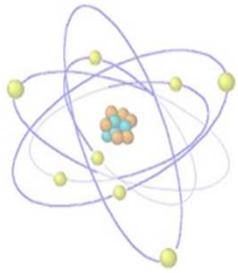
$$m_l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

Misma expresión que Bohr

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

Después de tanto andar, parece que estamos en el mismo punto, pero...

$$H\Psi = E\Psi$$



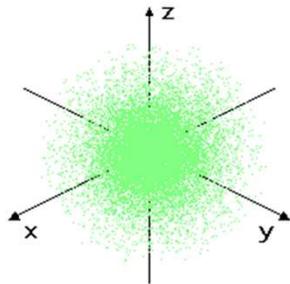
Orbitales atómicos

$$\psi_{nlm_l} \approx N r^l L^{n-l-1}(r) e^{-Zr/na_0} P^l(\theta) e^{-im_l\phi}$$

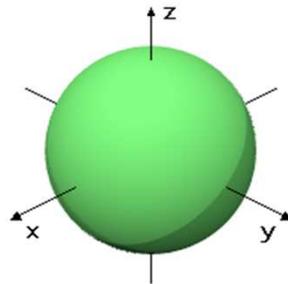
Un orbital atómico es una zona del **espacio donde existe una alta probabilidad** (superior al 90%) de encontrar al electrón

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

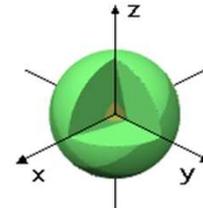
$n=0$
 $l=0$
 $m_l=0$



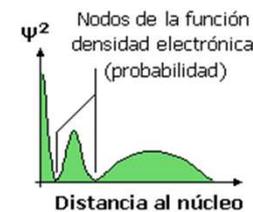
Orbital s ($l=0, m_l=0$)



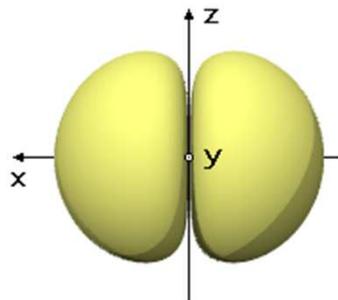
$n = 1$ (H)



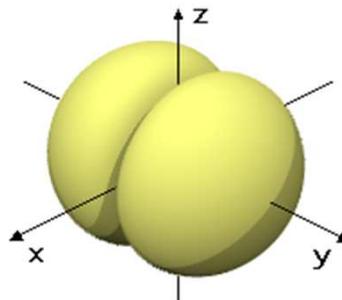
$n = 3$ (Na)



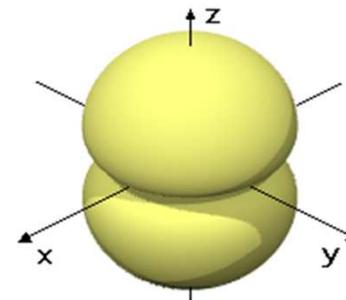
$n=0$
 $l=1$
 $m_l=-1,0,1$



Orbital p_x

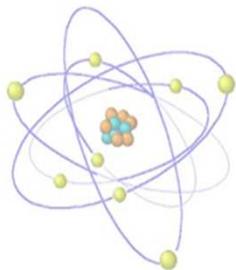


Orbital p_y



Orbital p_z

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Seguimos atentos....?

Repaso:

- Hemos visto propiedades cuánticas muy importantes (onda-partícula, incertidumbre).
- Hemos visto una descripción ondulatoria del átomo.
- Hemos visto que todo puede “calcularse” si se resuelve: $H\Psi = E\Psi$
- Para el átomo de hidrógeno encontramos una SOLUCIÓN EXACTA a la ecuación
- Aparecen unos orbitales donde hay una probabilidad máxima de encontrar al e^-
- Aunque algunas cosas no se entienden bien... (multipletes)

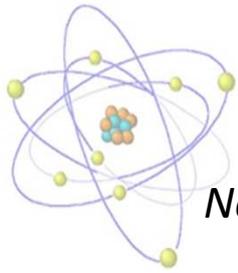
Pero la vida, es algo más que átomos de hidrógeno

Pero antes de empezar con el “meollo”...



Let's do Relativistic Quantum Chemistry!!!

$$H\Psi = E\Psi$$



El Espin electrónico

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

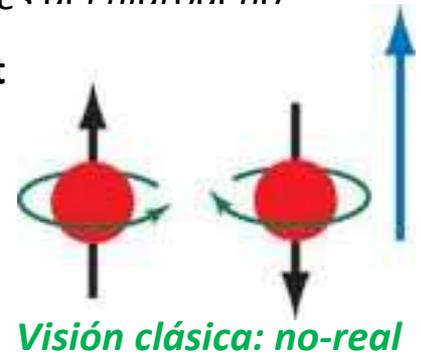
$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

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

Nuevo número cuántico introducido empíricamente por **Uhlenbeck y Goudsmit** 1925 y después aparece en la **ecuación de Dirac**: **Spin** del electrón.

Se confirma con el experimento de Stern-Gerlach

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



1933 P. Nobel de Física



G. Uhlenbeck (1900-1988) S.A. Goudsmit (1902-1978)

$$S=1/2, m_s=\pm 1/2$$

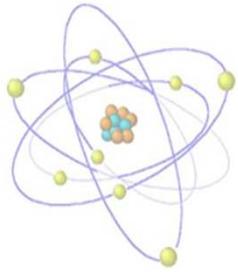
*Los e⁻ son Fermiones
Función de onda antisimétrica
 $\Psi(1,2)=-\Psi(2,1)$*

4 Números cuánticos: **n, l, m, s**



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

$$H\Psi = E\Psi$$



Spinorbitales

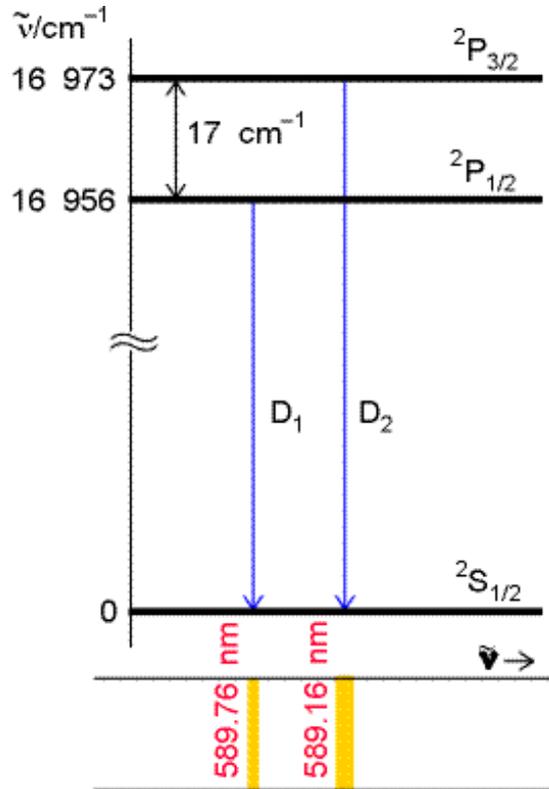
Nuestra función de onda ahora es...

$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \phi, \sigma) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \varphi_{m_s}(\sigma)$$

$$\varphi_{m_s} = \alpha, \beta$$

$$\psi_{100 \frac{1}{2}} = 1s\alpha \quad \psi_{100 \frac{-1}{2}} = 1s\beta$$

$$\psi_{210 \frac{1}{2}} = 2p_0\alpha \quad \psi_{210 \frac{-1}{2}} = 2p_0\beta$$



4 Números cuánticos: n, l, m, s

l y s se pueden acoplar y dan lugar a dos niveles para el H

¡¡Se justifica los famosos dobletes del Hidrógeno!!

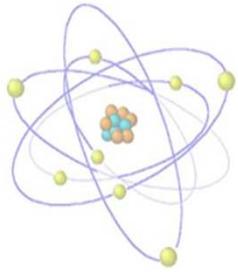
Pero la vida, es algo más que átomos de hidrógeno



también es He



$H\Psi = E\Psi$



Átomos Polielectrónicos (I)

La ecuación de Schrödinger vista era para el Hidrógeno

Pero todos los demás átomos tienen varios electrones...

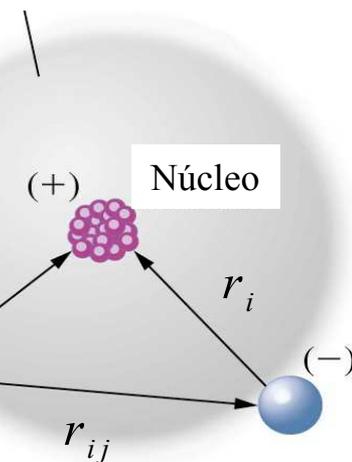
En el hamiltoniano hay que tener en cuenta la repulsión electrónica

A partir de ahora... **Ya no se conoce la solución exacta**

aunque la teoría no lo imposibilita...

Estrategia: aproximación de orbitales hidrogenoides con alguna variedad

Electrones internos



Electrones se repelen

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$$

ψ_1 y ψ_2 serían OA como los del hidrógeno pero con $Z=2$

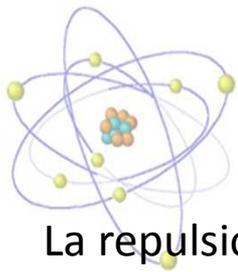
1945 P. Nobel de Física



W. E. Pauli
(1900-1958)

Ningún e- con los 4 números cuánticos iguales
Principio de exclusión de Pauli.
Sólo 2 por orbital

$$H\Psi = E\Psi$$



Átomos Polielectrónicos (II)

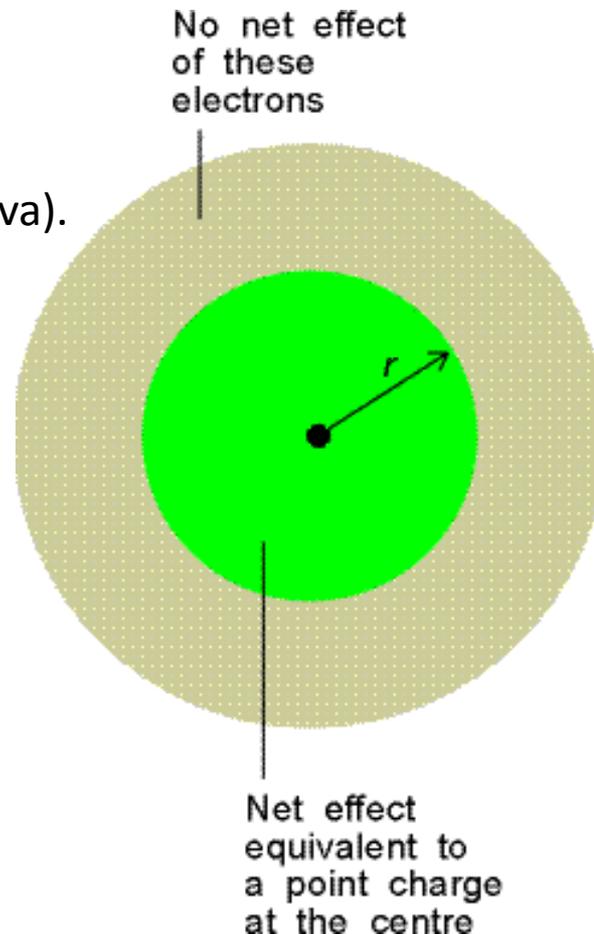
La repulsión interelectrónica puede ser tenida en cuenta cualitativamente si se considera que su efecto es el de amortiguar (apantallar) la atracción nuclear (cada electrón siente una carga efectiva).

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

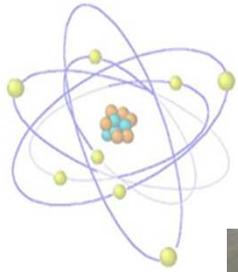
$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z_{efec}^2}{n^2} E_h \quad \text{Para cada electrón}$$

$$E = -\frac{1}{2} E_h \sum_i \left(\frac{Z_{efec}^i}{n} \right)^2$$

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



$$H\Psi = E\Psi$$



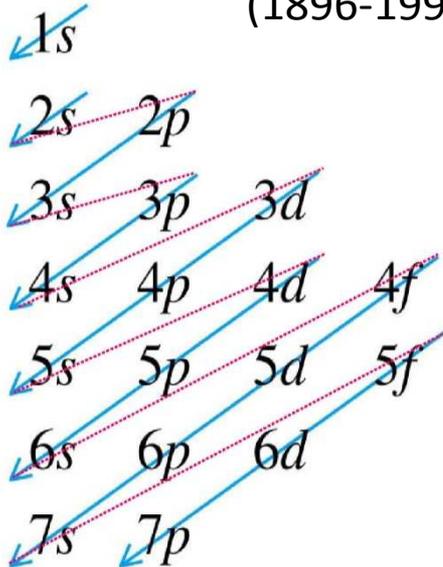
Configuración electrónica



F.H. Hund
(1896-1997)

Tabla Periódica

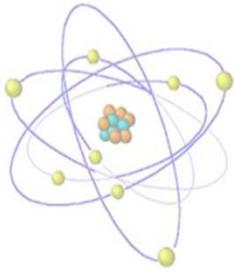
s block		Transition elements										p block					18
1 H	2											13	14	15	16	17	18 He
3 Li	4 Be											5	6	7	8	9	10
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19 K	20 Ca	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37 Rb	38 Sr	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55 Cs	56 Ba	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87 Fr	88 Ra	89 La*	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	113	114	115	116	117	118



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

- Podemos estimar la Ψ de los átomos
- Podemos conocer como se distribuyen los e^-
- Podemos predecir sus propiedades (gases nobles, metales, iónicos..)

$$H\Psi = E\Psi$$



¿Y esto servirá para algo...?

Repaso:

- Encontramos la **solución exacta del átomo de H**
- Explicamos sus **multipletes**
- **No sabemos la solución exacta** para el resto de átomos
- Pero podemos encontrar una aproximación
- Y podemos calcular “muy bien” sus propiedades

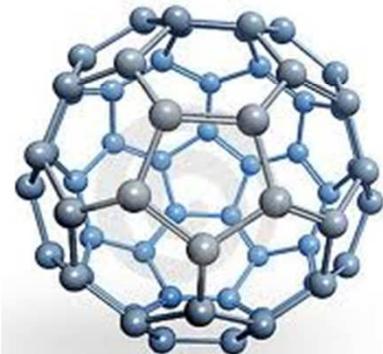
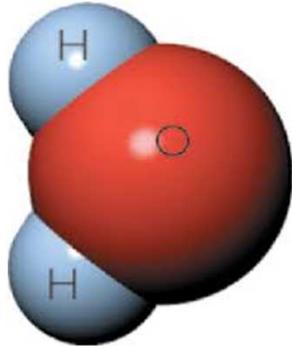
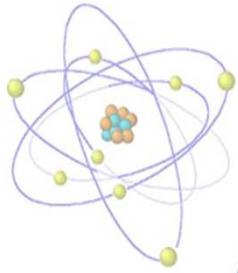
Pero la vida es algo más que átomos

Ahora sí... **Let's do Quemistry!!!**



$$H\Psi = E\Psi$$

Moléculas

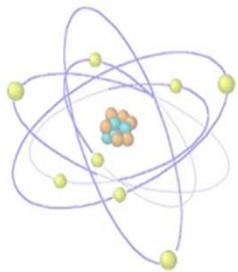


- Las moléculas se pueden considerar como una colección de N núcleos y n electrones sometidos a las leyes de la MC.
- Ambos tipos de partículas (núcleos y electrones) están en movimientos y el tratamiento es extraordinariamente complejo.
- Las escalas temporales del movimiento de los dos tipos de partículas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



J. R. Oppenheimer
(1904-1967)

$$H\Psi = E\Psi$$



Aproximación de Born-Oppenheimer

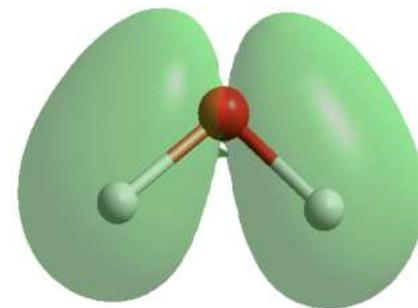
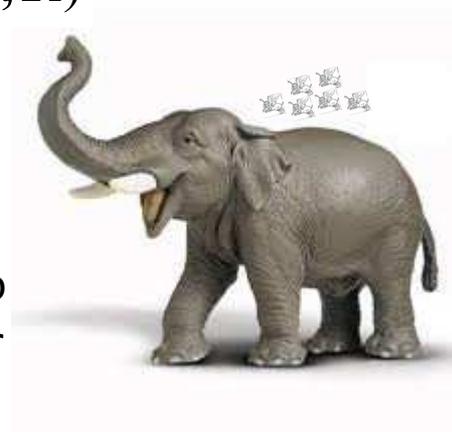
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

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

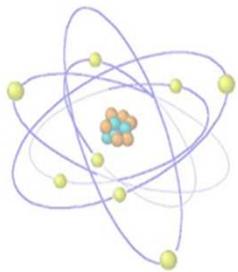
La función de onda electrónica o “nube electrónica” se adapta instantáneamente al cambio en las posiciones nucleares. De modo que para cada posición nuclear existe una ecuación de Schrödinger electrónica y por tanto una energía y una función de ondas. Simplificamos el problema.

Los Orbitales Moleculares se forman como combinación lineal de orbitales atómicos, aunque no todos contribuyen en igual medida...

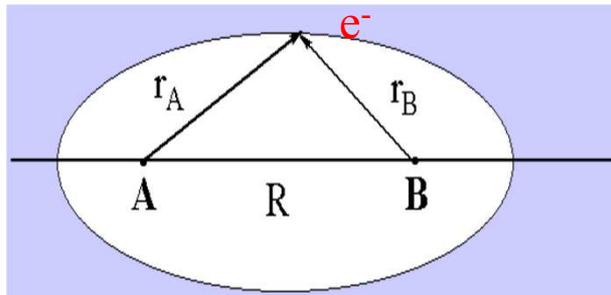


Los orbitales exteriores (y sus e⁻) nos dan la “Química”

$$H\Psi = E\Psi$$



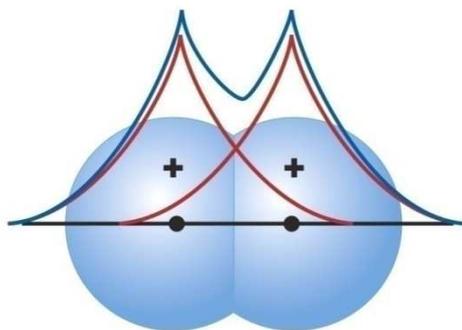
Orbitales Moleculares: caso H_2^+



Es razonable suponer que una combinación lineal de los orbitales de ambos hidrógenos puede ser usada como función de prueba

$$\psi_{\pm} = N \left[c_A \phi_{1s}(A) \pm c_B \phi_{1s}(B) \right]$$

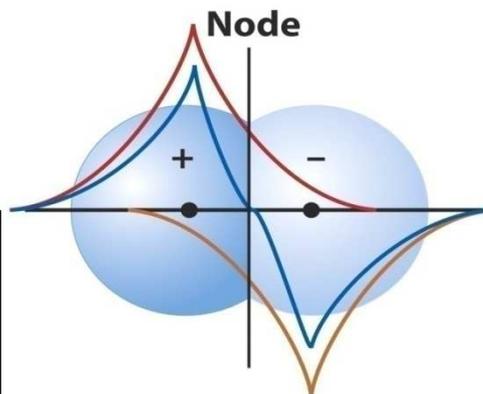
Solución Aproximada



$$\psi_+ \equiv \sigma_g 1s$$

Enlazante

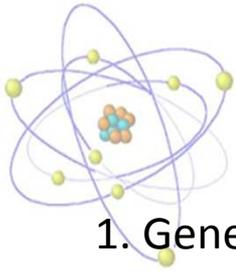
Se llena antes (E menor)
Nos predice el Enlace
Químico



Antienlazante

$$\psi_- \equiv \sigma_u^* 1s$$

$$H\Psi = E\Psi$$



Slater y el método Hartree-Fock

Se trata de un método general de aplicación para cualquier molécula

1. Generamos la Ψ global de prueba como producto antisimetrizado de las funciones de onda (spin-orbitales) de cada electrón y átomo: determinante de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

2. Con esta Ψ_{prueba} se calcula la interacción de cada electrón en el campo promedio (Z_{eff}) generado por todos los demás.
3. En cada cálculo de estos, se mejora la $\chi(x_i)$ de cada electrón, que se usa como nueva Ψ_{prueba} total.
4. La nueva Ψ_{prueba} total nos da un nuevo campo promedio (Z_{eff}) a usar para cada e^- .
5. Esto lo hacemos iterativamente hasta la convergencia de la energía, es decir, hasta que tenemos la más baja. Teorema variacional: $E(\Psi_{\text{prueba}}) > E(\Psi)$



J. C. Slater
(1900-1975)

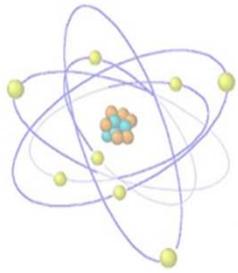


D. R. Hartree
(1897-1958)

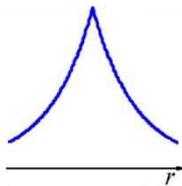


V. Fock
(1898-1974)

$$H\Psi = E\Psi$$

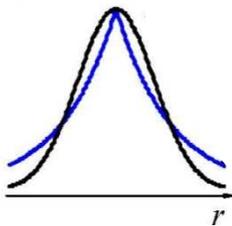


La vida real del Químico Cuántico (I)



$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

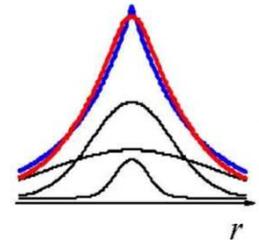
Funciones Orbitales Hidrogenoides



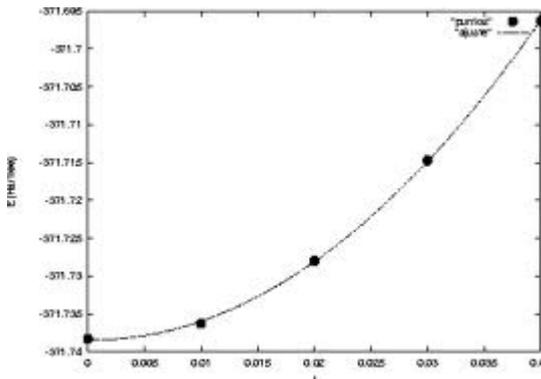
$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{2n-2-1} e^{-\zeta r^2}$$

Funciones Gaussianas
más fácil de calcular e integrar

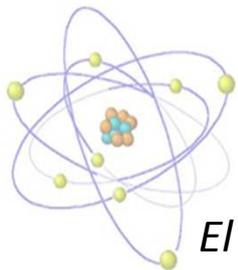
Muchas son una buena aproximación, y más rápida de calcular



Cuantas más y mejor se ajusten a los "orbitales", pues mejor para la precisión del cálculo, aunque más costoso será
Buscar un compromiso: calidad-precio



$$H\Psi = E\Psi$$



La vida real del Químico Cuántico (II)

*Debemos recordar que todos los métodos son aproximados: pero son **ab initio***

El método Hartree-Fock no es perfecto. No trata bien la correlación electrónica

Los electrones no “sienten” un campo homogéneo (Z_{eff}), **interactúan con otros e^-**



Métodos post-Hartree-Fock

La Ψ_{aprox} es cada vez más compleja

El Hamiltoniano puede tener más y más términos para tener en cuenta esta interacción

Los cálculos son cada vez más costosos ... pero a veces funcionan

Generalización de los métodos de Cálculo: Muchos programas y un P. Nobel

1998 P. Nobel de Química



J. A. Pople
(1925-2004)



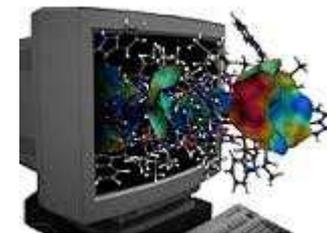
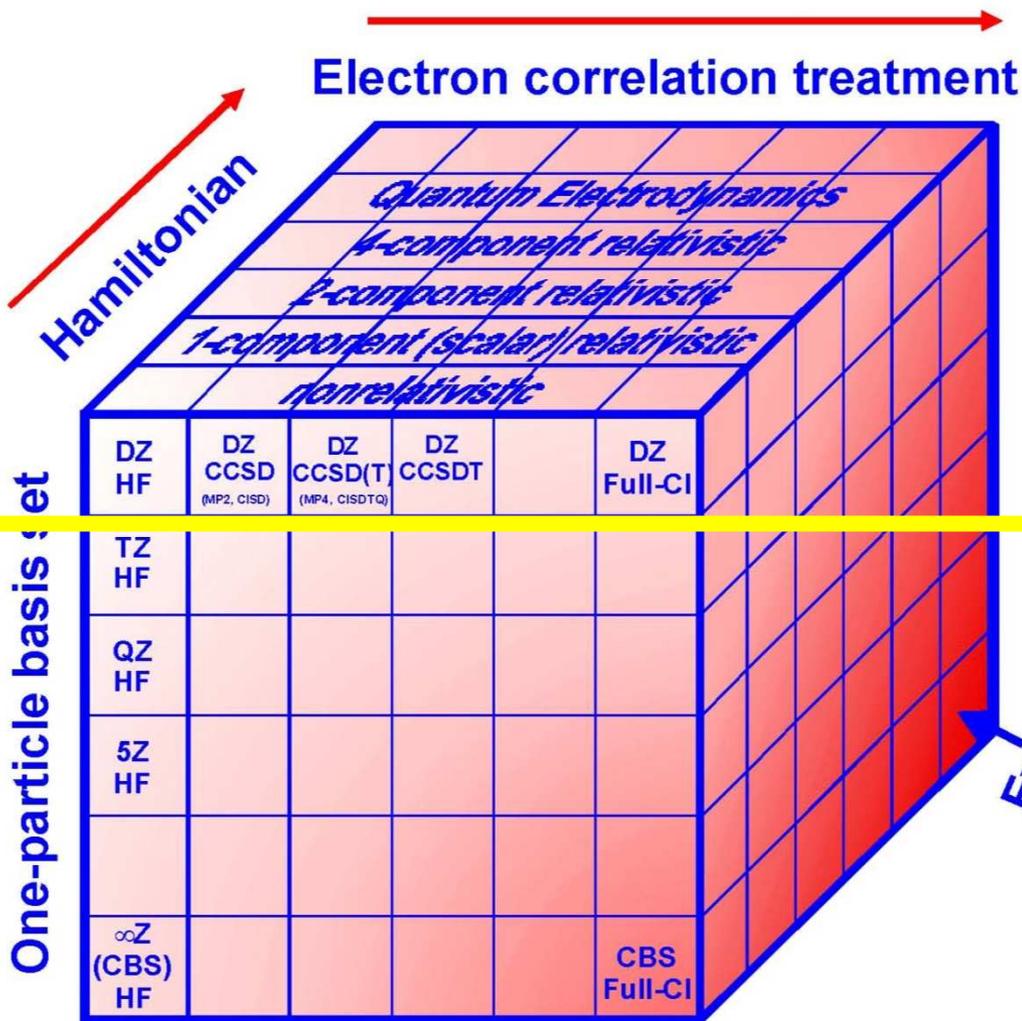
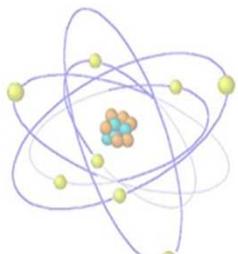
TURBOMOLE



SCHRÖDINGER

$H\Psi = E\Psi$

La vida real del Químico Cuántico (III)



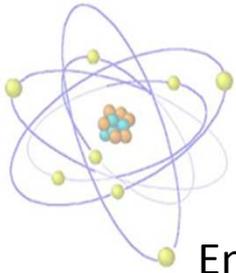
Exact answer

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

La pregunta es....

¿Será buena nuestra aproximación?
¿Funciona ?

$$H\Psi = E\Psi$$



Aplicaciones

El viejo sueño...

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



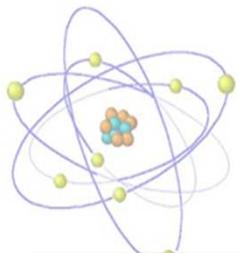
A. Kekule
1829-1896

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

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



$$H\Psi = E\Psi$$

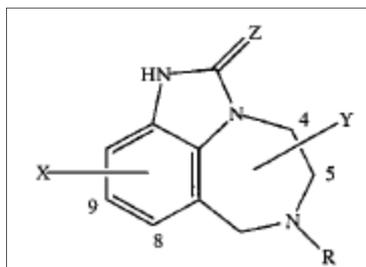


Actividad anti-HIV (I)

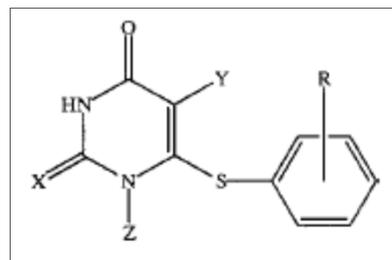
University of New Orleans, 2000

Inhibidores No Nucleósidos de la Transcriptasa Reversa (INNTR)

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



TIBO



HEPT

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

La evolución de estos compuestos dio lugar a fármacos actuales.

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

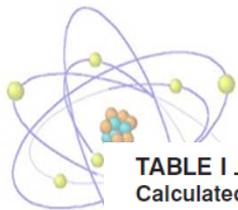
$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

Potencial Electrostático

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

Densidad electrónica

$H\Psi = E\Psi$



Actividad anti-HIV (II)

University of New Orleans, 2000

Variabilidad del V + ó -

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

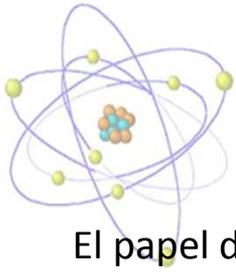
Separación de carga interna

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

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

Predicción de actividad en
nuevos sustituyentes





Yodo en la Biosfera (I)

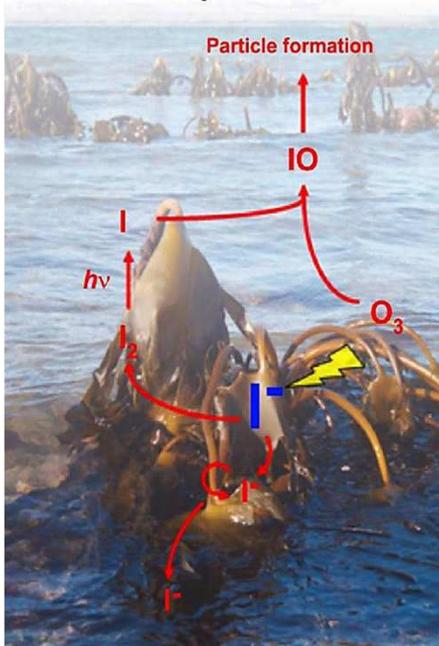
CSIC-UPM, 2010-2011

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

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



Atmosphere



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

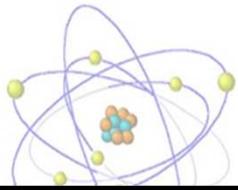
¿Y eso interesa? → “Entendimiento, modelado y predicción”



Necesita catálisis enzimática: VIPO (VanadiumIodoPerOxidase)

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

$H\Psi = E\Psi$



Yodo en la Biosfera (II)

CSIC-UPM, 2010-2011

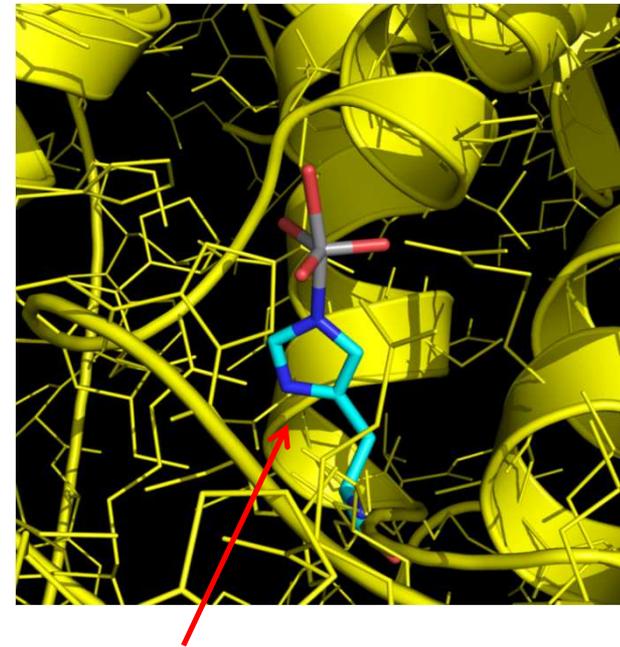


Estructura de VIPO modelada a partir del gen de *Laminaria* usando como molde la geometría experimental de rayos X de VBrPO del alga parda

Ascophyllum nodosum

624 aminoácidos, 8240 átomos (con H)

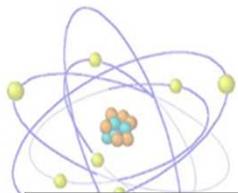
Vanadato unido a His555



Cálculo cuántico

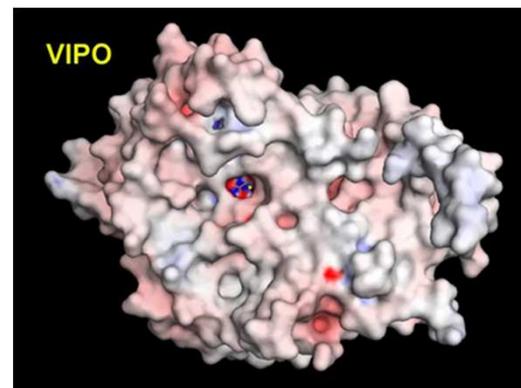
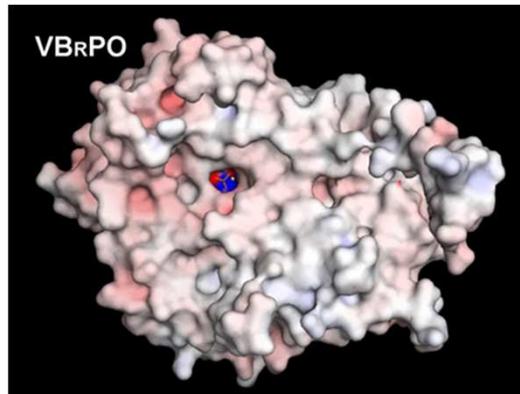
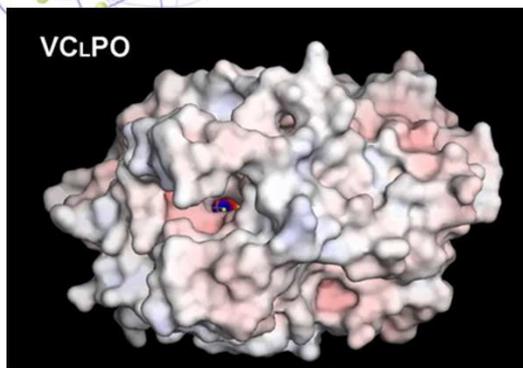
$$H\Psi = E\Psi$$

Mecánica Molecular: semi-clásico



Yodo en la Biosfera (III)

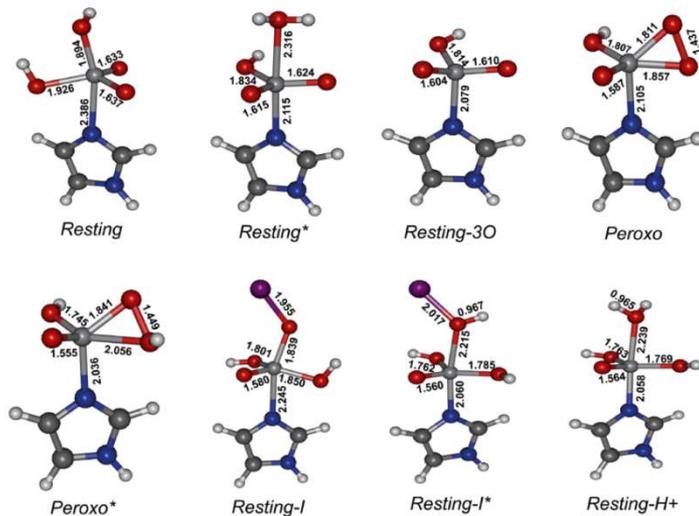
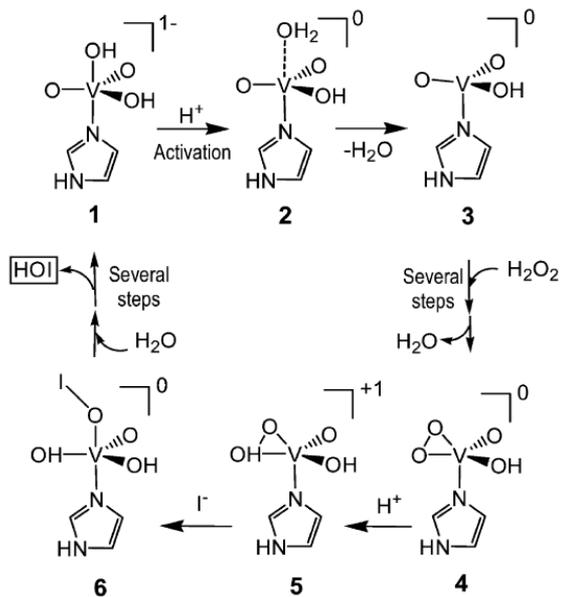
CSIC-UPM, 2010-2011



Potencial electrostático de Poisson-Boltzmann, basado en cálculos semi-cuánticos

Predicción del mecanismo *ab initio*

Geometrías *ab initio*



OJO: I tiene 53 e⁻

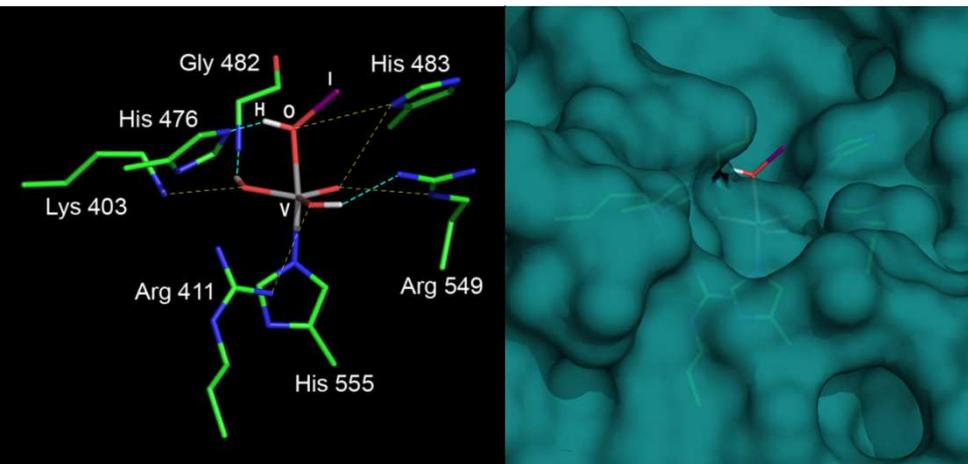
$H\Psi = E\Psi$



Yodo en la Biosfera (IV)

CSIC-UPM, 2010-2011

Paso previo a la liberación de HOI



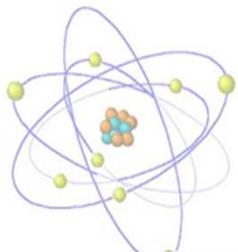
Standard Free Energies at 298 K, $\Delta_R G^\circ$, for Iodination Reactions R1, R2, and R3^a

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

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

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

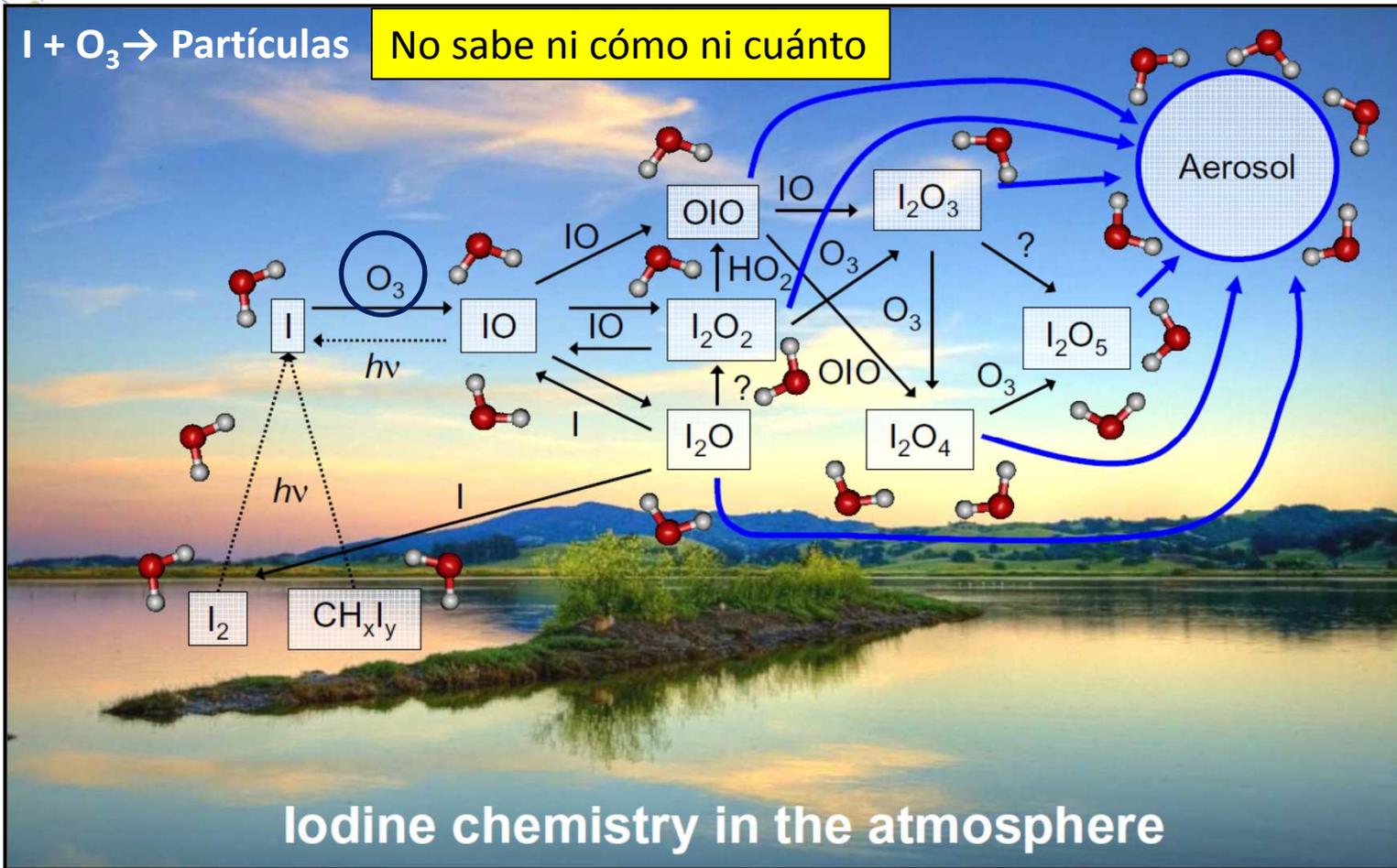
$H\Psi = E\Psi$



Yodo en la Atmósfera (I)

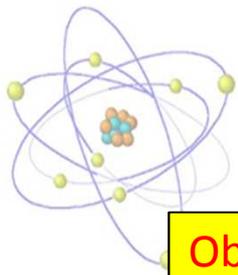
CSIC-UPM-UK(Leeds), 2011-2012

Química del yodo en la atmósfera marina y polar



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

$H\Psi = E\Psi$

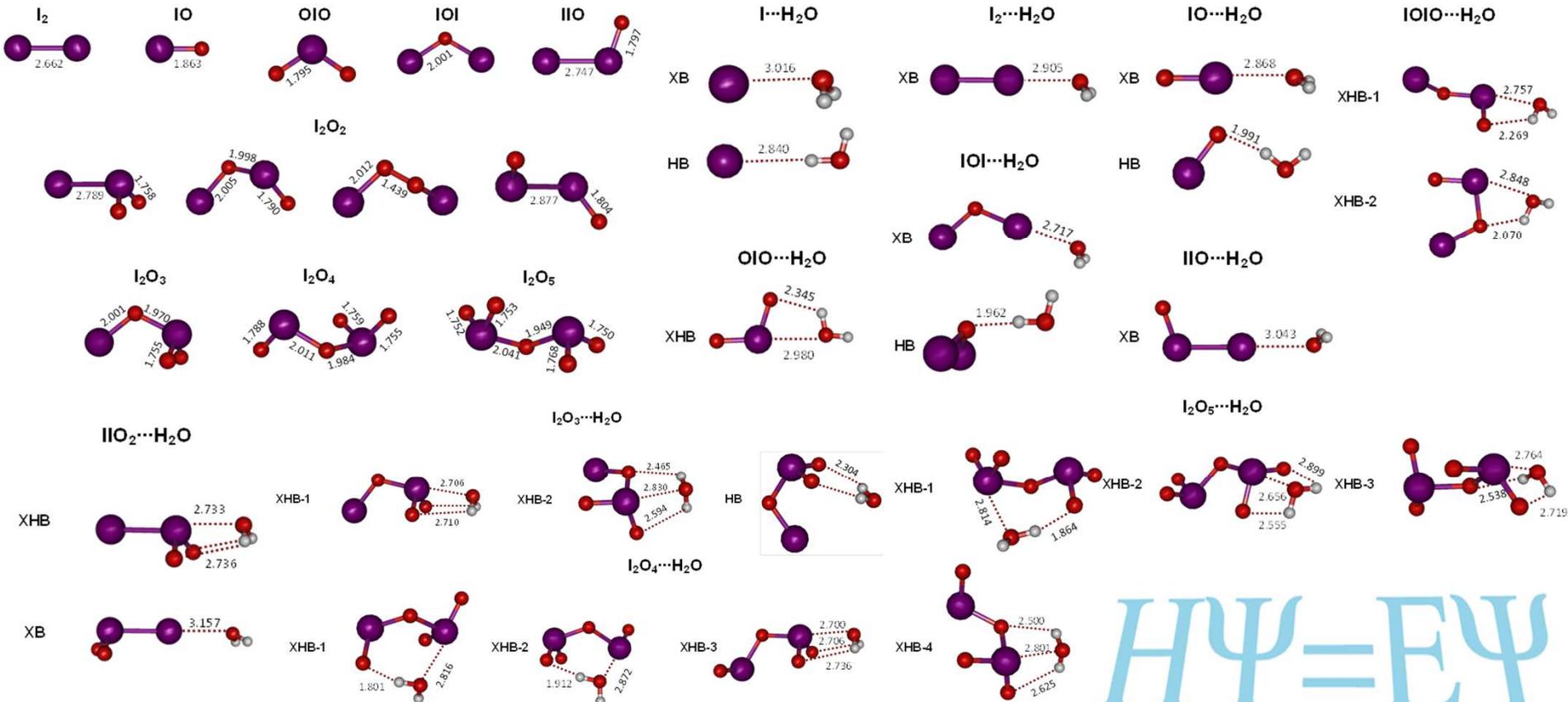


Yodo en la Atmósfera (II)

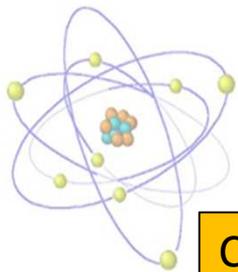
CSIC-UPM-UK(Leeds), 2011-2012

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

Determinación de estructuras de las especies implicadas



$$H\Psi = E\Psi$$



Yodo en la Atmósfera (III)

CSIC-UPM-UK(Leeds), 2011-2012

Cálculo de las reacciones químicas

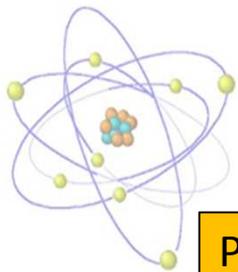
Complex	Interaction	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta G_{r,298}$	$\Delta G_{r,273}$	$T_{\Delta G_r=0}$
$I \cdots H_2O$	XB	-12	6	4	199
	HB	-6	10	9	113
$I_2 \cdots H_2O$	XB	-14	11	9	166
$IO \cdots H_2O$	XB	-18	8	6	206
	HB	-16	8	6	197
$OIO \cdots H_2O$	XHB	-27	0	-2	297
$IOI \cdots H_2O$	XB	-22	7	4	228
	HB	-12	12	10	150
$IO \cdots H_2O$	XB	-10	15	12	120
$IO_2 \cdots H_2O$	XHB	-33	2	-1	282
	XB	-9	12	10	127
$IOIO \cdots H_2O$	XHB-1	-30	6	3	250
	XHB-2	-20	15	12	170
$I_2O_3 \cdots H_2O$	XHB-1	-36	1	-3	300
	XHB-2	-29	6	3	246
	HB	-20	14	11	177
$I_2O_4 \cdots H_2O$	XHB-1	-54	-11	-14	373
	XHB-2	-43	-2	-6	316
	XHB-3	-36	-1	-4	307
	XHB-4	-31	5	2	256
$I_2O_5 \cdots H_2O$	XHB-1	-50	-7	-11	350
	XHB-2	-41	-4	-7	329
	XHB-3	-36	1	-2	290

Dimer	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta G_{r,273}$	$\Delta G_{r,298}$
$I_2O_3 \cdots I_2O_3$	-56	-54	-8	-4
$I_2O_4 \cdots I_2O_4$	-137	-137	-87	-82
$I_2O_5 \cdots I_2O_5$	-88	-87	-37	-32
$I_2O_3 \cdots I_2O_4$	-79	-78	-29	-25
$I_2O_3 \cdots I_2O_5$	-84	-82	-35	-30
$I_2O_4 \cdots I_2O_5$	-107	-106	-53	-48

1. El I_2O_4 es la sustancia clave para la nucleación

2. Se puede hidratar pero formará partículas

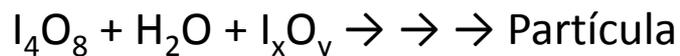
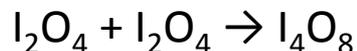
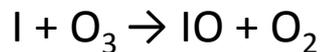
$H\Psi = E\Psi$



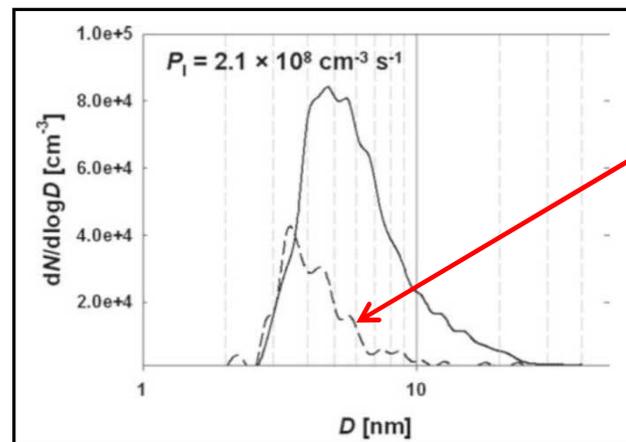
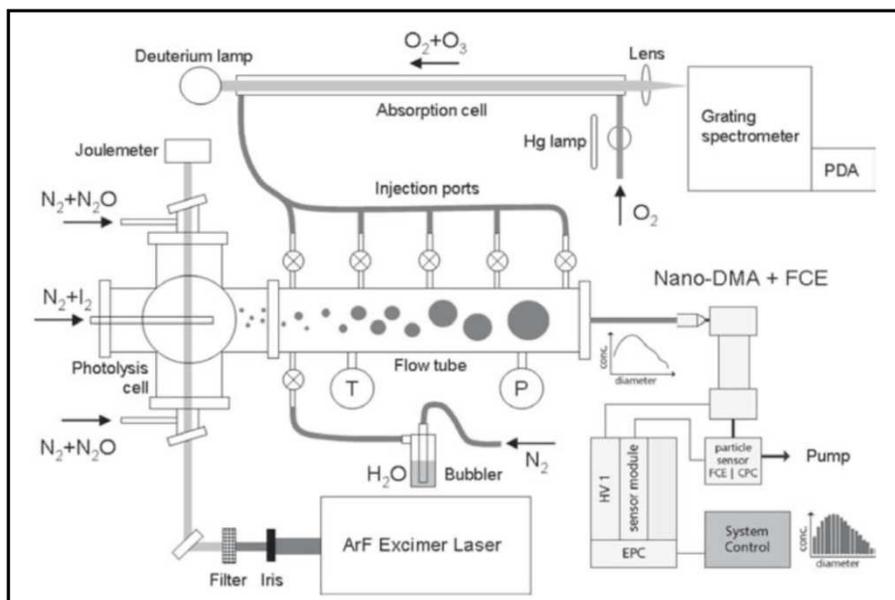
Yodo en la Atmósfera (IV)

CSIC-UPM-UK(Leeds), 2011-2012

Posible Mecanismo Simplificado



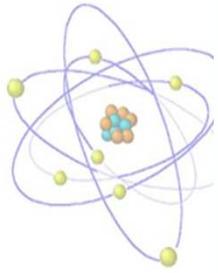
Justificación de experimentos de laboratorio



RH 90%

TO BE CONTINUED

$H\Psi = E\Psi$



Atomium
Bruselas



GRACIAS

$$H\Psi = E\Psi$$