

Superficies de energía potencial y reactividad química

Segunda Edición



Joaquín Espinosa García

Superficies de energía potencial y reactividad química

Segunda Edición

septem 
ediciones



A mis padres

*Con su ejemplo de honestidad y trabajo
supieron guiarme por buen camino.*

A mi mujer y mis hijas

*Con su paciencia y cariño me permitieron
continuar este apasionante viaje.*



Índice

PRÓLOGOS

PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN	13
PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN	15

1

INTRODUCCIÓN	19
J.H.VAN'T HOFF (1852-1911). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1901	24

2

CONCEPTO DE SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL	27
II-1. APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER	27
II-2. ¿QUÉ SISTEMAS DE COORDENADAS ELEGIMOS PARA REPRESENTAR LA SUPERFICIE?	31
II-3. PAPEL DE LAS SUPERFICIES DE POTENCIAL EN EL ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA	34
S.A. ARRHENIUS (1859-1927). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1903	36

3

PUNTOS ESTACIONARIOS	39
III-1. DEFINICIÓN	40
III-2. LOCALIZACIÓN: BÚSQUEDA DE PUNTOS ESTACIONARIOS. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN	45
III-3. SISTEMAS DE COORDENADAS PESADAS Y ESCALADAS DE MASA	46
III-4. CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS ESTACIONARIOS	52
III-5. MÁXIMOS Y MÍNIMOS SOBRE LA SUPERFICIE. ALGUNOS EJEMPLOS	52
R.G.W. NORRISH (1897-1978) Y G. PORTER (1920-2002). PREMIOS NOBEL DE QUÍMICA, 1967	64

4

CAMINO DE REACCIÓN	67
IV-1. NOCIÓN ELEMENTAL DE CAMINO DE REACCIÓN	68
IV-2. MÉTODOS DE CÁLCULO DEL CAMINO DE REACCIÓN	73
IV-3. PROCESO OPERATIVO DE CONSTRUCCIÓN. UN EJEMPLO	78

REFERENCIAS	83
K. FUKUI (1918-1998). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1981	84

5

DESCRIPCIÓN LOCAL DE LA SUPERFICIE	87
V-1. DEFINICIÓN DE VALLE DE REACCIÓN	88
V-2. HAMILTONIANO DEL CAMINO DE REACCIÓN	89
V-3. DETALLES DINÁMICOS DE LA REACCIÓN	93
V-4. EJEMPLO DE VALLE DE REACCIÓN	95
REFERENCIAS	104
J.C. POLANYI (1929-...). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1986	105

6

DESCRIPCIÓN GLOBAL DE LA SUPERFICIE	109
VI-1. DEFINICIÓN DE SUPERFICIE GLOBAL	110
VI-2. MÉTODOS TEÓRICOS	112
VI-3. MÉTODOS EMPÍRICOS	115
VI-4. COMPARACIÓN DE SUPERFICIES	120
VI-5. EJEMPLO DE SUPERFICIE GLOBAL. EL SISTEMA CH ₄ + F	124
VI-6. OTRO EJEMPLO DE SUPERFICIE GLOBAL. EL SISTEMA CH ₄ + CL. USO DE COORDENADAS OBLICUAS (SKEWS)	131
VI-7. LIBRERÍAS DE SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL	132
VI-8. FORTALEZA Y DEBILIDAD DE LOS MÉTODOS PARA CONSTRUIR SUPERFICIES	133
REFERENCIAS	134
A. ZEWAİL (1946-...). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1999	137

7

REACTIVIDAD QUÍMICA	142
VII-1. INTRODUCCIÓN	143
VII-2. TEORÍAS DINÁMICAS. DINÁMICA MOLECULAR	145
VII-3. MÉTODOS TEÓRICOS EN DINÁMICA MOLECULAR	153
VII-4. TEORÍAS ESTADÍSTICAS. TEORÍA CONVENCIONAL DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	158
VII-5. VISIÓN DINÁMICA DE LA TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	161
VII-6. TEORÍA VARIACIONAL DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	165
VII-7. EFECTOS CUÁNTICOS SOBRE LA COORDENADA DE REACCIÓN. REFLEXIÓN CUÁNTICA Y EFECTO TÚNEL	166
VII-8. COMPARACIÓN DE RESULTADOS PARA LAS TEORÍAS DINÁMICAS Y ESTADÍSTICAS ...	178
VII-8-1. LA REACCIÓN ÁTOMO-DIÁTOMO H + H ₂	179
VII-8-2. LA REACCIÓN POLIATÓMICA H + CH ₄	181
VII-9. PERO ¿ALGUIÉN HA VISTO UN ESTADO DE TRANSICIÓN?	184
REFERENCIAS	185
H. EYRING (1901-1981) Y M. POLANYI (1891-1976)	188

EPÍLOGO

EPÍLOGO	193
---------------	-----

ANEXOS

ANEXO A

BREVES NOTAS DE QUÍMICA CUÁNTICA	197
A-1. INTRODUCCIÓN	197
A-2. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO	197
A-3. BÚSQUEDA DE LA FUNCIÓN DE ESTADO	199
A-4. CONJUNTOS DE BASE	204
A-5. CORRELACIÓN ELECTRÓNICA	207

ANEXO B

BREVES NOTAS DE TERMOQUÍMICA TEÓRICA	217
B-1. INTRODUCCIÓN	217
B-2. FUNCIÓN DE PARTICIÓN	217
B-3. APLICACIÓN PRÁCTICA	218
B-4. CAMBIOS DE ENTALPÍA	220
B-5. UN EJEMPLO, LA MOLÉCULA DE AGUA	222
B-6. ROTACIÓN INTERNA	223

ANEXO C

MINIMAX DE ORDEN SUPERIOR A UNO	225
---------------------------------------	-----

ANEXO D

PUNTOS ESTACIONARIOS. INDEPENDENCIA DEL SISTEMA DE COORDENADAS	227
--	-----

ANEXO E

COORDENADAS DE JACOBI. ÁNGULO «SKEW»	229
REFERENCIAS	231

ANEXO F

UN EJEMPLO DE MECANISMO DE REACCIÓN ORGÁNICA	233
REFERENCIAS	240

ANEXO G

ECUACIONES DEL MOVIMIENTO	241
G.1. MOVIMIENTO DE TRASLACIÓN	241
G.2. MOVIMIENTO DE VIBRACIÓN	244

ANEXO H

CURVATURA DEL CAMINO Y ÁNGULO SKEW	247
--	-----

ANEXO I	
SUPERFICIE DE POTENCIAL EN FORMA TABULAR, GRÁFICA Y ANALÍTICA	249
ANEXO J	
NOCIONES DE INTERPOLACIÓN	253
J-1. IDEA BÁSICA DE INTERPOLACIÓN	253
J-2. INTERPOLACIÓN CON POLINOMIOS	254
J-3. INTERPOLACIÓN CON FUNCIONES POLINÓMICAS «ATROZOS» («PIECEWISE»)	257
ANEXO K	
LA REACCIÓN $O(3P) + H_2$. UN EJEMPLO DE MULTISUPERFICIES	259
REFERENCIAS	263
ANEXO L	
ALGUNOS CONCEPTOS DINÁMICOS	265
ANEXO M	
REFLEXIÓN CUÁNTICA Y EFECTO TÚNEL	269
REFERENCIAS	273
ANEXO N	
PENETRACIÓN DE BARRERAS PARABÓLICAS. EFECTO TÚNEL DE WIGNER.	275
REFERENCIAS.	277

PRÓLOGOS



PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

A la hora de diseñar este libro pensé que pudiera ser útil a muchos estudiantes, desde los que se acercan por primera vez al tema, hasta los que desean profundizar en este interesante campo de la Química. Así, el libro está concebido como un «self service» donde cada uno coge lo que más le interesa. La exposición lineal (sin los ANEXOS ni LECTURAS) será útil para un primer contacto con el tema. La inclusión de los ANEXOS en el texto, representa un segundo nivel, más técnico, donde se amplían conocimientos o se realizan demostraciones matemáticas. Finalmente, las LECTURAS recomiendan literatura específica, para completar el tercer nivel, donde se pone en contacto con las fuentes originales.

El libro se recomienda especialmente para alumnos de 2º y 3º ciclo de las Licenciaturas de Química y Física, y todos aquellos investigadores interesados en la interpretación teórica de la reactividad química, tanto del campo de la Química Física, Química Orgánica o Química Inorgánica. Para una comprensión razonable del texto se necesitan conocimientos de Química Cuántica, Termodinámica Estadística y Cinética y Dinámica Química, que usualmente se imparten en el primer ciclo de las Licenciaturas.

Este texto es fruto de mis investigaciones en este campo y de la impartición de cursos y seminarios sobre el tema. Soy consciente que hay muchas limitaciones y defectos y todas las sugerencias de cualquier índole (conceptuales, matemáticas, didácticas, etc.) serán bien recibidas y agradecidas.

Por último, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Angels González Lafont (Universidad Autónoma de Barcelona) y al Dr. José C. Corchado (Universidad de Extremadura) por la lectura crítica del manuscrito y la multitud de sugerencias que, sin duda, han contribuido a mejorar el texto original, así como al Dr. José L. Jiménez (Universidad de Extremadura) por la corrección del ANEXO F. También quiero expresar mi gratitud al Dr. Corchado por su valiosísima colaboración científica en los últimos años. Asimismo, quisiera expresar mi gratitud a la Editorial SEPTEM por las facilidades en su elaboración, sin cuya intervención esta obra nunca habría visto la luz. Finalmente, al Ministerio de Educación y Cultura y a la Junta de Extremadura por la generosa financiación económica recibida para la investigación en los últimos años.

Badajoz, Diciembre 2000.



PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Después de cinco años desde que viera la luz la primera edición de este libro, parece razonable abordar una revisión del mismo con un triple objetivo: tener en cuenta los avances científicos producidos en este campo; corregir las deficiencias conceptuales y metodológicas que se habían detectado, y ampliar algunos conceptos que no habían sido tratados con la suficiente profundidad.

La organización del libro sigue las pautas de la primera edición, es decir, separación del desarrollo secuencial de los diferentes conceptos que conforman el tema de las superficies de energía potencial, de las demostraciones matemáticas puntuales, las cuales siguen apareciendo en forma de Anexos.

Los cambios más importantes se han introducido en el Capítulo 7, Reactividad Química, y en el Anexo A, Química Cuántica. En el primer caso, se ha ampliado considerablemente el tratamiento matemático de las distintas teorías, tanto dinámicas como estadísticas, que en la primera edición quedaban un poco encorsetadas. Creo sinceramente que este desarrollo completará la visión del lector sobre la reactividad química teórica, que se completa con una comparación actualizada entre ambas teorías, abordando tanto sistemas triatómicos como poliatómicos. En el caso del Anexo A, hemos ampliado considerablemente los contenidos, separando los tratamientos mono y multiconfiguracionales, de la teoría del funcional de la densidad.

La segunda revisión en importancia se ha producido en los Capítulos 3 (Puntos estacionarios), 5 (Descripción local de la superficie) y 6 (Descripción global de la superficie). En el primer caso, hemos profundizado en la operativa de la optimización geométrica de los puntos estacionarios, poniendo de manifiesto las dificultades intrínsecas. La inclusión de nuevos ejercicios va a ayudar en esta tarea. El Capítulo 5 se completa con un nuevo apartado describiendo algunos problemas prácticos en la construcción operativa del valle de reacción. Finalmente, en el Capítulo 6 se informa sobre una librería de superficies de energía potencial que un equipo internacional ha puesto recientemente al servicio de la comunidad científica, de acceso libre, y en la que nuestro grupo ha participado activamente.

Finalmente, desde un punto de vista didáctico, en cada capítulo se ha incluido la tabla de contenidos y los objetivos que se pretenden alcanzar. Creo que esta primera toma de contacto con el tema, a modo de «panorámica a vuelo de pájaro», puede resultar muy provechosa para el lector. Además cada Capítulo se finaliza con una breve biografía de los premios Nobel relacionados con la temática del libro.

En el apartado de agradecimientos, quiero expresar gratitud a mi grupo de colaboradores, Dr. José C. Corchado, D. Cipriano Rangel, y D^a Marta Navarrete, por su valiosísima colaboración científica en los últimos años. También, quisiera expresar nuevamente mi gratitud a la Editorial SEPTem por las facilidades que en todo momento me han dispensado para que esta segunda edición vea la luz. Asimismo, a la Junta de Extremadura, a través de la Consejería de Educación, Ciencia y Tecnología, por la generosa financiación económica recibida para nuestra investigación durante estos años.

Badajoz, Diciembre 2004.

1



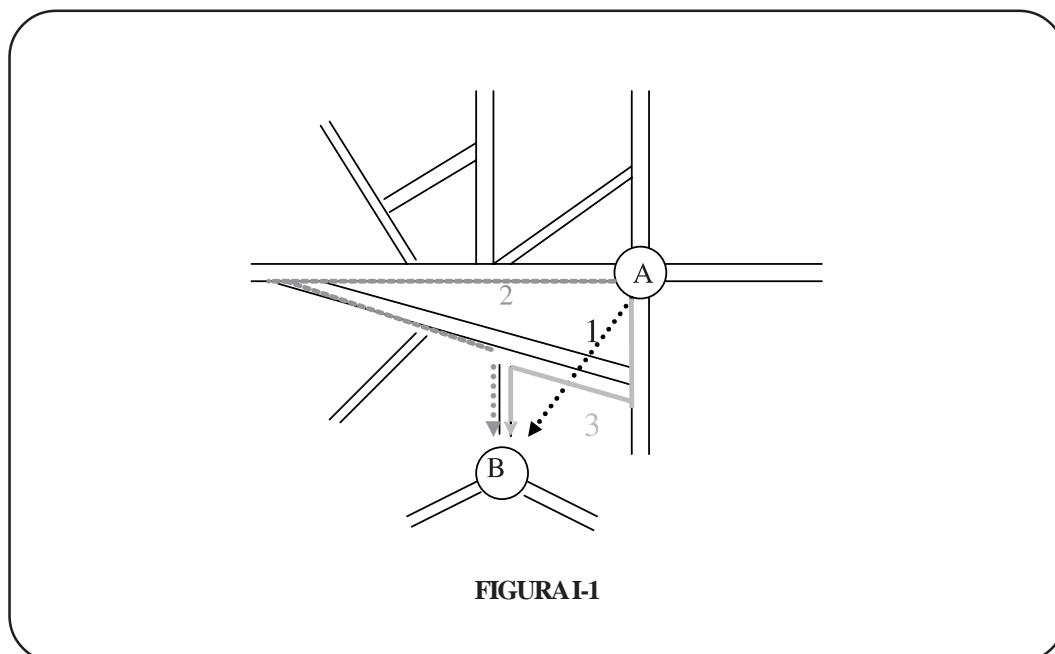
INTRODUCCIÓN

The potential energy surface is the fundamental, but in most cases largely unknown factor, which determines the detailed behavior of a chemical reaction.

Nobel Prize in Chemistry 1986. Press release.

D.R. Herschbach, Y.T. Lee and J.C. Polanyi.

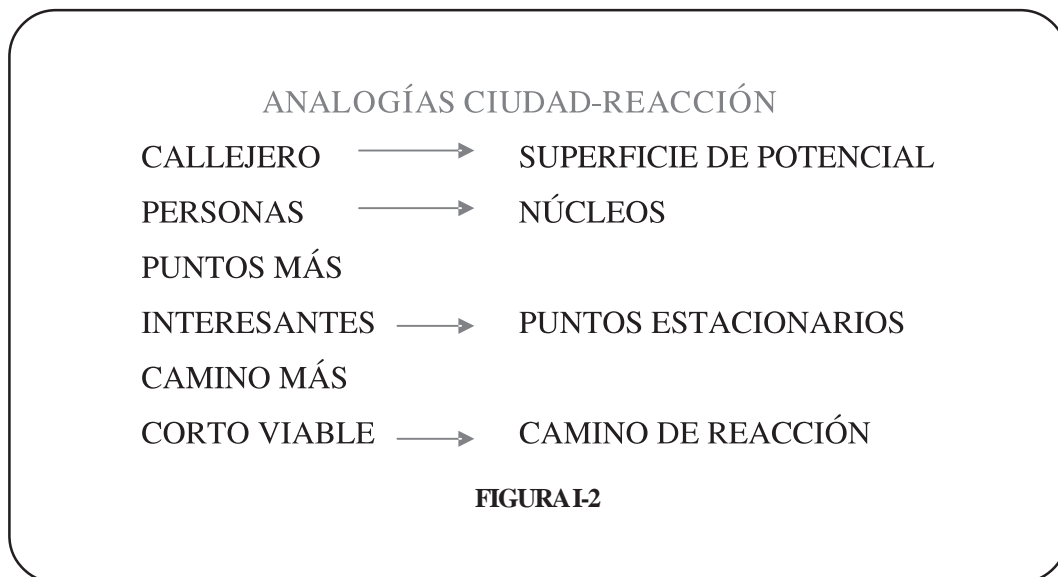
Cuando llegamos a una ciudad nueva es de suma importancia conocer donde nos encontramos y **localizar** los **puntos más interesantes**: ferrocarril, ayuntamiento, cines, restaurantes, museos, universidad, etc. Para ayudarnos en esta tarea, el callejero es una herramienta muy valiosa. Nos indica las distintas calles, los monumentos y sitios más interesantes, la distancia entre ellos, el **camino** más corto para llegar de un lugar a otro, etc. El callejero es una representación bidimensional de la ciudad, que contiene la **información** que podemos necesitar en nuestra visita (FIGURA I-1).



Si queremos ir de la plaza A a la plaza B tenemos varios caminos. El camino 1 es la línea recta conectando ambas plazas. Sin duda es el más corto, pero inviable, pues no podemos saltar los edificios que hay en medio. Los caminos 2 y 3 nos conducen entre ambos puntos, pero el 3 parece el más aconsejable por ser el más corto.

Ahora bien, hay muchos tipos de callejeros. Desde el más elemental, que te pueden suministrar en una Oficina de Turismo o en el Hotel, donde se muestran solamente los edificios emblemáticos de la ciudad y las avenidas más importantes, hasta los más completos que se adquieren en las librerías, donde se detallan minuciosamente todos los rincones y calles de la ciudad. La cuestión que se nos plantea es ¿Cuál es más útil?, y la respuesta va a depender de nuestras necesidades. Si la visita a la ciudad es breve, la escasa información contenida en el primero será suficiente, pero si queremos conocerla profundamente, necesitamos una información más completa.

Algo similar ocurre cuando nos acercamos al estudio teórico de la reacciones químicas. Una representación gráfica del proceso nos puede ayudar a comprenderla. Esta representación visual se denomina SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (de ahora en adelante, abreviadamente, SEP) (*el callejero*), sobre donde se mueven los distintos núcleos (*las personas*) para conducir desde los reactivos hasta los productos (*plazas A y B*) siguiendo el camino de mínima energía o camino de reacción (*camino 3*) (FIGURA I-2).



Una representación muy esquematizada de una reacción química, nuestra primera aproximación a una superficie de energía potencial, aparece en la FIGURA I-3.

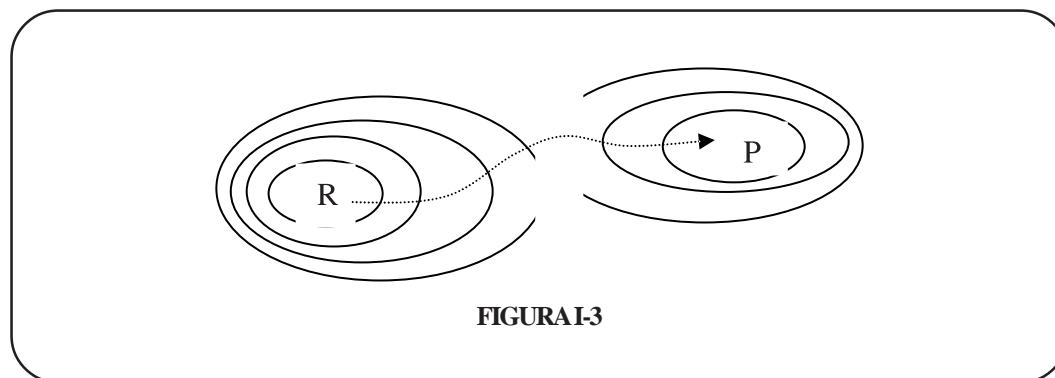


FIGURA I-3

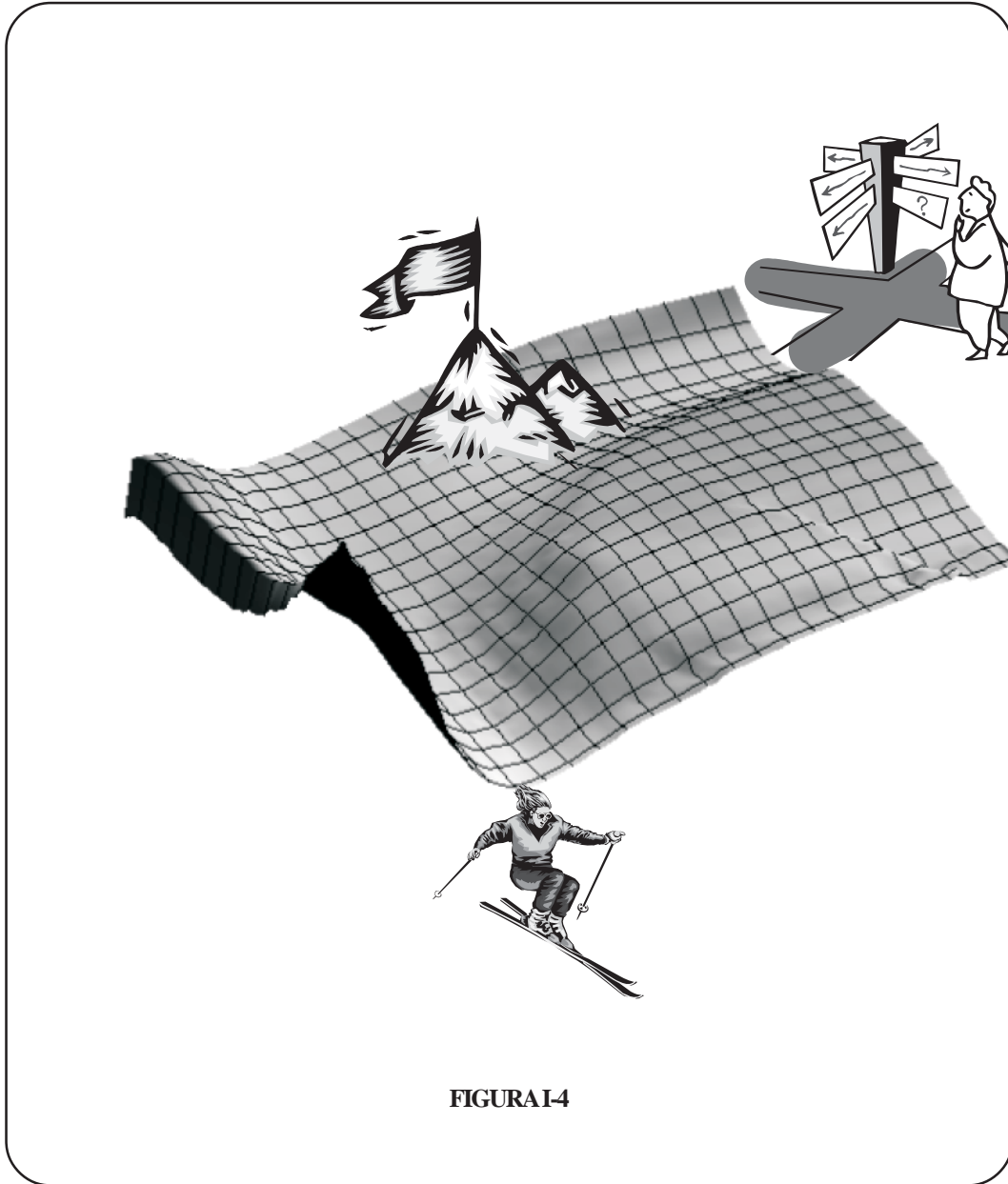
R nos indica el punto de partida, los reactivos, y el punto P el de llegada, los productos. La línea discontinua representa el camino de reacción que conecta ambos puntos. Las Figuras I-1 y I-3 nos suministran una información semejante.

Sin duda, no le habrá pasado desapercibido al lector la sencillez de esta analogía, que simplemente ha tratado de ser una introducción amena al tema que nos ocupa. A lo largo del texto procuraremos mantener un equilibrio entre el rigor científico y la explicación didáctica. Sin embargo, teniendo en cuenta los aspectos formales del tema, no debemos olvidar las palabras de Einstein: “*Todo debe hacerse lo más sencillo posible, pero no más sencillo*”.

Finalmente, el libro se ha estructurado en una serie de Capítulos que vienen a ser una guía para moverse por este interesante campo de la Química. El Capítulo 2 introduce el concepto de **superficie de energía potencial**, el cual surge de manera natural al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. A continuación, abordamos la construcción de estas superficies, la cual será más o menos completa dependiendo de la información de que se disponga y de los objetivos que se deseen alcanzar. De todos los puntos que constituyen una SEP, hay algunos especialmente interesantes (reactivos, productos, punto de silla) que reciben el nombre de **puntos estacionarios**, los cuales se estudian en el Capítulo 3. Los problemas de la optimización geométrica y la caracterización de dichos puntos completan este Capítulo. En el Capítulo 4 se analizan las distintas definiciones encontradas en la literatura para **camino de reacción**, y la necesidad de encontrar una definición unívoca, es decir, independiente de la elección del sistema de coordenadas y que esté íntimamente relacionada con la descripción dinámica de la reacción. Un grado mayor de sofisticación, por tanto, de

mayor dificultad, pero a la vez de mayor información, se plantea en el Capítulo 5 con la **descripción local de una superficie**, donde además del camino de reacción se analizan los movimientos ortogonales al mismo, conjunto que se conoce como **valle de reacción**. Usando esta información Miller y col. en 1980 propusieron un **Hamiltoniano del camino de reacción** que permite una detallada descripción de la dinámica de la reacción. El Capítulo 6 describe la **superficie global**, entendida como una función analítica que describe el sistema completo. Para su construcción se proponen distintos métodos, desde totalmente teóricos hasta empíricos, analizando la fortaleza y debilidad de los mismos. Finalmente, el estudio de la reactividad química usando estas SEP se realiza en el Capítulo 7, tomando como ejemplo las reacciones de abstracción de hidrógeno en fase gaseosa, por tratarse de sistemas ubicuos en Química y Biología.

Nos proponemos, por tanto, acercarnos al conocimiento de las superficies de energía potencial sobre las que se mueven los núcleos atómicos, para obtener información cinética y dinámica del sistema molecular. La imagen de un esquiador bajando la pendiente de una montaña resulta sugerente (FIGURA I-4)



J.H. VAN'T HOFF (1852-1911). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA, 1901



Jacobus Henricus van't Hoff nació en Rotterdam (Holanda) el 30 de Agosto de 1852, e inauguró los Premios Nobel de Química en 1901, con un discurso titulado "Osmotic Pressure and Chemical Equilibrium", leído el 13 de Diciembre.

Sus trabajos sobre estereoquímica resultaron especialmente brillantes, describiendo en 1874 el carácter tetraédrico del carbono: "Proposal for the development of 3-dimensional chemical structural formulae" (1874) y "Chimie dans l' Espace" (1875). Su irrupción en lo que hoy conocemos como Química Física no fue hasta 1884 con su libro "Etudes de Dynamique Chimique", donde estudia el equilibrio químico. En 1887, junto con el químico alemán Wilhelm F. Ostwald (1853-1932) funda la primera revista de Química Física "Zeitschrift fur Physikalische Chemie", donde por primera vez aparecen conjuntamente consideradas la Termodinámica, la Electroquímica y la Cinética. Puede decirse, por tanto, que en ese momento nace la Química Física tal como la conocemos hoy.

Dos anécdotas sobre su vida científica nos pueden ayudar a comprender su generosidad. Se refieren a lo que Keith J. Laidler en su artículo "Lessons from the History of Chemistry" [Acc.Chem.Res. 28, 187-192, (1995)] llama "atribuciones incorrectas". La primera anécdota se refiere al "Principio de Le Chatelier". En 1884, el químico francés Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) enunció el famoso principio, mencionando explícitamente que éste ya había sido enunciado por van't Hoff en el mismo año. Van't Hoff no opuso ninguna resistencia a que el mérito fuese exclusivamente para Le Chatelier y poco después escribiría: "Le Chatelier y yo obtuvimos este resultado simultáneamente". Obviamente, la asignación de un determinado descubrimiento a un autor u otro no cambia el desarrollo de la Química. Lo de menos es el nombre y lo importante es el avance científico. Sin embargo, tampoco debemos olvidar el aspecto humano, es decir, la frustración que representa realizar un hallazgo y que no sea reconocido. Así pues, al Cesar lo que es del Cesar. La segunda anécdota, en relación con la ecuación de Arrhenius, la comentaremos con este último científico. Van't Hoff murió en Steglitz (cerca de Berlín) el 1 de Marzo de 1911.