

# Estudio teórico de la transformación de $O_3$ ( $C_{2v}$ ) a $O_3$ ( $D_{3h}$ ) usando la superficie de energía potencial

Castañeda Bagatella Diana Marlén; Hernández Pérez Julio Manuel  
Facultad de Ciencias Químicas - BUAP

## Resumen

*En este trabajo nos propusimos a estudiar la transformación de ozono  $C_{2v}$  a ozono  $D_{3h}$ , examinando la respectiva superficie de energía potencial. Además, pensamos que analizando con detalle este ejemplo sería más fácil entender la forma en que exploramos una Superficie de Energía Potencial (SEP) y, por ende, la manera en que estudiamos teóricamente una reacción química. Ya que las dos especies  $O_3$  ( $C_{2v}$ ) y  $O_3$  ( $D_{3h}$ ) presentan un eje de simetría  $C_{2v}$  es posible estudiar la energía potencial como función de dos distancias, en un gráfico tridimensional.*

## Introducción

Una de las formas en las que se estudia teóricamente una reacción química es a través del análisis de la superficie de energía potencial (SEP). En este contexto, la energía potencial es la energía de una molécula para una posición relativa de los átomos que la conforman. Entonces, la energía es una función de  $3N$  coordenadas, donde  $N$  es el número de átomos. La SEP es el conjunto de los valores de energía potencial para todas las posibles posiciones relativas de los átomos [1].

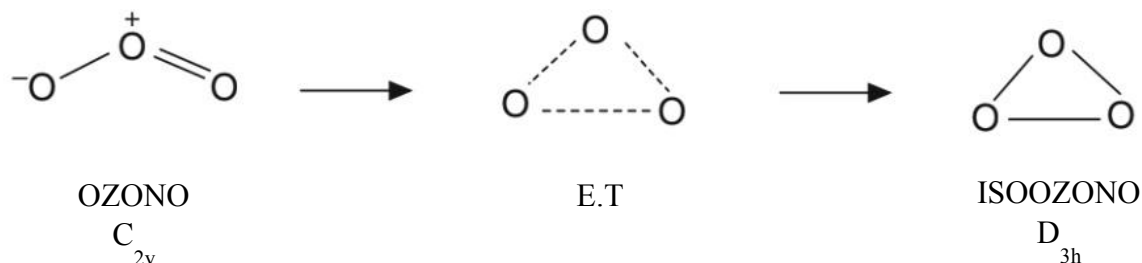
Para estudiar una reacción química usando la superficie de energía potencial se requiere calcular la energía potencial para algunas configuraciones de interés. Por ejemplo, mínimos en la SEP están relacionados con las estructuras de especies químicas estables: reactivos o productos. Puntos de silla se relacionan con estructuras de transición. La curva de menor energía que conecta un punto de silla (estado de transición) con dos mínimos (reactivos y productos) se conoce como trayectoria de reacción.

Si conocemos los puntos críticos que relacionamos con estructuras en una reacción química (reactivos - estructura de transición - productos) podemos obtener información extremadamente valiosa. La diferencia energética entre reactivos y productos está relacionada con la constante de equilibrio, mientras que la diferencia entre estructura de transición y reactivos nos permite determinar la constante de velocidad. Las configuraciones que toman los átomos sobre la trayectoria de reacción nos ayudan entender la manera en que ocurre la transformación de reactivos a productos.

Debido a que la SEP es una hipersuperficie (generalmente es una función de más de dos variables) resulta complicado tener una representación gráfica que permita entender toda la información que podemos extraer de ella; por esta razón enseñar este concepto puede derivar en una tarea difícil. En este trabajo proponemos estudiar un ejemplo sencillo, la transformación de ozono  $C_{2v}$  a ozono  $D_{3h}$  [2, 3], examinando la respectiva superficie de energía potencial. Pensamos que analizando con detalle este ejemplo será más fácil entender la forma en que exploramos una SEP y, por ende, la manera en que estudiamos teóricamente una reacción química.

Una superficie de energía potencial (SEP) describe la energía de un sistema, principalmente de moléculas, en función de ciertos parámetros, normalmente las posiciones de los átomos. La energía puede ser función de una o más coordenadas; si solo hay una coordenada, la superficie se llama curva de energía potencial o perfil de energía.

El concepto de SEP se usa para explorar teóricamente las propiedades de moléculas, por ejemplo calculando velocidades de reacción.



## Objetivo

Se busca mostrar toda la información que la exploración de una SEP nos brinda en el análisis de una reacción química. Explicar los alcances de la química computacional así como algunos conceptos que aparecen en el estudio del equilibrio químico y la cinética de reacción.

## Desarrollo del trabajo

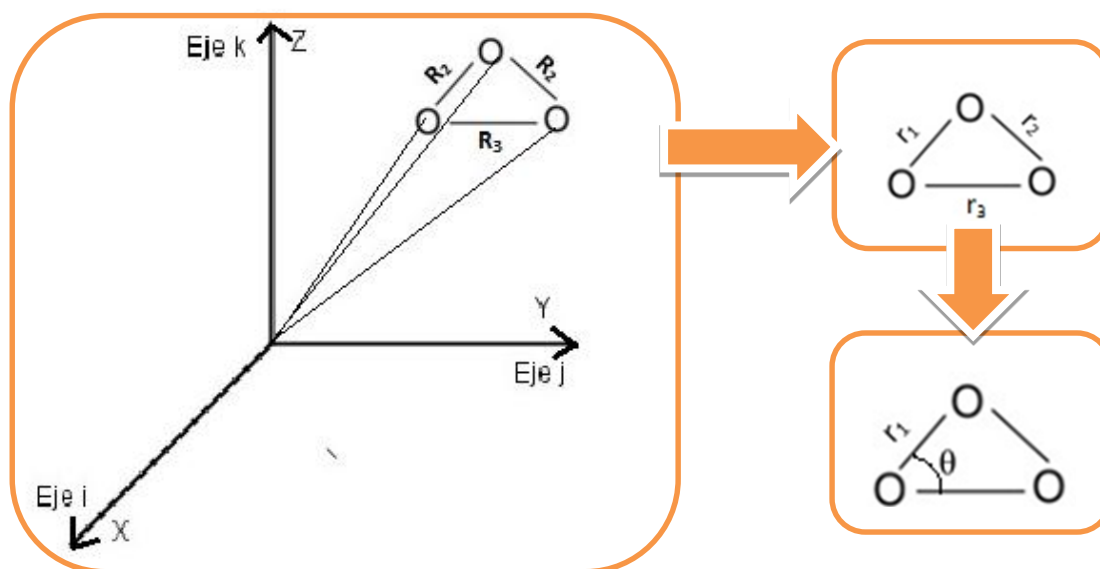


Fig.1. Esquema de elección de estructura de conjetura.

Se partió de un sistema de tres coordenadas, colocando a la molécula en función de tres vectores, pero es bien sabido que por geometría tres puntos forman un plano, por ello, se propone el modelo de estudio en función de las distancias. Pese a ello, el sistema sigue presentando complejidad para ser estudiado exitosamente, ya que estaría en función de nueve coordenadas, si se explota la geometría analítica, podemos proponer el modelo de estudio en función de dos coordenadas: la longitud de enlace y la apertura de enlace en la molécula; como se presenta en la Fig.1. Uno puede pensar que la energía potencial de la molécula de ozono será una función de  $3 \times 3$  variables. Sin embargo, ya que las dos especies  $O_3$  ( $C_{2v}$ ) y  $O_3$  ( $D_{3h}$ ) presentan un eje de simetría  $C_{2v}$  es posible escribir la energía potencial como función de dos distancias (Figura.2.). Con esta elección de

coordenadas podemos representar la SEP de este sistema en un gráfico tridimensional, para obtener este gráfico, seguimos la metodología descrita en la Fig.3.

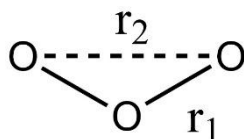


Fig.2. Variables usadas para calcular la energía potencial de  $O_3$

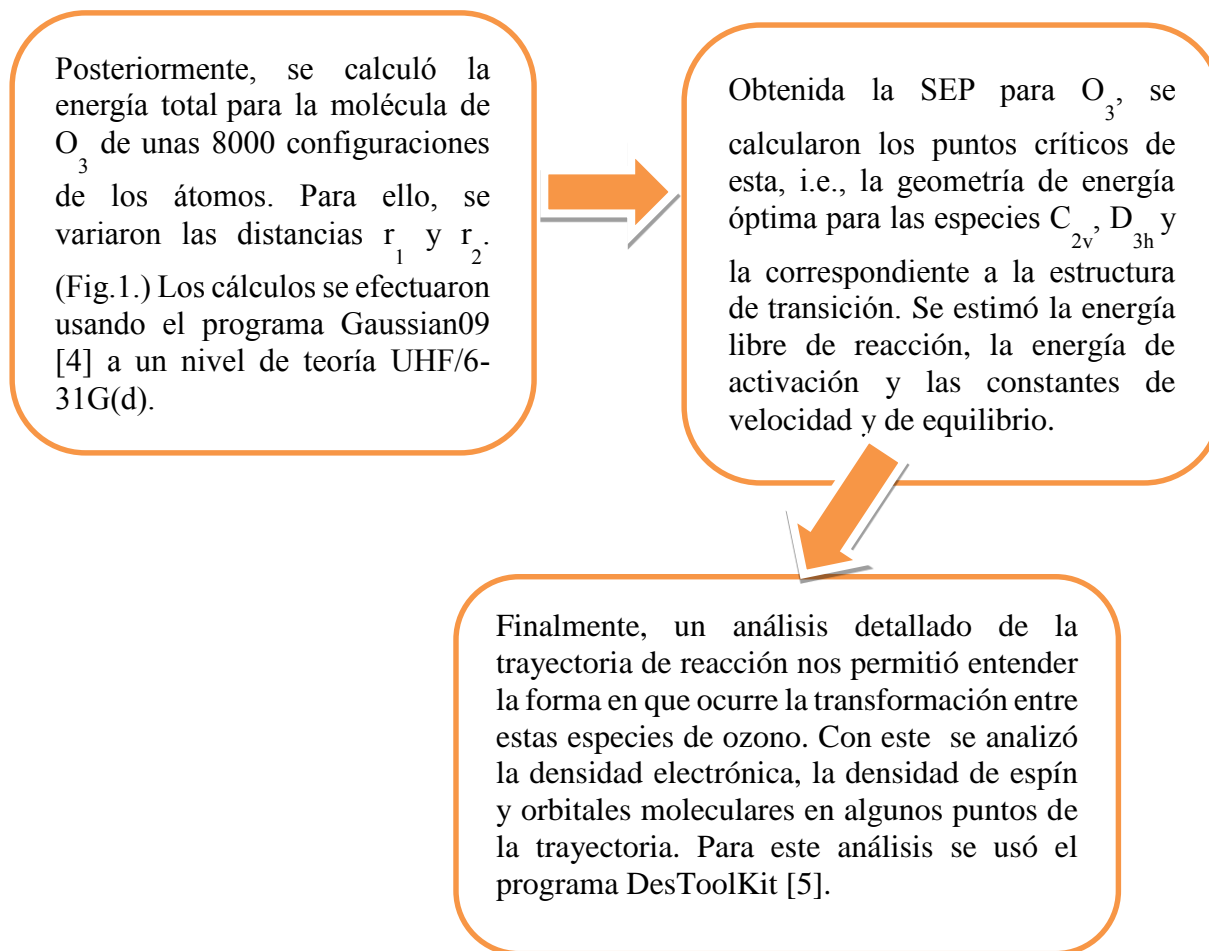


Fig.3. Diagrama de la metodología

## Resultados y discusión de los mismos

La geometría molecular se puede describir con un vector  $\vec{r}$  que determina las posiciones de los átomos. El vector  $\vec{r}$  es el conjunto de distancias y ángulos interatómicos. Dado el vector  $\vec{r}$ , la energía en función de las posiciones  $\vec{E}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$  para todas las posiciones  $\vec{r}$  de interés. Usando la analogía de la cordillera,  $\vec{E}$  corresponde con la altura de una montaña en una cordillera de energía. Para estudiar una reacción química utilizando la SEP en función de las posiciones atómicas, es necesario calcular la energía para cada disposición atómica de interés.

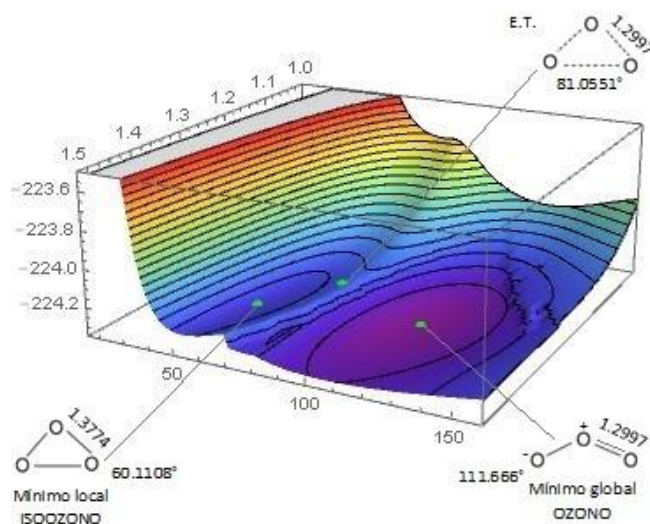


Fig.4. Superficie de Energía Potencial (SEP), de la reacción de tautomerización de ozono.

Se calcularon y graficaron tridimensionalmente las 8000 configuraciones, como se muestra en la Fig.4., considerando un intervalo de enlace de  $[1.0 \text{ \AA}, 1.5 \text{ \AA}]$  y el intervalo de ángulo de  $[15^\circ, 160^\circ]$ . Además, se obtuvieron los tres puntos críticos, en los cuales, podemos observar al mínimo global como el ozono, cuya longitud de enlace es de  $1.299 \text{ \AA}$  y su apertura de enlace  $111.67^\circ$ ; el mínimo local es el isoozono con una longitud de enlace de  $1.377 \text{ \AA}$  y una apertura de enlace de  $60.11^\circ$ ; y el estado de transición (E.T.) en el que observamos en la especie una longitud de enlace de  $1.299 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $81.05^\circ$ . En ambos mínimos se obtuvieron frecuencias reales, sin embargo, en el E.T. se obtuvieron frecuencias negativas, estos puntos se corroboraron realizando un espectro vibracional IR.

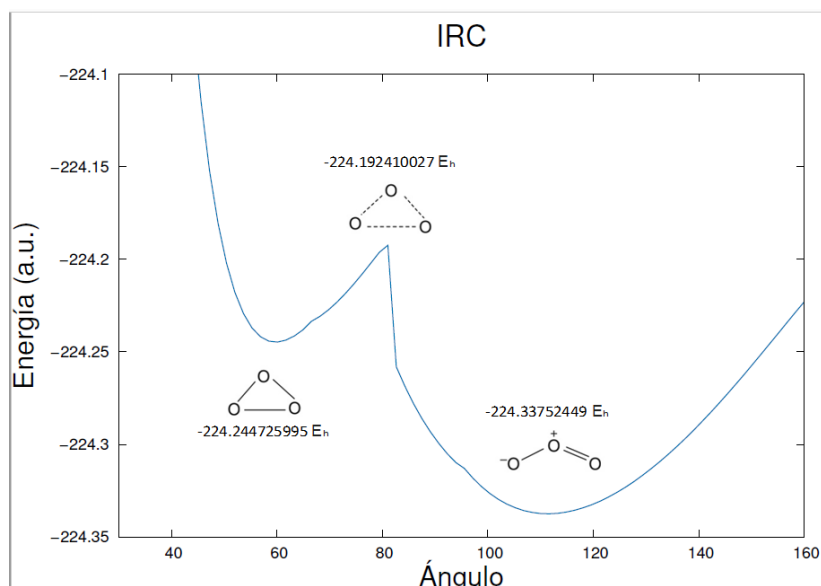


Fig.5. Gráfico de la coordenada intrínseca de reacción.

Consecuentemente, se determinó la ruta que une los tres puntos críticos encontrados, la coordenada intrínseca de reacción, por sus siglas en inglés, IRC; como se observa en la Fig.5.

Los puntos estacionarios en una SEP son puntos donde  $\frac{\partial E}{\partial q} = 0, \forall q$ , donde  $q$  es un parámetro geométrico. Los puntos estacionarios de interés químico son:

- ❖ Mínimos  $\left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \text{ para todos los estados } q \right)$  y,
- ❖ E.T. o puntos de silla de primer orden;  $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} < 0$  para un  $q$ , a lo largo de la IRC; y,  $> 0$  para todas las demás  $q$ .

La energía de activación recabada es de  $32.83 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la cual, es proporcional a la constante de velocidad de la reacción,  $K_{\text{vel}}$ , considerando la diferencia energética entre el mínimo local y el E.T. Así mismo, la energía libre de reacción fue de  $-58.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que es proporcional a la constante de equilibrio,  $K_{\text{eq}}$ , realizando la diferencia energética entre el mínimo local y el mínimo global, apoyándonos del IRC. [Fig.5]

Además, se realizaron las representaciones de los orbitales de frontera HOMO (High energy Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Low energy Unoccupied Molecular Orbital) de las especies reaccionantes, identificando al más reactivo por tener un espín desapareado, y una energía mayor.

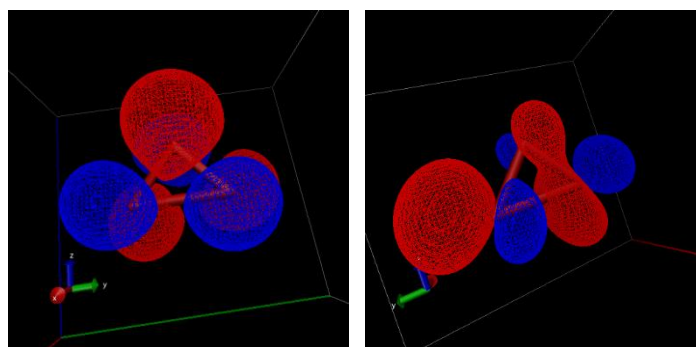


Fig.6. Isoozono (mínimo local): orbitales HOMO y LUMO.

Se observa en la Fig.6., el gráfico de los orbitales HOMO dos funciones de onda con el mismo signo.

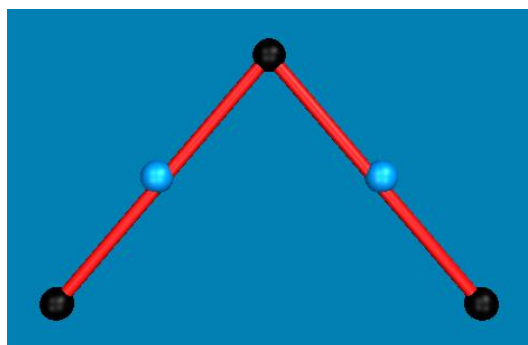


Fig.7. Isoozono (mínimo local): representación de los puntos críticos de enlace.

En la Fig.7., se aprecian los puntos críticos de enlace encontrados en el isoozono, mostrándonos 2 enlaces.

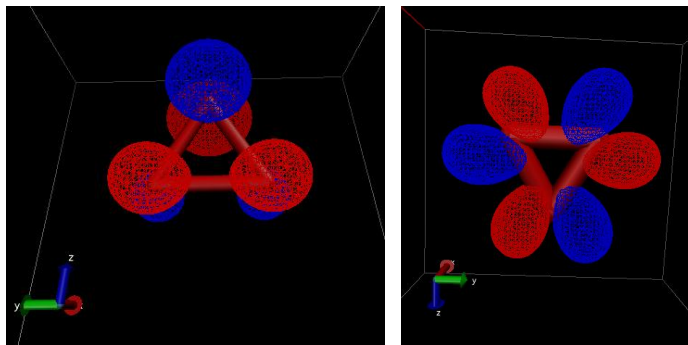


Fig.8. E.T. : orbitales HOMO y LUMO.

En la representación de los orbitales HOMO, de la Fig.8., se encuentran dos funciones de onda con el mismo signo y una distinta.

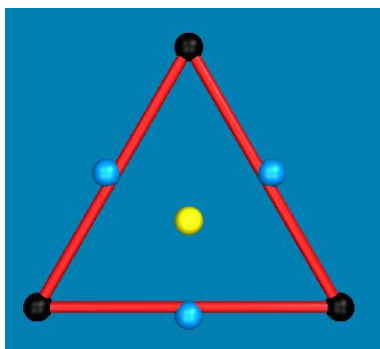


Fig.9. E.T. : representación de los puntos críticos de enlace y anillo.

Así mismo, en la Fig.9. se representa la estructura de anillo formada, se observa la formación de tres enlaces y el punto en amarillo, es el punto crítico de anillo, en el cual visualizamos una contribución equitativa de los tres átomo de oxígeno en cuestión.

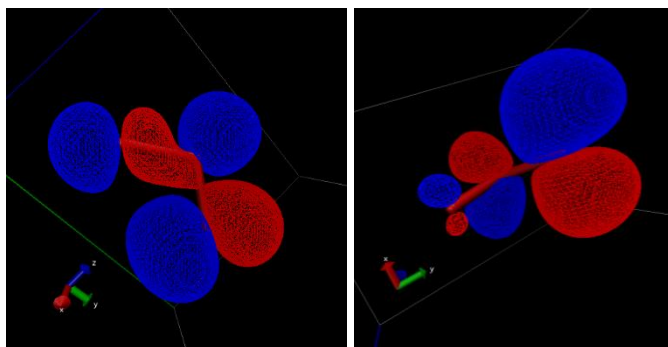


Fig.10. Ozono (mínimo global): orbitales HOMO y LUMO.

En esta estructura, la Fig.10., observamos en la representación de los orbitales LUMO, dos funciones de onda con el mismo signo.

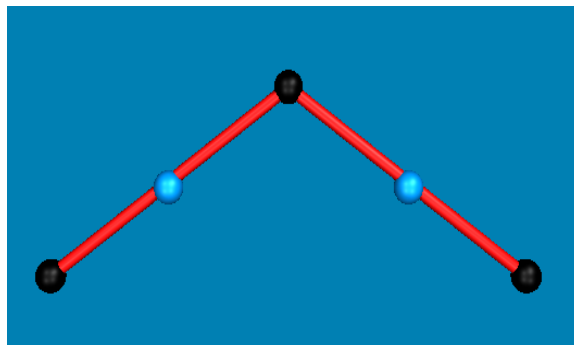


Fig.11. Ozono (mínimo global): representación de los puntos críticos de enlace.

En la Fig.11. se obtuvo la formación de dos enlaces, así como los puntos críticos de enlace.

### Conclusiones

Se obtuvo la SEP deseada para la reacción de tautomerización de  $O_3$ , encontrando los puntos estacionarios y el camino que los conecta. Del mismo modo, se pasó de una geometría  $C_{2v}$ , cuya intersección de sus dos planos espejo forma un  $C_2$ , entonces el E.T. origina ejes  $C_2$  perpendiculares, en donde el eje principal confiere el izoozono con simetría  $D_{3h}$ . Así mismo, se graficaron los orbitales moleculares de las especies reaccionantes y se obtuvieron valores aproximados para las constantes de velocidad y equilibrio.

### Agradecimientos

Agradezco al Doctor Julio Manuel Hernández Pérez, por brindarme la oportunidad de aprender este bello campo de la fisicoquímica, por sus conocimientos, tiempo y consejos. Del mismo modo, agradezco el apoyo de mi familia y de Santiago Alberto Flores Román, por enseñarme y estar siempre apoyándome en mi vida a crecer como mejor persona con un apoyo incondicional; y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado, por permitirme participar en el programa “Haciendo Ciencia en la BUAP Otoño 2018”.

### Referencias

- [1] Lewars E. G., Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer Netherlands, 2nd edition, 2011.
- [2] Xantheas S., Elbert S. T., y Ruedenberg K., J. Chem. Phys. 93, 7519 (1990).
- [3] Gadzhiev O. B., Ignatov S. K., Kulikov M. Y., Feigin A. M., Razuvaev A. G., Sennikov P. G., y Schrems O., J. Chem. Theory Comput. 9, 247 (2013).
- [4] Frisch M. J. et al., Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [5] Solano-Altamirano J. y Hernandez-Perez J. M., Comp. Phys. Comm. 196, 362 (2015).