

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

Diana Marlén Castañeda Bagatella y Julio Manuel Hernández Pérez

Facultad de Ciencias Químicas. BUAP

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 [?].

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 nos propusimos a estudiar un ejemplo sencillo, la transformación de ozono C_{2v} a ozono D_{3h} [?, ?], 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. Seguramente, este ejercicio será de gran ayuda para los alumnos de nuestra facultad ya que les permitirá relacionar los conocimientos de diferentes materias como química orgánica, fisicoquímica y química computacional.

Uno puede pensar que la energía potencial de la molécula de ozono sería una función de 3×3 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 1). Con esta elección de coordenadas podemos representar la SEP de este sistema en un gráfico tridimensional.

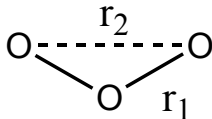


Figura 1: Variables usadas para calcular la energía potencial de O_3

El primer paso del trabajo fué calcular algunos cientos de puntos para construir la SEP. Es decir, calculamos la energía potencial para la molécula de O_3 de unas ocho mil configuraciones de los átomos. Para ello variaremos las distancias r_1 y r_2 . Los cálculos de la energía se efectuaron usando el programa Gaussian09 [?] a un nivel de teoría UHF/6-31G(d).

Una vez obtenida la SEP para O_3 , calculamos los puntos críticos de ésta. Es decir, la geometría de energía óptima para las especies C_{2v} , D_{3h} y la correspondiente a la estructura de transición. Con esta información estimamos la energía libre de la reacción, la energía de activación y las constantes de velocidad, así como de equilibrio.

Finalmente un análisis detallado de la trayectoria de reacción nos permitirá entender la forma en que ocurre la transformación entre estas especies de ozono. Con este fin analizaremos la densidad electrónica, la densidad de espín y orbitales moleculares en algunos puntos de la trayectoria. Para este análisis usaremos el programa DesToolKit[?].

Usando como ejemplo la transformación de O_3 (C_{2v}) a O_3 (D_{3h}) buscamos mostrar toda la información que la exploración de una SEP nos brinda en el análisis de una reacción química. Este ejercicio será una buena herramienta didáctica para explicar los alcances de la química computacional así como algunos conceptos que aparecen en el estudio del equilibrio químico y la cinética de reacción.