

QUÍMICA CUÁNTICA

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES COMPUTACIONALES

PROYECTO EDITORIAL
CIENCIAS QUÍMICAS

Director:
Guillermo Calleja Pardo

COLECCIÓN

Química Básica
Director: Carlos Seoane Prado

QUÍMICA CUÁNTICA

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES COMPUTACIONALES

Joan Bertran Rusca
Vicenç Branchadell Gallo
Miquel Moreno Ferrer
Mariona Sodupe Roure



Segunda edición: junio 2002

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

© J. Bertran Rusca, V. Branchadell Gallo, M. Moreno Ferrer y M. Sodupe Roure

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
<http://www.sintesis.com>

Depósito Legal: M. 20.578-2002
ISBN: 84-7738-742-7

Impreso en España - Printed in Spain

ÍNDICE

PRÓLOGO.....	11
--------------	----

PARTE I FUNDAMENTOS

1. FUNDAMENTOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.....	15
1.1. Introducción histórica.....	16
1.2. Fundamentos matemáticos.....	17
1.2.1. Operadores.....	17
1.2.2. Funciones propias y valores propios.....	18
1.2.3. Espacio de funciones.....	19
1.2.4. Representación matricial y operadores hermíticos.....	20
1.3. Postulados de la mecánica cuántica.....	21
1.3.1. Primer postulado. Postulado de cuantificación.....	21
1.3.2. Segundo postulado. Significado físico de la función de onda.....	22
1.3.3. Tercer postulado. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Estados estacionarios...	23
1.3.4. Cuarto postulado. Postulado de descomposición espectral.....	24
1.4. Relación de indeterminación de Heisenberg.....	26
1.5. Resumen.....	27
Problemas.....	27
2. ESTUDIO MECÁNICO-CUÁNTICO DE SISTEMAS SENCILLOS.....	29
2.1. Partícula en una caja monodimensional.....	30
2.1.1. Ecuación de Schrödinger.....	30
2.1.2. Niveles energéticos.....	32
2.1.3. Función de onda.....	33
2.1.4. Barreras finitas y efecto túnel.....	34
2.2. Partícula en una caja bidimensional y tridimensional.....	35
2.2.1. Partícula en una caja bidimensional.....	35
2.2.2. Partícula en una caja tridimensional.....	36
2.3. Oscilador armónico monodimensional.....	37
2.3.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger.....	38
2.4. Resumen.....	41
Problemas.....	41

3. MOMENTO ANGULAR	43
3.1. El momento angular en mecánica clásica	44
3.2. Operadores de momento angular en mecánica cuántica	44
3.3. Funciones y valores propios de los operadores de momento angular	46
3.3.1. Resolución de la ecuación de valores propios de \hat{L}_z	46
3.3.2. Resolución de la ecuación de valores propios de \hat{L}^2	47
3.4. Armónicos esféricos	49
3.4.1. Representación gráfica de armónicos esféricos	50
3.5. Operadores ascendente y descendente	52
3.6. El rotor rígido de dos partículas	53
3.7. Resumen	54
Problemas	54
4. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO	55
4.1. Ecuación de Schrödinger para un átomo o ion hidrogenoide	56
4.1.1. Resolución de la ecuación radial	58
4.2. Orbitales hidrogenoides	60
4.2.1. Función radial y función de distribución radial	62
4.2.2. Representación gráfica de orbitales hidrogenoides	65
4.3. Espín electrónico	65
4.3.1. Espín-orbitales	67
4.4. Unidades atómicas	67
4.5. Resumen	68
Problemas	68
5. MÉTODOS APROXIMADOS EN MECÁNICA CUÁNTICA	69
5.1. Método variacional. Teorema de Eckart	70
5.1.1. Aplicación del método variacional al átomo de helio	71
5.2. Funciones variacionales lineales	72
5.2.1. Aplicación a una partícula en una caja monodimensional con potencial variable	74
5.3. Método de perturbaciones	75
5.3.1. Método de perturbaciones independiente del tiempo para estados no degenerados	75
5.3.2. Método de perturbaciones para estados degenerados	78
5.3.3. Aplicación al átomo de He	79
5.4. Resumen	82
Problemas	83
6. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS	85
6.1. Aproximación orbital	86
6.2. Sistemas de partículas idénticas en mecánica cuántica	87
6.2.1. Determinantes de Slater	88
6.2.2. Estado fundamental de los átomos de helio y litio	89
6.3. Operadores de momento angular polielectrónicos	90

6.4. Adición de momentos angulares. Términos espectrales.....	93
6.4.1. Configuraciones electrónicas con subcapas cerradas.....	94
6.4.2. Configuraciones electrónicas con subcapas abiertas. Electrones no equivalentes.....	94
6.4.3. Configuraciones electrónicas con subcapas abiertas. Electrones equivalentes	95
6.5. Interacción espín-órbita.....	96
6.6. Efecto Zeeman	98
6.7. Resumen	98
Problemas	100
7. SIMETRÍA MOLECULAR	101
7.1. Elementos y operaciones de simetría.....	102
7.2. Grupos puntuales de simetría	105
7.3. Clasificación sistemática de las moléculas.....	107
7.4. Representaciones de los grupos de simetría. Representaciones reducibles e irreducibles	109
7.4.1. Tablas de caracteres	111
7.4.2. Descomposición de representaciones reducibles en suma directa de representaciones irreducibles.....	114
7.5. Combinaciones lineales adaptadas a la simetría (CLAS)	115
7.6. Simetría y mecánica cuántica. Producto directo de representaciones irreducibles.....	116
7.7. Resumen	117
8. INTRODUCCIÓN A LA ESTRUCTURA MOLECULAR	119
8.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	120
8.2. Molécula-ion H_2^+	122
8.2.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica	123
8.3. Concepto de orbital molecular	124
8.4. Aproximación OM-CLOA.....	124
8.5. Densidad de carga y enlace químico	127
8.6. Resumen	128
9. LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO	131
9.1. Método de orbitales moleculares	132
9.2. Método de enlace de valencia.....	134
9.3. Comparación de ambos métodos	136
9.4. Mejora de resultados.....	137
9.5. Resumen	139
10. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES. ESTUDIOS CUALITATIVOS	141
10.1. Moléculas diatómicas homonucleares.....	142
10.1.1. Términos electrónicos moleculares	144
10.2. Moléculas diatómicas heteronucleares	146
10.3. Moléculas poliatómicas.....	148

10.3.1. Sistemas AH_2	148
10.3.2. Sistemas AH_3 y AH_4	150
10.4. Resumen.....	151
11. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES. MÉTODOS DE ELECTRONES INDEPENDIENTES.....	153
11.1. Sistemas conjugados orgánicos.....	154
11.2. Separación σ/π	155
11.3. Método de Hückel.....	156
11.3.1. Deslocalización y energía de resonancia.....	158
11.3.2. Introducción de la simetría molecular.....	160
11.3.3. Aromaticidad.....	162
11.3.4. Moléculas con heteroátomos.....	163
11.4. Índices estáticos de reactividad y orbitales frontera.....	165
11.5. Método de Hückel extendido.....	168
11.6. Resumen.....	168
12. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES. MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	169
12.1. Energía de una función monodeterminantal.....	170
12.2. Minimización de la energía.....	173
12.3. Energías de los orbitales y teorema de Koopmans.....	175
12.4. Sistemas a capa cerrada.....	176
12.5. Aproximación CLOA. Ecuaciones de Roothaan-Hall.....	177
12.6. Sistemas a capa abierta.....	178
12.7. Conjuntos de funciones de base.....	179
12.7.1. Orbitales de Slater.....	180
12.7.2. Orbitales gaussianos.....	180
12.7.3. Bases mínimas y bases extendidas.....	181
12.8. Métodos semiempíricos.....	182
12.9. Resumen.....	183
13. MÉTODOS MÁS AVANZADOS.....	185
13.1. Limitaciones del método de Hartree-Fock.....	186
13.2. Interacción de configuraciones CI.....	187
13.2.1. Disociación de la molécula de hidrógeno.....	189
13.2.2. Interacción de configuraciones truncada.....	191
13.2.3. Métodos multiconfiguracionales (MCSCF).....	192
13.3. Método perturbacional de Møller-Plesset.....	193
13.4. Método Coupled-Cluster.....	194
13.5. Métodos del funcional de la densidad.....	196
13.5.1. Aproximación de la densidad local.....	197
13.5.2. Aproximación de gradiente generalizado.....	197
13.5.3. Funcionales híbridos.....	197
13.6. Resumen.....	198

14. SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL.....	199
14.1. Análisis de la hipersuperficie de energía potencial. Puntos estacionarios	200
14.2. Optimización de geometrías.....	204
14.3. Estados de transición. Vector de transición	205
14.4. Camino de reacción.....	206
14.4.1. Coordenada de reacción intrínseca (IRC).....	207
14.5. Termodinámica y cinética químicas	209
14.6. Resumen	210

PARTE II
APLICACIONES COMPUTACIONALES

15. APLICACIONES DE LOS MÉTODOS DE HÜCKEL Y DE HÜCKEL EXTENDIDO	215
15.1. Método de Hückel.....	216
15.1.1. Hidrocarburos lineales conjugados.....	216
15.1.2. Hidrocarburos conjugados cíclicos	217
15.1.3. Sistemas heteroatómicos.....	217
15.1.4. Índices de reactividad.....	218
15.1.5. Espectroscopia electrónica	219
15.2. Método de Hückel extendido	220
15.2.1. Sistemas AH_2 y AH_3	220
15.2.2. Complejos con metales de transición	221
16. APLICACIONES DEL MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	223
16.1. Energías absolutas y energías relativas.....	225
16.2. Error de superposición de base	225
16.3. Distribución de cargas. Momentos dipolares	226
16.4. Sistemas a capa abierta. Polarización de espín.	228
16.5. Geometrías de equilibrio.....	229
17. INTRODUCCIÓN DE LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA.....	231
17.1. Disociación de la molécula H_2	232
17.2. Diferencia energética singlete-triplete en el metileno.....	232
17.3. Comparación de métodos post-Hartree-Fock con el método FCI.....	233
17.4. Consistencia con el tamaño	235
17.5. Métodos del funcional de la densidad.....	236
17.6. Geometrías de equilibrio, energías relativas.....	236
18. ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE POTENCIAL	239
18.1. Estudios conformacionales.....	240
18.1.1. Geometría de alcanos, alquenos y alquinos.....	240

18.1.2. Estudio de las conformaciones de los cicloalcanos.....	241
18.2. Espectroscopia de rotación-vibración.....	243
18.2.1. Frecuencias de vibración y fuerzas de enlace en moléculas diatómicas.....	245
18.2.2. Espectro roto-vibracional de moléculas diatómicas.....	245
18.3. Espectros de vibración de moléculas poliatómicas.....	247
18.3.1. Modos normales de vibración y frecuencias armónicas de moléculas poliatómicas.....	248
19. REACTIVIDAD QUÍMICA.....	251
19.1. Termodinámica de reacciones químicas.....	252
19.1.1. Reacciones de hidrogenación de alquenos y alquinos.....	252
19.1.2. Cálculo de constantes de equilibrio. Constantes de basicidad de compuestos orgánicos....	253
19.1.3. Efecto isotópico. Abstracción de hidrógeno o deuterio.....	254
19.2. Cinética de reacciones químicas. Mecanismos de reacción.....	255
19.2.1. Localización de estados de transición de reacciones unimoleculares.....	255
19.2.2. Adición del difluorometileno singlete al etileno.....	256
19.2.3. Control cinético y control termodinámico.....	258
19.2.4. Reacciones de Diels-Alder.....	259
19.2.5. Introducción del efecto túnel. Efecto cinético isotópico.....	261
19.2.6. Problemas de la IRC. Puntos de bifurcación.....	262
APÉNDICES.....	265
I. Constantes fundamentales y unidades.....	266
II. Relaciones trigonométricas e integrales.....	268
III. Tablas de caracteres.....	269
IV. Definición de la geometría de una molécula.....	275
V. Programas de cálculo.....	277
BIBLIOGRAFÍA.....	281
ÍNDICE DE MATERIAS.....	283