

Ciencias moleculares e Ingeniería.

Disertación realizada en la Academia Nacional de Ingeniería el 22 de mayo de 1997

El núcleo central de la disertación se refiere a la interacción entre la ciencia básica y la Ingeniería en el campo específico de las ciencias moleculares.

Las ciencias moleculares tienen áreas del tipo experimental y del tipo teórico.; nos referiremos aquí a estas últimas y en particular a la teoría apropiada para el estudio teórico de sistemas en la escala atómico y molecular que es la Física (o más propiamente dicho) la Mecánica Cuántica (MC).

La MC se desarrolló a fines de la década de los veinte como alternativa a la Mecánica Clásica o Newtoniana que se mostró totalmente insuficiente para estudiar teóricamente los sistemas atómico-moleculares. Insignes físicos tales como Louis de Broglie, Erwin Schrodinger, Werner Heisenberg, Paul A. M. Dirac, etc. establecieron los fundamentos de esta nueva ciencia lo que constituyó una de las más espectaculares construcciones científicas hechas por el hombre.

En la década de los treinta se sentaron las bases para aplicar esta disciplina al cálculo teórico de propiedades moleculares generando las bases de la hoy llamada «Química Cuántica» o «Teoría Cuántica de las moléculas» según la nomenclatura de los químicos y los físicos, respectivamente; la base de estos estudios es la MC.

Hoy día esta disciplina integra los currículos de la mayoría de los estudios de grado de licenciaturas en ciencias físicas, químicas y también en cierta medida la ingeniería.

La aplicación de los principios básicos de la Mecánica Cuántica al estudio de las ciencias moleculares se ha logrado merced al fabuloso desarrollo de la computación. Hoy día un cálculo teórico de propiedades moleculares, mediante los métodos cuánticos, se puede realizar en tiempos entre unos pocos minutos y varias horas dependiendo de la complejidad de la molécula y la computadora usada. Lo notable es que

se tiene una alternativa a los métodos experimentales, generalmente muchísimo más costosos y trabajosos que los que usan una computadora lo cual ha hecho ingresar a las computadoras en igualdad de nivel que los aparatos experimentales (espectrómetros, calorímetros, etc.).

Para tener una idea del poder de estos métodos teóricos mencionemos un caso típico.

El estudio experimental de geometrías moleculares, esto es, las distancias y ángulos de enlace se realiza por varios métodos tales como difracción de rayos X, difracción de electrones y espectroscopía rotacional (en la región de microondas).

Usando uno de los muchos programas computacionales disponibles para calcular energías moleculares, si se dan como datos dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno con una geometría arbitraria y se calcula la energía total variando la geometría hasta hallar el mínimo de la energía, se encuentra en un tiempo muy breve (unos pocos minutos como mucho) justamente la energía hallada experimentalmente, con un tiempo de trabajo y costo de equipo, muchísimo menor.

El hecho que las geometrías moleculares (de equilibrio) hoy día se encuentran en forma muy rápida y segura por métodos teóricos es muy importante pues la evaluación de las propiedades moleculares se deben hacer, en general, a la geometría de equilibrio. En muchos casos los datos sacados de tablas no son tan confiables como los calculados dado que, por ejemplo, cuando se calculan a partir de datos de rayos X las geometrías moleculares son las que corresponden a la red cristalina que se hallan deformadas con respecto a las moléculas aisladas que son las requeridas para cálculos teóricos.

Mencionemos brevemente algunas de las propiedades calculables teóricamente. En general podemos decir que las propiedades moleculares derivan de la estructura electrónica de la molécula y es justamente esta estructura electrónica y por ende dichas propiedades las que se pueden calcular por los métodos teóricos de la MC.

Las moléculas, al igual que los átomos, tienen su energía cuantizada, esto es, no pueden tener cualquier valor de la energía, como lo suponía la mecánica clásica, sino solo ciertos valores los que se llaman niveles energéticos. Los átomos de las moléculas vibran alrededor de posiciones de equilibrio lo que origina la llamada energía vibracional. Los niveles energéticos vibracionales originan los espectros vibracionales. Toda vez que la molécula pasa de un nivel vibracional a otro, si la diferencia de energía se absorbe o emite como un fotón, se obtiene un conjunto de frecuencias (o longitudes de onda) de dichos fotones constituye el espectro vibracional que generalmente cae en la región infrarroja del espectro.

Del conocimiento del espectro vibracional se pueden calcular entre otras cosas la intensidad de los enlaces entre átomos (dados por las constantes de enlace) y se pueden calcular, por los métodos de la termodinámica estadística las contribuciones vibracionales a las funciones termodinámicas (energía interna, entalpía, energías libres, entropía, etc.). También el conocimiento del espectro infrarrojo de una sustancia es muy útil para identificar dicha sustancia en una muestra y aun medir su cantidad (esto constituye el análisis cualitativo y cuantitativo el que encuentra en la espectroscopia infrarroja una de las técnicas muy usadas).

Pero también una molécula rota y la energía de rotación también esta cuantizada. Estos niveles dependen fundamentalmente

en detalle de los distintos materiales semiconductores y los dispositivos de estado sólido. Estos son la base de la construcción de las computadoras pero al mismo tiempo el uso de estas ha permitido realizar los cálculos necesarios para el desarrollo de estos dispositivos.

De las propiedades moleculares a que nos hemos referido, la energía es sin duda la que ha permitido realizar por lejos, mayor número de aplicaciones.

Veamos algunos ejemplos correspondientes a proyectos que hemos desarrollado en nuestro laboratorio de «Teoría Cuántica de Átomos y Moléculas» del Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería.

Uno de los procesos de mayor importancia tecnológica es de los procesos catalíticos. Entre estos tenemos el de catálisis heterogénea llamada síntesis de Fischer-Tropsch el cual consiste en la reacción del CO (monóxido de carbono) y H_2 (hidrógeno) dando una cantidad de productos cuando la reacción se cataliza por metales de transición tales como Fe, Ni y Cu entre muchos otros compuestos. Estos productos dependen del catalizador usado así como las condiciones de temperatura y presión. Entre los productos tenemos hidrocarburos lo que conduce a la producción de naftas sintéticas (que se ha usado industrialmente). El CO se obtiene de la combustión incompleta de productos que contienen C (se pueden usar para ello productos de bajo valor como combustibles) y el H_2 de la electrólisis del agua o de soluciones de NaCl (obtenido como subproducto en la fabricación del cloro). Los productos obtenidos dependen de las etapas iniciales de la reacción las cuales pueden ser básicamente dos:

a) La disociación del CO unido a los restos metálicos en la forma de carbonilos y la reacción de los carburos obtenidos con el

H_2 dando carbenos (CH_2 unido al resto metálico).

Tenemos así tres especies en juego: carbonilos, carburos y carbenos. Posteriormente se pasaría a la etapa de hidrogenación de estos grupos y su desorción del catalizador lo que conduce a los hidrocarburos.

b) La hidrogenación del CO dando un radical formilo HCOH unido al resto metálico que puede conducir a hidrocarburos tales como en a) o a productos oxigenados.

Cualquier teoría del mecanismo de estos procesos catalíticos debe comenzar por un conocimiento de las propiedades de los carbonilos. Esto explica la gran cantidad de trabajos computacionales hechos hasta el presente con una gran variedad de métodos, sobre los carbonilos de elementos de transición pero generalmente considerando un modelo con un solo átomo o sea carbonilos de la forma MCO (donde M es un átomo de elementos de transición).

De estos importa mucho entre otras propiedades la geometría (distancias de enlace M-C, C-O y ángulo M-C-O; otras propiedades calculadas a la geometría de equilibrio son las frecuencias vibracionales, la distribución de cargas eléctricas y la energía de disociación del CO. Esta es mucho menor que la del CO libre lo que es un índice del efecto del metal como catalizador.

También es de interés la energía que mantiene unido al CO con el metal o sea la energía del enlace M-C.

Similares estudios se efectuaron para los carburos MC y los carbenos MCH_2 que han sido mucho menos estudiados que los carbonilos.

Pero surge el interrogante de cuán bueno es el modelo considerado dado que el CO

se absorbe (quimisorción) sobre el sólido y no sobre un átomo. Para ello se consideró en lugar de un átomo un «cluster» formado por 5 átomos en el caso del Fe, Ni y Cu y 7 átomos en el caso del Ti para modelar una porción de la célula cristalina. Esto se considera un modelo más realista y los cálculos se repitieron para este modelo. Prácticamente no hay trabajos publicados considerando estos clusters dado que se tiene una gran demanda computacional.

Muchos procesos catalíticos de interés industrial se han estudiado teóricamente por métodos cuánticos para establecer los mecanismos de reacción y así comprender el papel que desempeña el catalizador. Comprendiendo este se pueden diseñar catalizadores más eficientes.

Un ejemplo es el estudio teórico de la descomposición catalítica del NO que interesa en la industria automotriz el cual se produce por la zeolita Cu-ZSM-5 como catalizador muy eficiente.

Muchos estudios similares aparecen en la literatura y este es un campo muy fértil para la aplicación de los métodos teóricos (cuánticos en general) a la tecnología.

Otro ejemplo se tiene en el proyecto que tiene un muy gran interés tecnológico para la construcción de dispositivos que puedan almacenar información en base a moléculas orgánicas. La idea es considerar moléculas que tengan dos isómeros obtenidos por transferencia protónica tanto en el estado fundamental como en uno excitado.

Si los niveles energéticos se dan como en el siguiente esquema:

A* _____
 B* _____
 B _____
 A _____

Se puede por absorción de radiación con un láser pasar del nivel fundamental A al excitado A* y este pasa espontáneamente al isómero B*. Si de alguna forma se evita que en forma espontánea se desactive B* pasando a B pero ello se puede hacer por acción de una radiación de frecuencia conveniente mediante un proceso de emisión estimulada se puede saber si se excita A a A* o no o sea se puede «leer» información almacenada en la molécula.

Hay trabajos experimentales con ciertas moléculas orgánicas y el método teórico cuántico es un medio muy útil para la búsqueda de moléculas con propiedades adecuadas.

Otra área de interés en la actualidad es el de las interacciones moleculares débiles llamadas «interacciones de Van der Waals». Un ejemplo que estamos estudiando es el la interacción del metano (CH₄) y el agua. Los hidrocarburos no reaccionan con el agua pero hay una energía de estabilización (del orden de 0,7 Kcal/mol cuando una molécula de metano y una de agua se aproximan en una dirección relativa específica. No se trata de una reacción química en las cuales las energías involucradas son del orden de las centenas de Kcal/mol pero muchas propiedades interesantes en muchas áreas de la ciencia y la técnica dependen de estas interacciones. El interés no solo reside en la energética para el estado electrónico fundamental de las moléculas (metano y agua en este caso) sino también en los estados excitados. Es así que interesa ver que ocurre con los estados excitados existiendo la posibilidad de que la energía de interacción sea mucho más alta que en el fundamental con enlace mucho más fuertes entre ambas moléculas.

Con lo anterior hemos pretendido dar un pantallazo sobre lo que se puede calcular actualmente en relación a las propiedades moleculares.

La mas clara evidencia de la factibilidad de las aplicaciones de las teorías moleculares en la ingeniería y tecnología en general se tiene en la ubicación cada vez mayor que

los especialistas tales como los físicos o químicos que trabajan en estas áreas, encuentran en la industria.

Apéndice.

Ideas introductorias sobre la Mecánica Cuántica (MC).

El estado de una partícula viene dado por una función de las coordenadas espaciales x, y, z y el tiempo t $\Psi(x, y, z, t)$ que determina todas las propiedades de la partícula y que tiene el siguiente significado: el cuadrado del modulo: $|\Psi|^2$ da la densidad de probabilidad $P(x, y, z, t)$ de hallar la partícula en el punto x, y, z en el tiempo t . (densidad de probabilidad es probabilidad por unidad de volumen); la probabilidad de hallar la partícula en un punto cualquiera del espacio se halla integrando P en todo el espacio y ella vale 1 pues hay completa certeza de hallar la partícula ahí; se dice que la función Ψ esta normalizada.

Las magnitudes dinámicas tales como coordenadas, momento lineal y angular, energía, etc. vienen dadas por operadores esto es entes matemáticos que actúan sobre funciones y dan funciones (ej. el operador derivada d/dx que actuando sobre una función derivable $f(x)$ nos da su derivada df/dx). Las reglas básicas para construir tales operadores son:

a) las coordenadas (x, y, z) o funciones de ellas son operadores multiplicativos;

b) los momentos lineales, tales como $P_x = mv_x$ es el operador correspondiente es: $(h/i) d/dx$ (h constante de Planck original dividida entre 2π , i unidad imaginaria)

c) operadores correspondientes a magnitudes dinámicas se hallan a partir de la expresión clásica expresada en término de coordenadas y momentos lineales. Por ejemplo la energía, en mecánica clásica vale:

$$E = (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)/2m + V(x,y,z)$$

(siendo $V(x,y,z)$ la energía potencial) y su operador correspondiente, llamado el operador Hamiltoniano, se halla aplicando la reglas a) y b) lo que nos da para dicho operador:

$$H = (-h^2/2m) \nabla^2 + V(x,y,z)$$

donde ∇^2 es el operador Laplaciano (suma de las derivadas parciales segundas respecto a cada una de las variables x,y,z y $V(x,y,z)$ es un operador multiplicativo.

Cuando un operador A actúa sobre una función f y el resultado es un número a por la función, es decir:

$$A f = a f$$

Se dice que f es una función propia (FP) del operador y el número a es su correspondiente valor propio (VP). Este es uno de los conceptos más usados en MC. En efecto:

Veamos el caso particular de la energía. Si la función de estado Ψ es una FP del ope-

rador correspondiente a la energía (operador Hamiltoniano H) o sea:

$$H \Psi = E \Psi$$

entonces el VP E es la energía de la partícula. Se dice también que la partícula tiene una energía definida. Cuando la función de estado no es una FP de H la partícula no tiene una energía definida lo cual significa que una medida de la energía hecha repetidas veces no da un mismo valor sino que los valores que se encuentran (sin considerar los errores de la medida) son algunos de los VP de H . Estos valores, en general, forman un conjunto discreto que son los llamados niveles energéticos y ellos son propios del operador que se considere y del sistema.

Por ejemplo un átomo de hidrógeno tiene niveles energéticos que son los mismos valores que los obtenidos usando los postulados dados por la teoría de Bohr tal como lo encontró Schrodinger en 1926 (y eso le significó el premio Nobel junto con Heisenberg y Dirac).

La MC concibe la existencia de estados en los cuales sucesivas medidas den como resultado varios de los niveles energéticos. Eso significa que la MC considera, a diferencia de la Mecánica Clásica, que existen estados que no tienen valores definidos para una variable dinámica.

Concretando un poco más: supongamos que Ψ_n son las funciones propias de H y E_n los correspondientes VP o sean en este caso las energías llamadas también niveles energéticos.

Supongamos por ejemplo que sea:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$$

Ello significa que una medida de la energía puede arrojar los valores E_1 y E_2 y, si las tres funciones están normalizadas, las respectivas probabilidades P_1 y P_2 de que ello

ocurra con los cuadrados de los módulos de los coeficientes c_1 y c_2 , respectivamente, o sea:

$$P_1 = |c_1|^2 \text{ y } P_2 = |c_2|^2$$

y naturalmente que la suma de dichas probabilidades da la unidad.

Si bien el estado Ψ no tiene un valor definido para la energía, se le puede atribuir un valor medio (que en MC se llama valor esperado) y que vale:

$$E = P_1 E_1 + P_2 E_2$$

Pasar de estas ideas generales a la implementación y factibilidad de uso de métodos computacionales para propiedades moleculares hay un gran trecho y ha llevado más de seis décadas llegar a la sofisticación y potencia de los métodos cuánticos usados hoy día; pero ello no ha sido por una mejora en los principios básicos, los cuales ya se poseían a principio de la década de los treinta sino con el advenimiento de las computadoras y fundamentalmente en la década de los sesenta con las computadoras del tipo IBM 360 y 370. Desde aquella época hasta la actualidad en que se manejan potentes workstations al estilo de la IBM RS 6000 (con una reducción de precio del orden de una 1000 veces y un aumento de performance de un orden similar) el crecimiento de las posibilidades computacionales ha sido explosivo.

En la actualidad junto con las computadoras tenemos programas de cálculo, escritos casi en su totalidad en lenguaje FORTRAN de muy amplia difusión en el medio científico tales como el GAMESS, GAUSSIAN 94, HONDO, ADF, etc.

El cálculo de propiedades de una molécula comienza dando una geometría inicial y las pautas del tipo de cálculo que se pre-

tende. La geometría puede ser experimental o, de preferencia en muchos casos, optimizada en el propio cálculo por minimización de la energía total. Un mismo

cálculo permite obtener al mismo tiempo varias propiedades moleculares (de hecho veinte o más) sin ningún problema.