

Bases Fisicomatemáticas del Principio Estructural en Química

Contenido

1. Introducción: Química

Principio estructural de la Química

Bases Físico-matemáticas

2. Etapas del desarrollo del Principio Estructural de la Química

1ª Discretización, Discontinuidad (estequiometría) (1750-1860)

Dificultades con la Física (superación de Filosofía Mecánica)

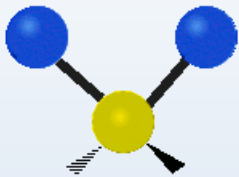
2ª Simetría y Geometría molecular : Estereoquímica, Quiralidad, Enlaces (1870-1925)

Convergencia con la Física (Termodinámica, Electromagnetismo)

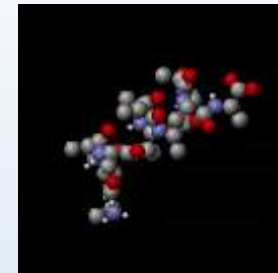
3ª Molecularización: Individualidad de moléculas (1925-1953)

Fundamentación en la Física: Mecánica Cuántica, aprox. Born-Oppenheimer

3. Futuro . Biología Molecular: Química Biológica (estructura-dinámica-Función) (1950)



QUÍMICA= DISCRETIZACIÓN, DISCONTINUIDAD MANIPULACIÓN DE MOLÉCULAS



1. SINTESIS: **la Química crea su propio objeto. No saturación de la Naturaleza** (vs. Galileo)

Química, rival de la Naturaleza (D. Diderot)

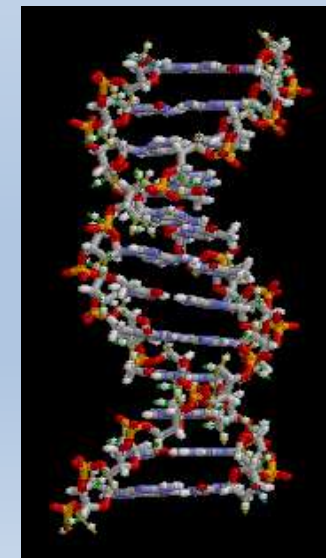
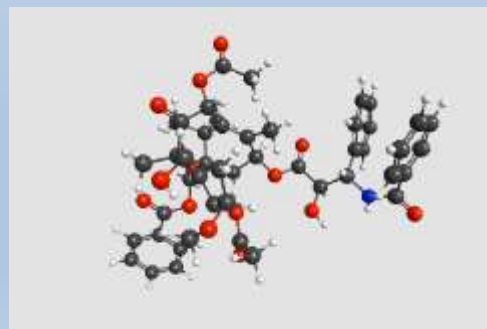
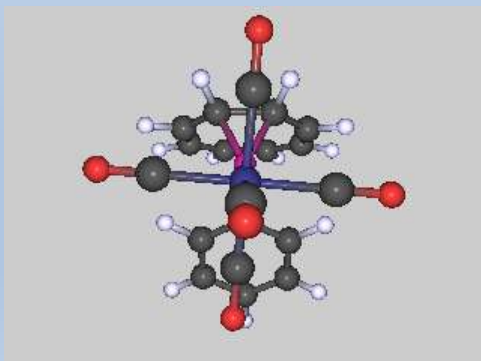
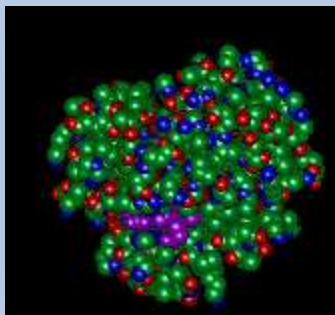
Funcionamiento: a. Catálisis (1836, sin catálisis no hay vida)

b. Ingeniería Química (plásticos, petróleo, etc.)

1. ANALISIS : **PITAGORISMO** (números enteros y semienteros), valores propios

Estequiometría, Especies químicas (leyes volumétricas y ponderales)

Simetría (Isomería, Berzelius 1815)



PRINCIPIO ESTRUCTURAL (microestructural)

(Principio organizador de la Química más importante que Sistema Periódico, propio de la Química, frente a Principios Macro y Microscópicos de la Física)

1. **Etimología:** fonema “STR” (en estéreo, estructura, construir, instruir, etc.)

“organización espacio-temporal de las partes de un todo”

2. **Origen:** Conservación de la Energía (Helmholtz 1847), como homogeneidad del espacio-tiempo (Física)

Teoría de campos en Electromagnetismo (Faraday 1933)

Actividad óptica de compuestos químicos : **Biot 1815 (inhomogeneidad molecular)**, Faraday 1846

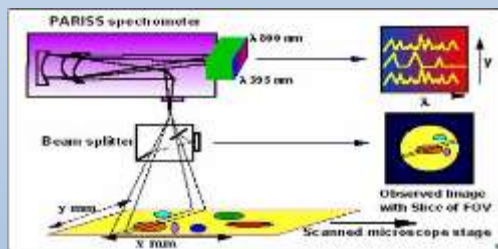
Estructuras cristalinas (simetría) Haüy, redes de Bravais (1848)

Isomería : Berzelius (1832)

Concepto de valencia y enlace químico: Frankland (1852)

Estereoquímica (van't Hoff 1874), tetravalencia del C (Kekulé 1857) , estructura del benceno

3. **Evidencia:** **Espectroscopía, Difracción:** Kirchhoff-Bunsen 1860 Huellas dactilares de la estructura microscópica (distancias, ángulos, momentos dipolares, etc. 1880)



Propiedades transferibles de grupos funcionales (ácidos, bases, etc.)

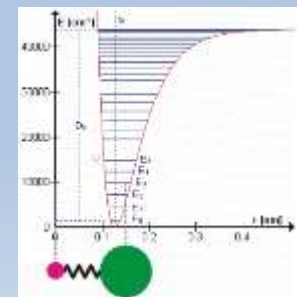
4. **Significado en Química:** **ESTRUCTURA MOLECULAR** (distribución de núcleos y electrones)

Las propiedades químicas de una molécula dependen de la disposición espacial de los átomos

Implica a. Estructura geométrica (Estereoquímica)

b. Movimiento interno nuclear (Dinámica Estructural)

c. Densidad electrónica (interacción coulombiana y principio de antisimetrización)



ESTRUCTURA EN QUÍMICA. *Visión tradicional (siglo XIX)*

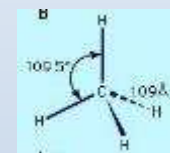
1. Notación de **Fórmulas de composición** de relaciones de masa de compuestos químicos : $A_{n1}B_{n2}C_{n3} \dots$ (**Berzelius, 1814**)

Ej. H_2O , H_2SO_4

2. Primeras Teorías estructurales:

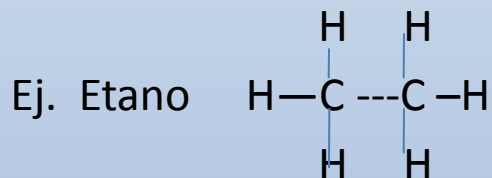
Tetravalencia del carbono (**Kekulé, 1858**) : ej. CH_4

Estructura hexagonal del benceno (**Kekulé, 1865**): C_6H_6



3. Representaciones diagramáticas : **E. Frankland (1852)**

Basadas en la teoría de valencia y enlace químico



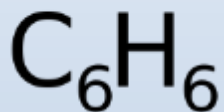
4. **Modelos físicos**: bolas (átomos) y varillas (enlaces) : **J. Dewar y A. Hofmann (1860)**

modelo de prolina

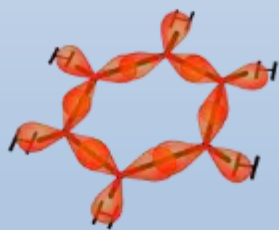
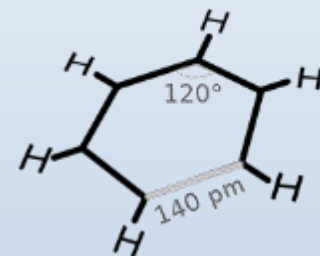
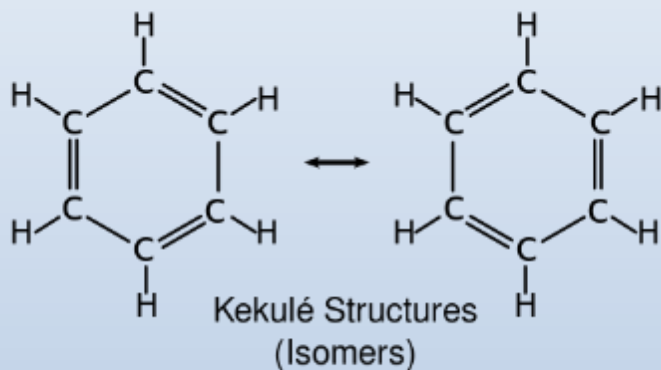


EJEMPLO PARADIGMÁTICO. MOLÉCULA DE BENCENO C_6H_6

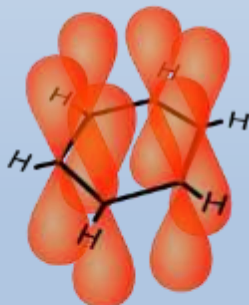
incluyendo electrones, visión espacial y topológica



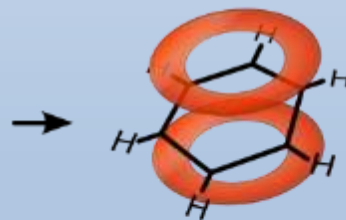
Benzene
Molecular formula



Sigma Bonds
 sp^2 Hybridized orbitals



6 p_z orbitals



delocalized pi
system



Benzene ring
Simplified depiction

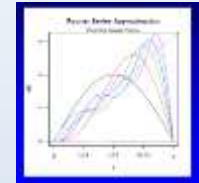
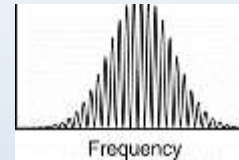
BASES FÍSICOMATEMÁTICAS

A. MATEMÁTICAS

Discretización, Probabilidad y Estadística

Geometría, Matrices, Simetría, Topología

Condiciones de contorno, Series de Fourier, Funciones de Green



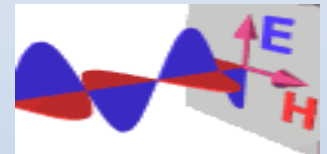
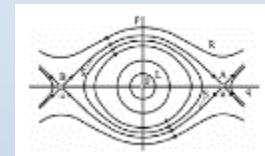
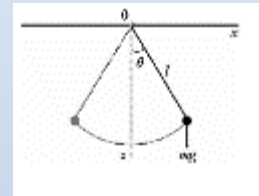
B. FÍSICA

Filosofía Mecánica: Principio variacional

Electromagnetismo (Biot, Faraday)

Termodinámica, Mecánica Estadística

Mecánica Cuántica



C. ESTADÍOS DEL PRINCIPIO ESTRUCTURAL

1. Discretización y Discontinuidad (1789-1870)



2. Estereoquímica (1870-1926):

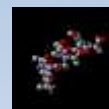


Geometría, Simetría, Teoría de grupos y grafos.

Periodo de acuerdo con la Física

3. Molecularización (1926- continúa): Estructura dinámica, Mecánica Cuántica

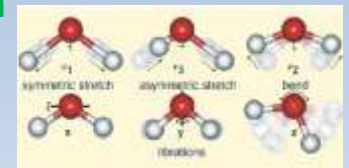
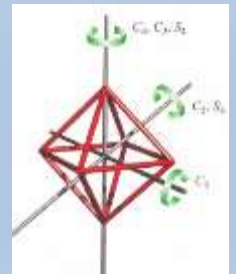
Periodo de fundamentación en la Física

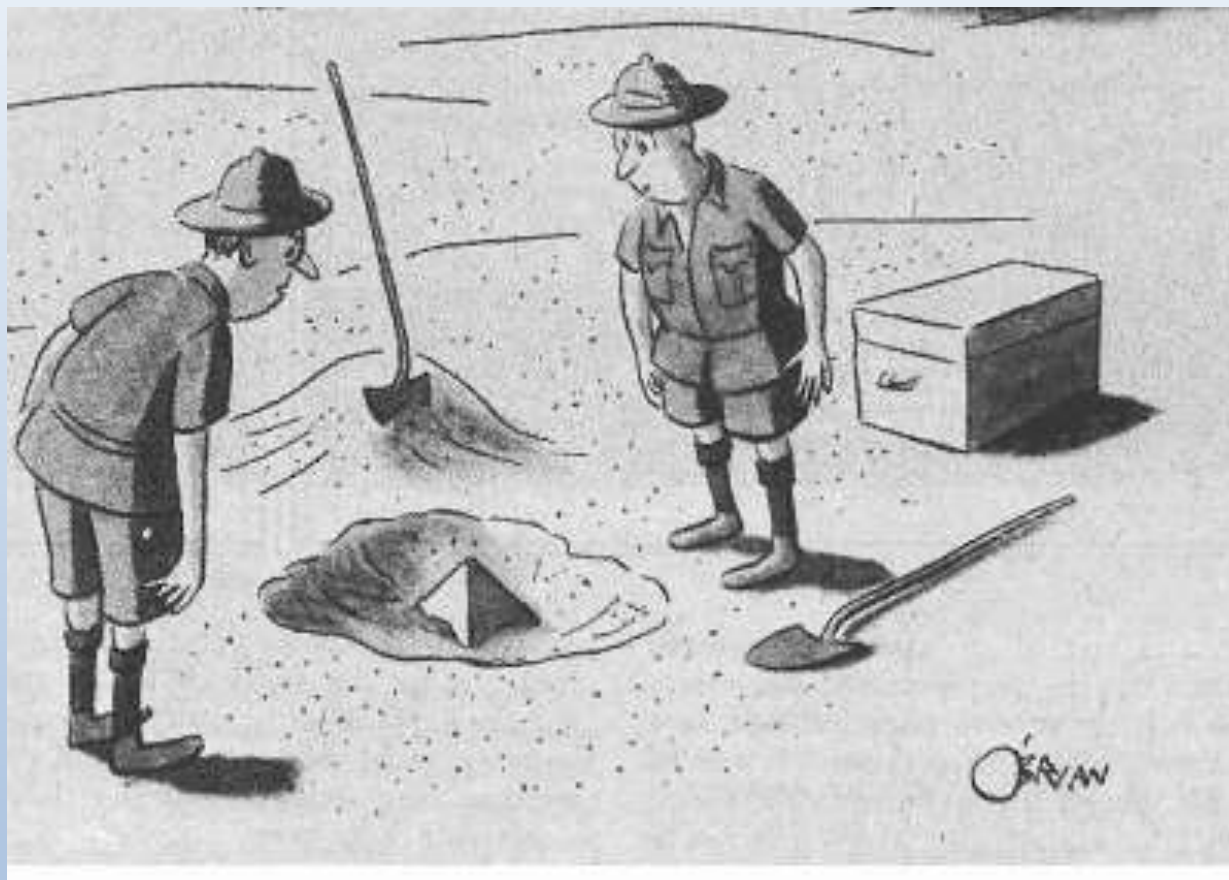


P. Variacional, Condiciones de contorno

Hamilton (1835). Sturm-Liouville (1837).

Período de dificultades con la Física





**Este puede ser el descubrimiento del siglo.
Dependiendo naturalmente de cuán profundo se prolongue**

1ª Etapa: Discretización y Discontinuidad.

Conceptos de Corpúsculo, Partícula, Elemento (siglo XVII)

1. Corpúsculo : Porción de materia determinada por la inercia o masa (Idea usada por Newton)
Principio de individuación: La materia en una cantidad determinada (materia signata quantitate).
(Principio de Hilemorfismo: Toda entidad material material está compuesta de materia y forma)

F. Bacon: Método de inducción 1620 (inferir conclusiones de observaciones específicas).

Teoría de las formas vs. Hilemorfismo.

J. Locke: Teoría de corpúsculos (espacio, movimiento). Cualidades primarias y secundarias

Newton: Homogeneidad inercial de la materia, frente a Química (individualidad específica de materia)

No hay lugar para idea de **elemento químico**; reacción química por adhesión entre corpúsculos
(Query 31, Optica 2ª ed. 1717).

R. Boyle: Elemento: porción de materia que no puede descomponerse en nuevos ingredientes.

2. Partícula: Cuerpo material inmutable en que radican las propiedades específicas intrínsecas (químicas, eléctricas, magnéticas). Gassendi: Atomismo moderno

3. Elemento químico: Lavoisier , J. Dalton (1805) y Avogadro (1811)

Definición operativa: Sustancia química pura que no se puede descomponer en otras más simples mediante técnicas químicas (tesis de final de análisis)

Definición constitutiva: Partes en que se resuelven los compuestos (tesis de componentes reales)

1º ETAPA (1750-1860). REVOLUCIÓN QUÍMICA (2da mitad del siglo XVIII)

CONTEXTO

1. **Filosofía:** Ilustración (“*sápere aude*”, Kant): **Racionalismo escéptico** tras Locke, Newton
2da. mitad: **Sensismo** de Buffon, Condillac (→ Química: cualidades secundarias)
2. **Economía.** **1º Revolución Industrial** (textil, máquina de vapor) desde 1760-1780
A. Smith: The Wealth of Nations (1776)
3. **Matemáticas:** Cartesianos (contra acción a distancia) Euler, Clairaut, D. Bernouilli
Newtonianos: (tras Voltaire): Maupertius, D’Alembert, Lagrange
P. Laplace, Monge, Fourier
4. **Física:** Filosofía Mecánica, **Mecánica Racional**
Controversia vis viva (Leibnitz) vs. impulso (Descartes)
Otras ramas: **Optica** (luz), **Electricidad:** B. Franklin, Coulomb; **Calor** (calórico)
Siglo XIX: Young, Fresnel Volta, Galvani, Faraday Fourier, Carnot
5. **Química .** Combustión: Teoría del flógisto (Stahl), Oxígeno (Priestley), Fotosíntesis
año 1789. A. Lavoisier (balanza, no Flógisto, definición de elemento químico)
6. **Biología :** Linneo, Buffon
7. **Medicina:** Vacunación (E. Jenner), Histología (Fichat)
8. **Farmacía:** Farmacología (quina, digital, belladona, etc.)

1ª ETAPA DISCRETIZACIÓN- DISCONTINUIDAD: ANÁLISIS VARIACIONAL

a.Principio Variacional (Lagrange 1760) y de Hamilton (1835)

b.Teorema de Sturm-Liouville (1837) y condiciones de contorno.

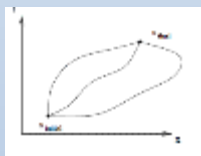
c. Propagadores y Funciones de Green (1840)

En el siglo XVIII los químicos: 1. No podían trasladar a la Química las leyes del movimiento mecánico (Filosofía Mecánica de Newton)

2. No veían cómo expresar el comportamiento químico en lenguaje matemático.

Se necesitaba otra Matemática y ampliar la Física, incluyendo cambios químicos, calor, luz, electricidad.

a. Principios variacional y de Hamilton: Obtención de las ecuaciones del movimiento a partir de variaciones de un funcional o integral llamada acción física



$$S[q(\cdot)] := \int_a^b L(q(t), \dot{q}(t)) dt$$

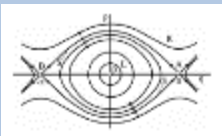
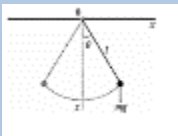
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q}$$

Función Lagrange= $L=T(v)-V(q)$
ecuación de Euler-Lagrange

Principio de Hamilton

$$H(q, p) = p \cdot \dot{q}(q, p) - L(q, \dot{q}(q, p))$$

Función de Hamilton $H=T(p)+V(q)$



$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

ecuaciones del movimiento

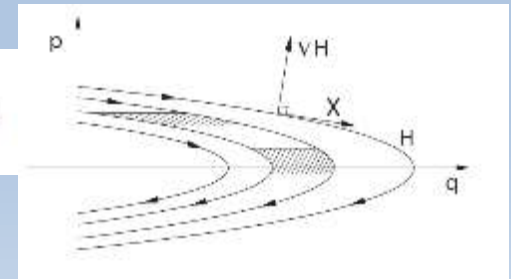
$$\nabla \cdot X_H = \left(\frac{\partial}{\partial q^i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial q^i} \left(-\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0.$$

Espacio fásico (var. simplécticas)

Ecuación de Hamilton-Jacobi

$$\partial F / \partial t + H(q, P, t) = 0$$

$$F(q, P, t) = W(q, P) - Ht \quad dF = p dq - E dt$$



b. Teorema de Sturm-Liouville (1837) y condiciones de contorno

Recordar Desarrollos Fourier con condiciones de contorno $f(x) = f(x+a)$

$f'' + kf = 0$, contorno $f(0)=f(a)$, solución $f(x) = \exp(\pm ikx)$, $k=n\pi/a$

Caso general de ecuación diferencial $P_2(x)\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + P_1(x)\frac{\partial f}{\partial x} + P_0(x) = \mathcal{L} f(x) = -\lambda \omega(x)f(x)$

Definiendo operador Liouville \mathcal{L} como **autoadjunto** cumple $P_2'(x) = P_1(x)$ quedando

$$\mathcal{L} = d/dx [P_2(x)d/dx] + P_0(x)$$

Condiciones de contorno en a y b $f(a) = 0 = P_0(a)f(a) + P_1(a)f'(a)$

$$f(b) = 0 = P_0(b)f(b) + P_1(b)f'(b)$$

Ejemplos:

	Series Fourier	Pol. Hermite	Pol. Laguerre	Pol. Legendre
Valores propios	km	2α	n	$l(l+1)$
Funciones propias	$\exp(\pm ikx)$	$P_2 = \exp(-x^2)$ $P_0 = 0$	$P_2 = x \exp(-x^2)$ $P_0 = 0$	$P_2 = 1-x^2$ $P_0 = 0, m^2/(1-x^2)$

Conexión con Simetría: Ver próximo Apdo.

Otras ecuaciones diferenciales con operador Liouville [Recordar en general: **elípticas, parabólicas hiperbólicas**]

Ecuación de ondas : $\partial^2 f / \partial x^2 - 1/c^2 \partial^2 f / \partial t^2 = 0$

Ecuación de Laplace : $\Delta \phi = 0$, Ecuación de Poisson : $\Delta \phi = -\rho$

Ecuación de Helmholtz : $\Delta \Psi(x) \pm k^2 \Psi(x) = f(x)$

Ecuación de continuidad $\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$

Ecuación de difusión (Fick) : $D \Delta v - \partial v / \partial t = 0$

Ecuación de transmisión de calor (Fourier) : $\partial T / \partial t = \chi \partial^2 T / \partial x^2$, $J_z = -\chi \partial T / \partial z$

Ecuación de Navier-Stokes (flujo viscoso): $\rho(\partial \mathbf{v} / \partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + (\zeta + \eta/3) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v})$

Ecuación de Focker-Planck : $\partial \rho / \partial t + \partial J / \partial x = 0$, $J = D_1(x) - \partial D_2 / \partial x$

NOTA: Queda excluida la ecuación de Markov-Chapman-Kolmogorov $\partial \rho / \partial t = \int dx [W(x,x)\rho - W(x,x)p]$

Principio de STURM-LIOUVILLE

Ecuaciones diferenciales con condiciones de contorno: Problema de valores propios

$$L = \frac{1}{r(x)} \left[\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{d}{dx} \right) - q(x) \right]$$

Operador autoadjunto

$$L\phi(x) = \lambda\phi(x), \quad \text{with } \phi(0) = 0, \quad \text{and } \phi(1) = 0,$$

Ecuación de valores propios

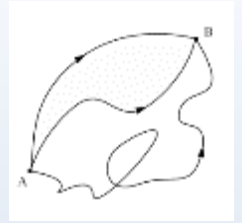
$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{d}{dx} \phi(x) \right] - q(x)\phi(x) = \lambda r(x)\phi(x),$$

$$\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{dG(x, x')}{dx} \right) - q(x)G(x, x') = \delta(x - x')$$

Función de Green

Propagador de camino del operador L

c. Propagadores y Funciones de Green (1840)



1. Ecuación de valores propios : $\mathcal{L} \varphi_n(x) = \lambda_n \varphi_n(x)$ $\alpha_n = \int \varphi_n^*(x) \psi(x) dx$

$$\psi(x) = \sum \alpha_n \varphi_n(x) = \int [\sum \varphi_n^*(x) \varphi_n(x')] \psi(x') dx' = \int G(x, x') \psi(x') dx'$$

donde $G(x, x') = [\sum \varphi_n^*(x) \varphi_n(x')]$ función de Green

$$\mathcal{L} G(x, x') = \delta(x - x') \quad \text{función delta de Dirac}$$

Ejemplo: Potencial electrostático , Ecuación de Poisson : $\Delta \phi = -\rho$

$$\phi(r) = \int G(r, r') \rho(r') dr', \quad \text{con } G(r, r') = 1/(r - r')$$

2. Función delta de Dirac

definición $\int \delta(x - x') \psi(x) dx = \psi(x')$

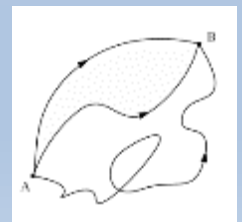
$$\Delta x \cdot \delta(x - x') = \delta_{ij} \quad \text{relación de los tres deltas (incremento, función Dirac, índice Kronecker)}$$

3. Propagadores $K(x_2 t_2, x_1 t_1)$ actúan como $\psi(x_2 t_2) = \int K(x_2 t_2, x_1 t_1) \psi(x_1 t_1) dx$

$$\psi(x_2 t_2) = \langle x_2 | U(t_2 t_1) | x_1 \rangle \quad \text{donde } U(t_2 t_1) = \exp[-iH(t_2 - t_1)]$$

el propagador queda de la forma

$$K(x_2 t_2, x_1 t_1) = \Theta(t_2 - t_1) \cdot \sum \varphi_n^*(x) \varphi_n(x') \cdot \exp[-iE_n(t_2 - t_1)/\hbar]$$



EL GRITO DE H. SIMPSON ANTE LA ESTRUCTURA BABEL DE P. BRUEGEL



2º ETAPA. (1860-1925).CONTEXTO FILOSÓFICO y CIENTÍFICO

Filosofía: Positivismo A.Compte, J.S. Mills, Fin de la **Naturphilosophie** : Conceptos a priori, sin base experimental

Helmholtz, Mach, Hertz, Boltzmann, Poincaré, Ostwald, Duhem, Gauss, Liebig

El conocimiento depende de las condiciones de las percepciones sensoriales.

Economía: 2ª Rev. Industrial: Nuevos productos (aceros Bessemer,S-M), Química (FarbenIndustrie, fármacos, alimentos)

Nuevas fuentes de energía: Motor explosión, Electricidad (alternador, alumbrado)

Nueva organización del trabajo

Ciencia: Profesionalización (“científico” acuñada en 1841), excepciones: Darwin, Mendel

Sistema alemán : Universidades con Seminarios

Matemáticas: Declive de la Matemática francesa (tras Cauchy-1857) pero Poincaré (Topología)

Nueva matemática: Weierstrass, Riemann, Dedekind, Cantor, S. Lie

Física: Boltzmann, Maxwell:

Unificación Electromagnetismo-Óptica

Surgimiento de la Mecánica **Estadística**, Termodinámica e **Irreversibilidad**

Química: Cannizzaro, Mendeleyev, Kekulé, Pasteur, van't Hoff, Ostwald,

Enlace químico y valencia (E. Frankland 1852 y A. Butlerov)

Sistema Periódico de los elementos (1869).

Estereoquímica (1874), Dinámica Química desconoce el origen electromagnético el **Enlace Químico**.

Biología: C. Bernard (1813-1878), Berthelot, Huxley, Wöhler **Darwin** (evolución), **Mendel** (genética):

Abandono de la idea de **fuerza vital: No hay separación entre Química natural y artificial.**

Bioquímica: Hoppe-Seyler (1877), Büchner (1897)

Medicina: Fisiología: C. Bernard. Microbiología (Pasteur, Koch)

2º ETAPA. Estereoquímica (1870-1926): Geometría, Simetría, Teoría de grupos y grafos.

-Estereoquímica

-**Geometría molecular** dada por función de distribución radial-angular de los átomos

-**Topología molecular** : Métrica de relación entre partes

1. **SIMETRÍA**: *Toda operación de simetría por su propia naturaleza no puede cambiar el valor de ninguna magnitud física.*

Invarianza de propiedades de un sistema bajo cierta operación. Relacionada con Principios de conservación (E. Noether)

Noether's Theorem: Symmetries = Conservation Law

time reversal = **energy** is conserved
translational invariance = **momentum** is conserved
rotational invariance = **angular momentum** is conserved

TIPOS DE SIMETRÍA: Continuas y discretas . Traslación , Rotación, Inversión (paridad) y permutación

Continuas: Transformaciones infinitesimales en traslación , rotación, tiempo

(**Algebras de Lie**) dadas por **generadores** $T(dx) = 1 - i\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}/\hbar$

(**Operadores** unitarios y hermíticos) $R(d\Theta) = 1 - i \mathbf{L} d\Theta/\hbar$

$U(dt) = 1 - i \mathbf{H} dt/\hbar$

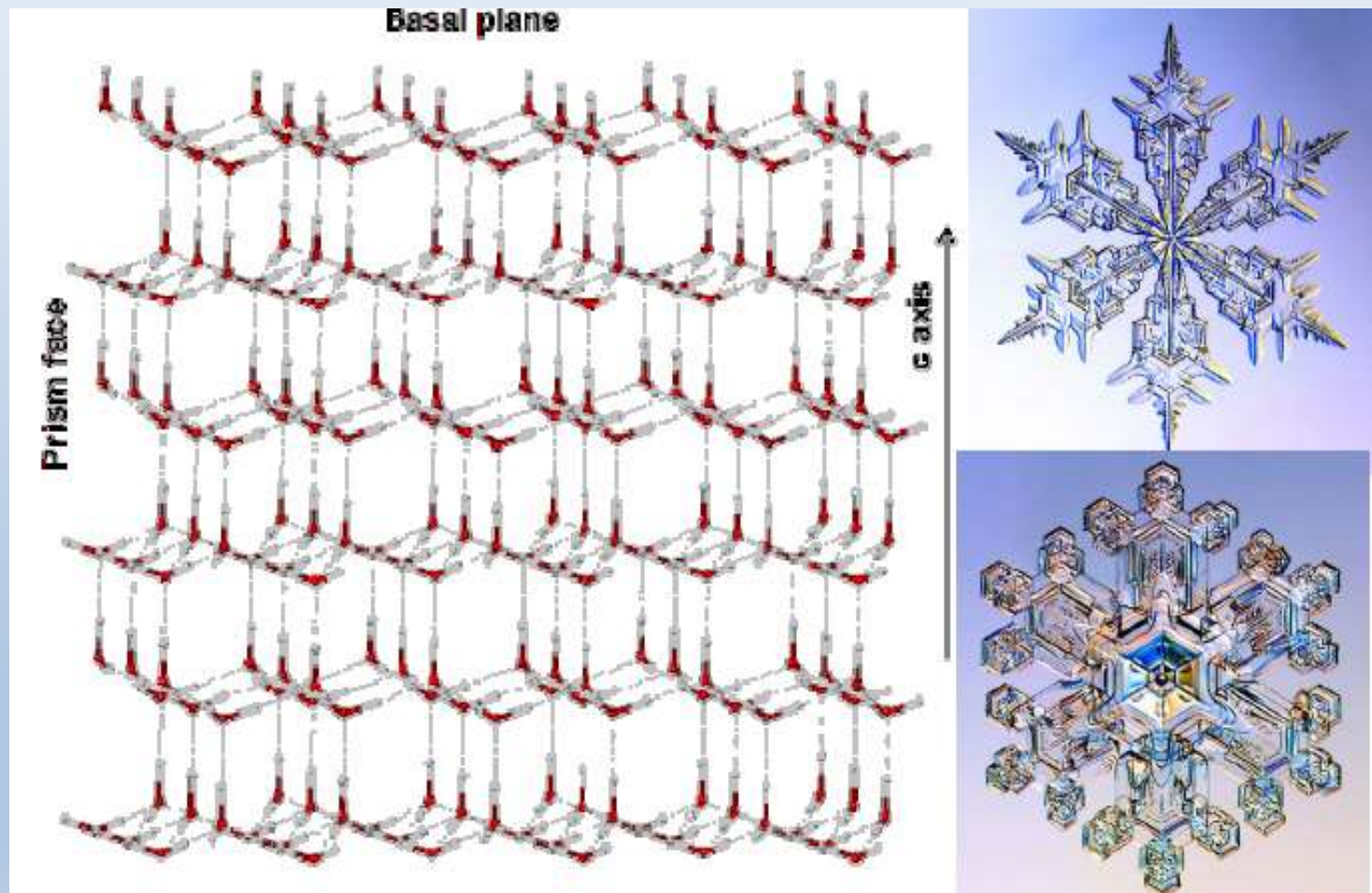
Discretas: Cristalografía. Grupos puntuales (32) y espaciales(230) $V(\mathbf{r}+\mathbf{a})= V(\mathbf{r}), \varphi=u(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$

a. Micro Traslaciones (**$\exp(-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar)$**), Rotaciones (**$\exp(-i\mathbf{L}\cdot\Theta/\hbar)$**)

Inversión espacial (**paridad, quiralidad**), Inversión temporal

b. Estadística: Permutación de partículas idénticas

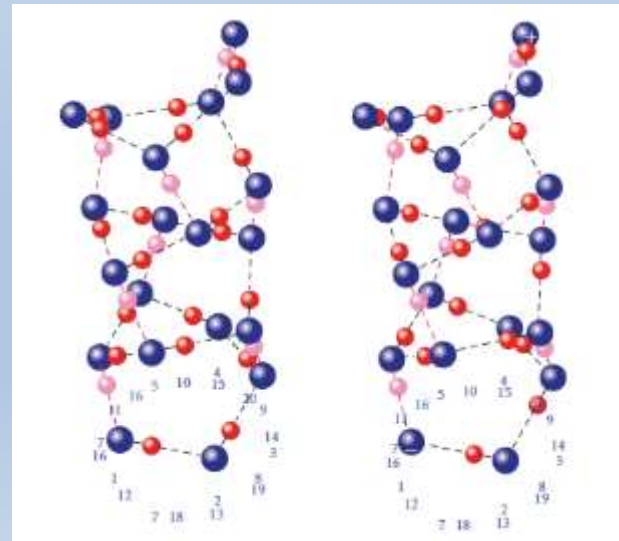
ESTRUCTURA DEL HIELO



ESTRUCTURA DEL AGUA LÍQUIDA

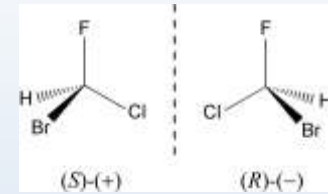
1. “ Agua líquida \equiv H_2O ” ? NO. Sólo fórmula de composición, indicando proporción de hidrógeno y oxígeno.
2. “Agua líquida = Colectivo de moléculas de H_2O ” ? NO. Existen también iones H^+ y OH^- en concentración 10^{-7} molar, (pH=7).
3. “Agua líquida= Microestructura dinámica de cadenas de moléculas de H_2O ” ? SI
Cadenas de longitud variable (oligómeros) de moléculas de agua unidas por **enlaces de hidrógeno**, lo que explica la conductividad del agua y la alta movilidad de los iones H^+ y OH^- .

Evolución entre dos instantes.
Hidrógenos (rojo), Oxígenos (azul)





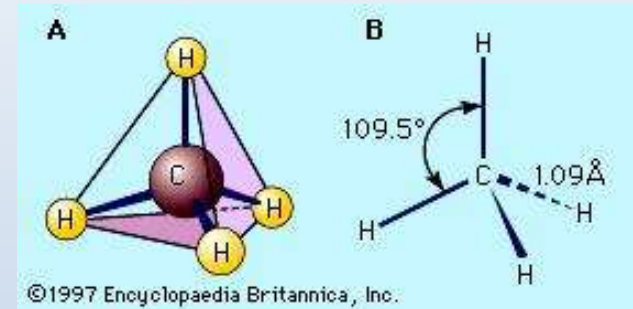
ESTEREOQUÍMICA. QUIRALIDAD



1. **Física** : Producto vectorial, Electromagnetismo : Faraday, Biot
2. **Química**: Berzelius, van 't Hoff, Le Bell, Pasteur, Kekulé,
3. **Matemática** : Teoría de grafos, Cayley, Silvester

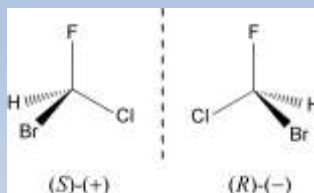
PARIDAD (Inversion espacial). QUIRALIDAD

- a. La posición (traslación) y el impulso lineal cambian de signo
- b. La rotación y el momento angular ($L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$) no cambian de signo
- c. La Energía (Hamiltoniana) no cambia : Invariante bajo paridad.



Estados no estacionarios , quiralidad e Isómeros ópticos

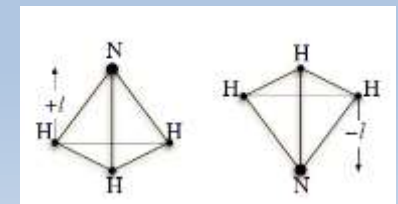
Las moleculas quirales no tienen la simetría adecuada (deben ser simétricas o antisimétricas bajo paridad) para existir como **estados estacionarios** , **simétricos S** o **antisimétricos A**. **Pero los químicos sintetizan enantiómeros, (isómeros ópticos) es decir estados no estacionarios, estados R y L**, que tienen tiempos de vida muy largos.



Estados estacionarios

$$S = 1/\sqrt{2} (R + L)$$

$$A = 1/\sqrt{2} (R - L)$$



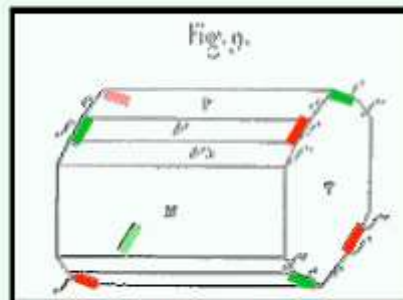
paraguas

EL EXPERIMENTO MAS BELLO EN LA HISTORIA DE LA QUÍMICA

Louis Pasteur (1848)



Louis Pasteur (1822-1895)



Sodium Ammonium Racemate

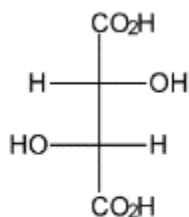


Quartz

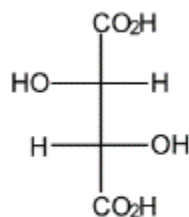
"On the relations that can exist among crystalline form, chemical composition and the direction of rotatory polarization" 1848

*Tartrate: "The eight f edges should be modified in the same way, but **always only** [the same] **four** of them are faceted."*

*Racemate:"as often on the **right** as on the **left** on different crystals..."*



L(+) tartaric acid



D(-) tartaric acid



left-handed

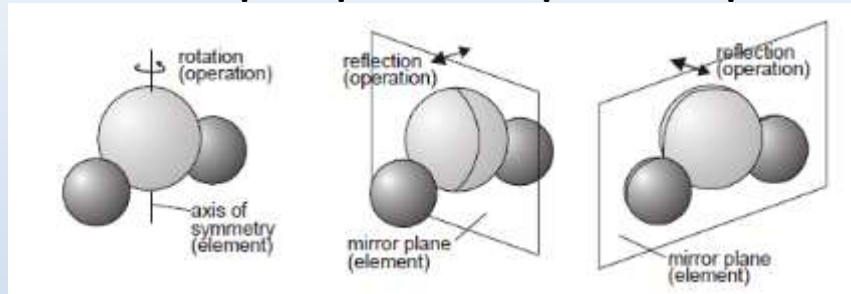


right-handed



ELEMENTOS DE SIMETRIA Y TEORIA DE GRUPOS MOLECULARES

Operaciones de simetría definidas como **rotaciones activas contrarreloj** (C) o reflexiones (S) de un objeto macroscópico que tras la operación aparece como el original



Grupos puntuales



translation



rotation



reflection



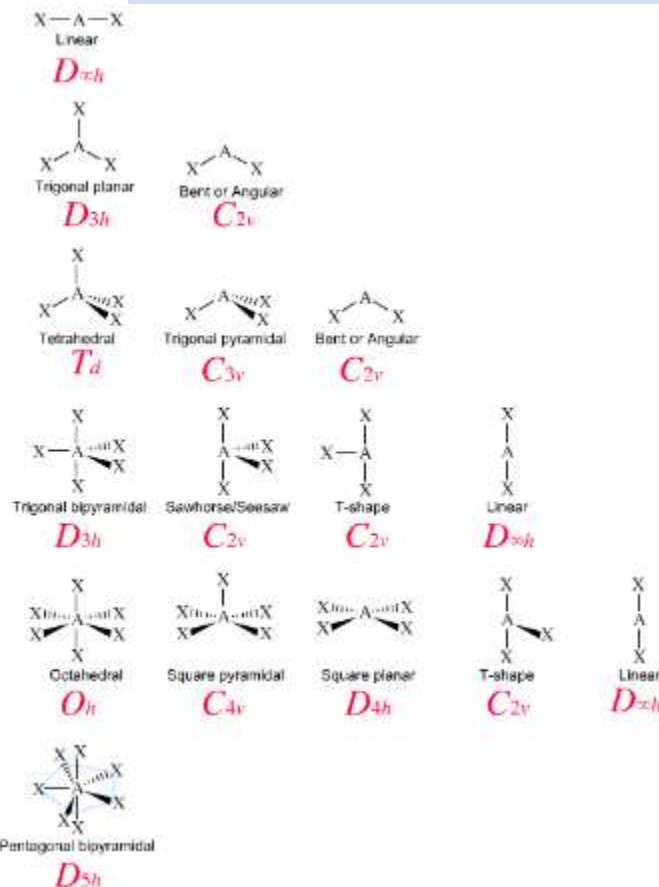
bilateral



radial



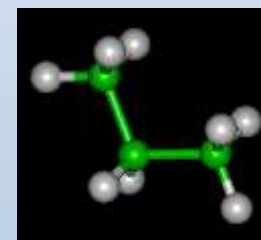
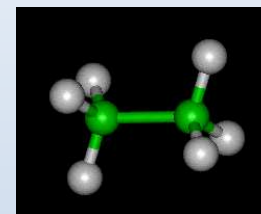
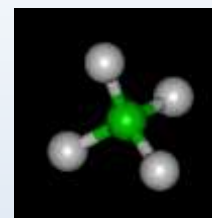
hexagonal



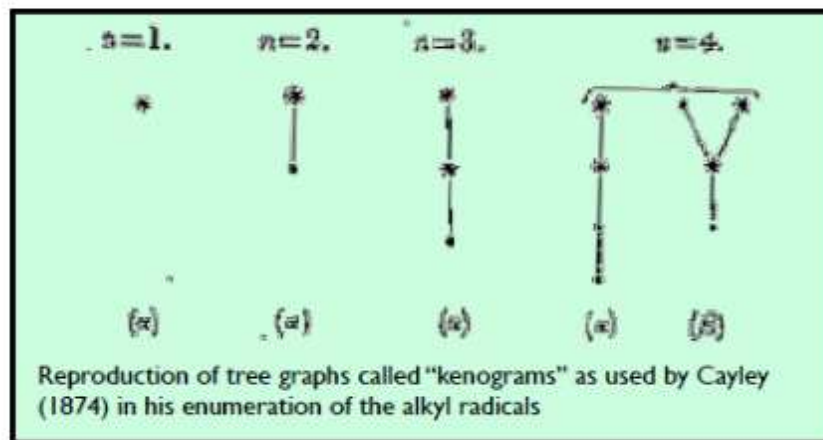
Arthur Cayley (1821–1895) desarrolló las matrices que más tarde han resultado esenciales para el progreso de la química cuántica y la química matemática. Heisenberg redescubrió las matrices cuando desarrollo la mecánica de matrices.



De los 342 artículos publicados por James Sylvester (1814-1897) solo dos están dedicados a la química (1878) y son fundamentales en química matemática ('química algebraica'). En un artículo en *Nature* introdujo el término chemicograph (graph=grafo) para la notación gráfica química.



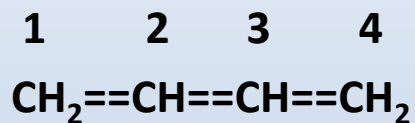
Enumeración de isómeros
 C_nH_{2n+2} y radicales C_nH_{2n+1}



Ejemplo de aplicación de Algebra lineal (ecuación secular)

Sistema de electrones π en polienos conjugados (método Hückel)

Butadieno

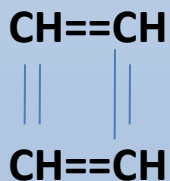


$$X = (\alpha - E) / \beta$$

$$\begin{vmatrix}
 X & 1 & 0 & 0 \\
 1 & X & 1 & 0 \\
 0 & 1 & X & 1 \\
 0 & 0 & 1 & X
 \end{vmatrix} = 0, \text{ determinante}$$

continuable

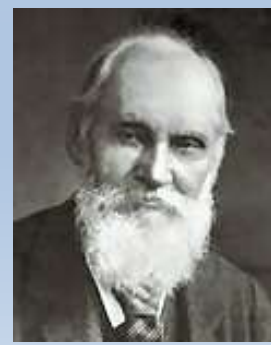
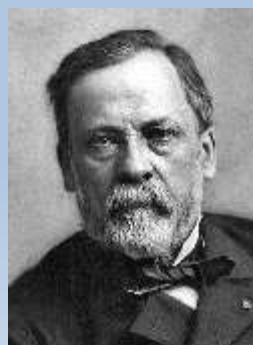
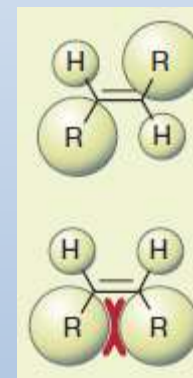
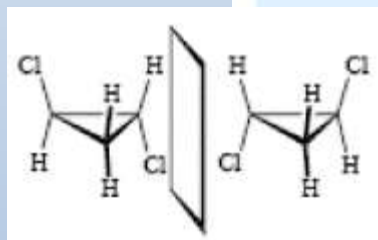
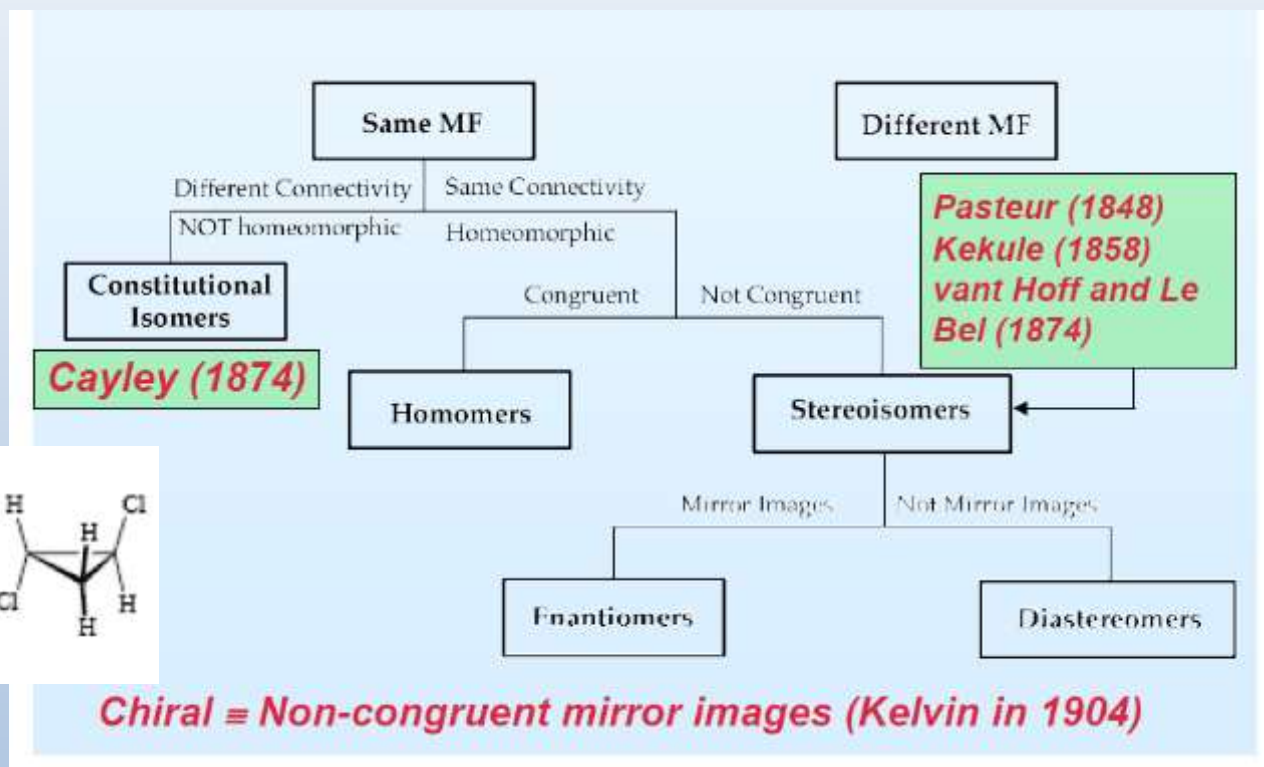
Ciclobutadieno



$$\begin{vmatrix}
 X & 1 & 0 & 1 \\
 1 & X & 1 & 0 \\
 0 & 1 & X & 1 \\
 1 & 0 & 1 & X
 \end{vmatrix} = 0, \text{ determinante}$$

circulante

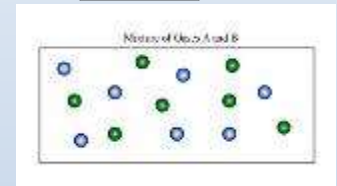
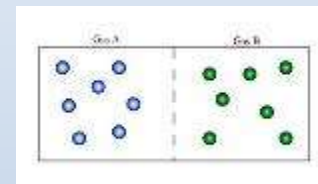
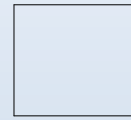
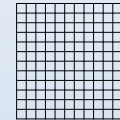
ISÓMEROS COMO GRAFOS MOLECULARES RÍGIDOS



PERMUTACIONES. Partículas idénticas

1. Paradoja clásica de Gibbs de N partículas idénticas.

La entropía no depende de la historia : término $R \ln N!$

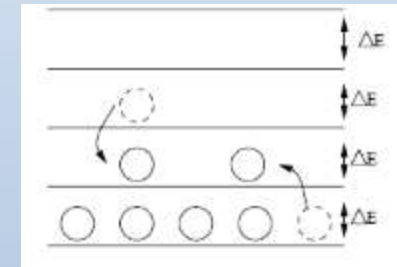


2. Relación Micro (ϵ_i, n_i), Macro (E, N, V) $E = \sum \epsilon_i n_i$; $dE = \sum n_i d\epsilon_i + \sum \epsilon_i dn_i$

a. **Trabajo** $\epsilon_i = h^2/8mV^{2/3}$, energía de partícula en caja V; virial $pV = 2/3 E$

b. **Calor** $n_i/N = \exp(-\epsilon_i/k_B T)/z$, ley de Boltzmann; $dS = -k_B \sum (n_i/N) \ln(n_i/N)$

$$dE = -pdV + TdS \quad \text{Termodinámica}$$



3. Indistinguibilidad (Gibbs, 1902) y (anti)simetría (Dirac, Messiah, 1958) (MC)

La indistinguibilidad observacional (operativa) es menos que la (anti)simetría cuántica, es decir la antisimetría es condición suficiente pero no necesaria para la indiscernibilidad

$$P_{ij} \Psi(q_1, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, q_n) = \pm \Psi(q_1, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, q_n) \quad \text{Valores propios de } P_{ij} = \pm 1$$

$$\text{Probabilidad invariante} \quad \Psi^2(q_1, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, q_n) = \Psi^2(q_1, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, q_n)$$

PRINCIPIO DE ANTISIMETRIZACIÓN

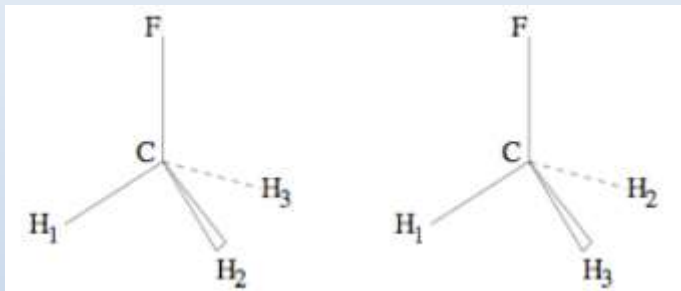
EXPERIENCIA:

Si una propiedad física medible depende de las coordenadas de partículas idénticas, el resultado de cualquier medida de esa propiedad es independiente del etiquetado (intercambio) de las partículas del sistema.

Principio (Dirac,1958; Schiff,1955; Messiah,1958):

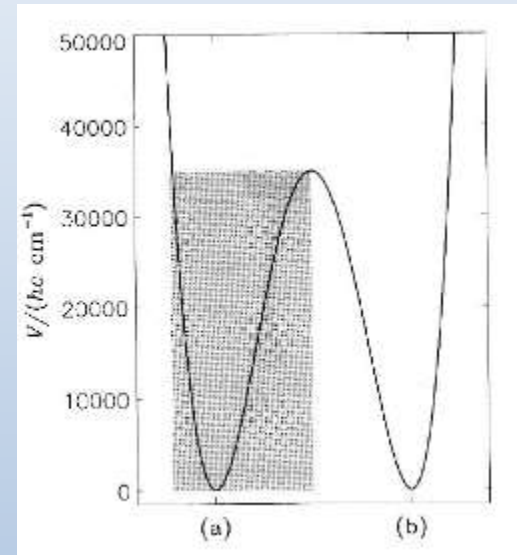
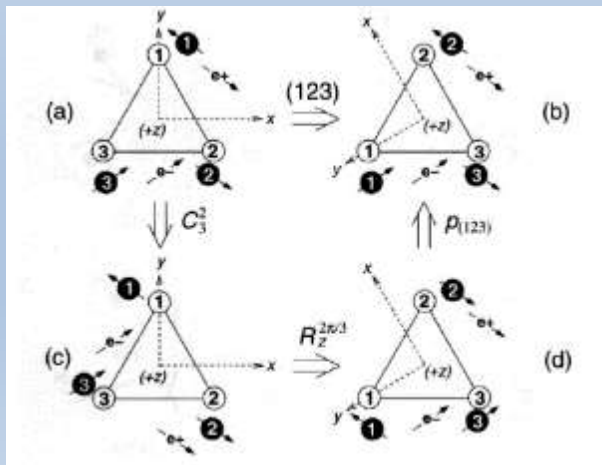
Los estados de un sistema de partículas idénticas deben ser simétricos o antisimétricos bajo la acción de operadores de permutación.

Grupo de permutaciones nucleares.

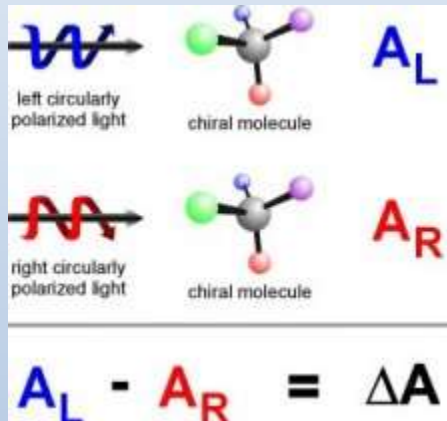


$$\text{CNPI}(\text{CH}_3\text{F}) = \{E, (12), (23), (13), (123), (132), E^*, (12)^*, (23)^*, (13)^*, (123)^*, (132)^*\}.$$

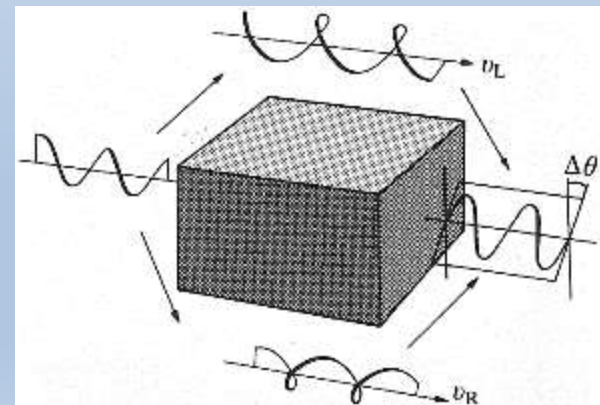
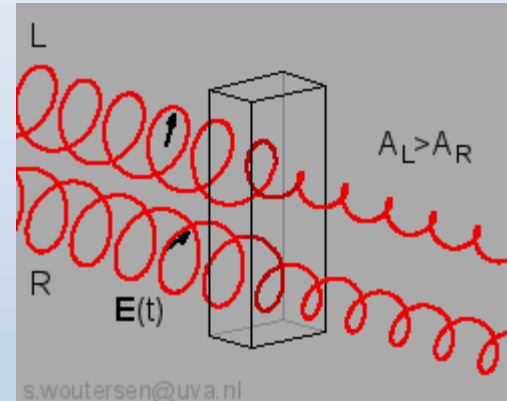
PERMUTACION (123) EN MOLECULA H_3^+



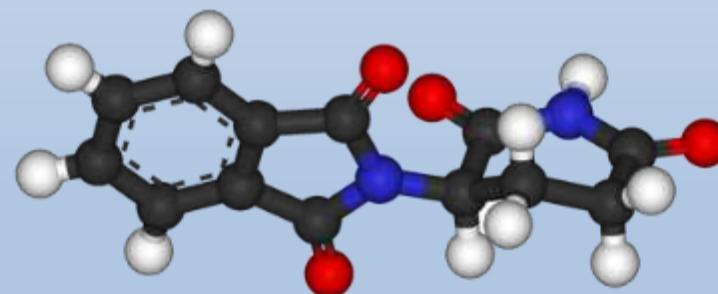
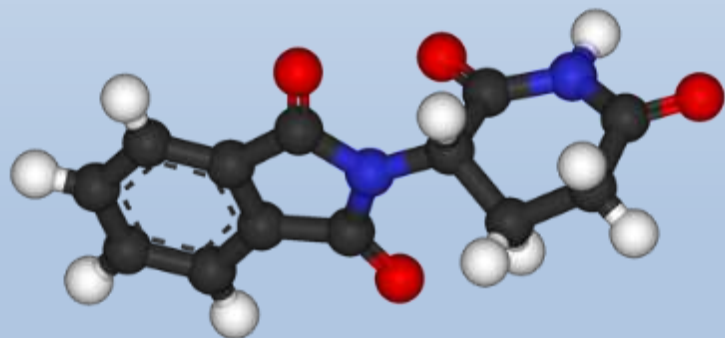
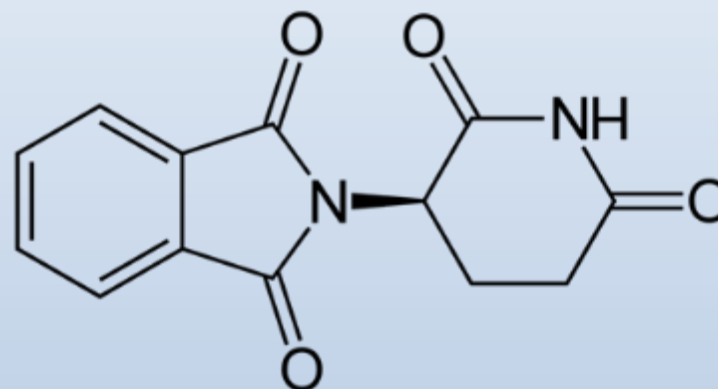
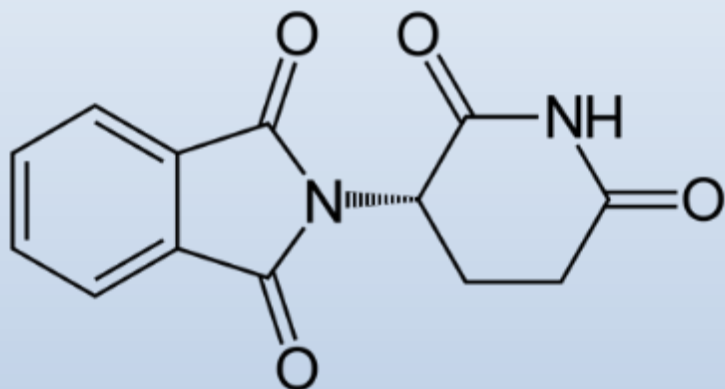
Espectroscopía de Dicroísmo circular vibracional



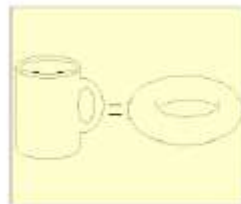
$$\Delta\theta = \frac{\pi l}{\lambda} (n^L - n^R)$$



S-talidomida (**teratógena**) y R-talidomida (**sedante**)
Crisis sanitaria 1958-1963



TOPOLOGÍA MOLECULAR



Topological invariant: **genus** (=1 here)

From Wikipedia:



genus 0



genus 1



genus 2



genus 3

La **estructura topológica** de las moléculas puede sobrevivir grandes cambios en la geometría molecular y en la fase (p.e. estado transición reacción química)

Los diagramas estructurales son **grafos** generados por relaciones de enlace entre átomos individuales (ver Teoría AIM de Bader)

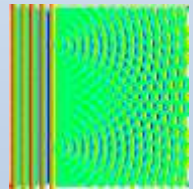
3º ETAPA. MOLECULARIZACIÓN. MECÁNICA CUÁNTICA

1. Evidencia experimental

- a) Realidad de átomos y moléculas : JB Perrin (1909), T. Svedberg (1912)
- b) Sistema Periódico y Número atómico Z (Moseley 1913)
- c) Cuantificación : Plank-1900, Einstein-1905,
- d) Difracción de partículas: Davisson-Germer-1927
- e) **Naturaleza electromagnética del enlace químico (par electrónico de Lewis 1913)**

2. Formalismo de la MC

- a) Carácter **no local** de las partículas (agujeros de Coulomb y de Fermi-canje)
- b) Medida de propiedades mediante **operador proyección**: $\Lambda |\alpha\rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha| \alpha\rangle = \text{cte.} |\alpha\rangle$
- c) Carácter **lineal** del operador. $O(\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2) = \lambda_1 O f_1 + \lambda_2 O f_2$
- d) Definición de **estados propios** : f. matemática asociada a magnitud física (Schrödinger)



3. Significado de la nueva Física- Matemática

Teoría de la realidad en busca de una formulación unificada de esa realidad.

Transformación de ideas : **Objetividad y Causalidad (1925) → Probabilidad**

Unicidad de conceptos (1926) → Onda-partícula

Realidad (1927) → Principio de incertidumbre, Realidad interaccionada

MECÁNICA y DINÁMICA CUÁNTICAS

1. Ondas materiales $\Psi(r,t)=\psi(0)\exp[i(kx-\omega t)] \sim \psi(0)\cos(kx-\omega t)$, **part.libre**, periódica en x y t



- espacial (t fijo, **Foto**): $\psi(0)\cos(kx)$, ej. **Foto de olas del mar**
- temporal (x fijo, **película**) $\psi(0)\cos(\omega t)$, ej. **Movim. de una boya**

Equivalencia entre Magnitudes de partícula y de onda **$E = \hbar\omega$**

\hbar constante universal

$p = \hbar k$

$$\Psi(x,t) = \psi(0)\exp[i/\hbar(px - Et)]$$

2. Operación de medir : aplicar operadores a la función de ondas

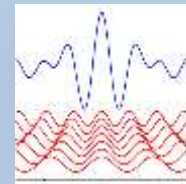
$$\partial\Psi/\partial x = ik\Psi \rightarrow \hbar \partial\Psi/\partial x = i\hbar k \Psi \rightarrow \hbar/i \partial\Psi/\partial x = \hbar k \cdot \Psi \rightarrow p = (\hbar/i)\partial/\partial x \quad \text{operadores}$$

$$\partial\Psi/\partial t = -i\omega\Psi \rightarrow \hbar \partial\Psi/\partial t = -i\hbar\omega \Psi \rightarrow -\hbar/i \partial\Psi/\partial t = \hbar\omega \cdot \Psi \rightarrow H = -(\hbar^2/2m)\Delta + V(r)$$

ec. estacionaria $H\Psi = E \cdot \Psi$ y **no-estacionaria** $H\Psi = -(\hbar/i) \partial\Psi/\partial t$

3. Paquete de ondas, Principio de incertidumbre y COHERENCIA del grupo (**orquesta**)

- **Velocidad de fase**, $d\phi=0$, $kdx - \omega dt = 0 \rightarrow dx/dt = v_\phi = \omega/k$
- **Velocidad de grupo**, $d\phi/dk = 0 = x - t \cdot d\omega/dk \rightarrow d\omega/dk = v_g = x/t$



Principio de incertidumbre $\Delta k \Delta x = 2\pi \rightarrow \Delta p \Delta x = \hbar$
(magnitudes complementarias) $\Delta E \Delta t = \hbar$

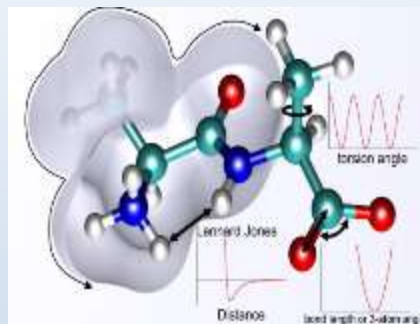
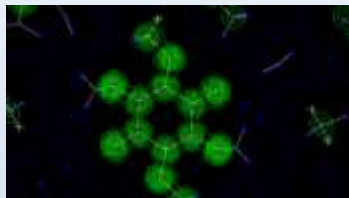
$$\Delta E / \Delta p = d\omega/dk = \Delta x / \Delta t = v_g$$

$\Delta x = v_g \cdot \Delta t$ (A.Zewail 1987)

recupera localización ! FEMTOQUIMICA

ESTRUCTURA MOLECULAR Y APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER (1927)

Difracción Rayos X



Estructura molecular :

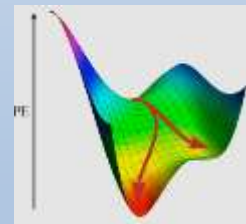
1. Geometría espacial de los átomos
2. Movimiento intramolecular de núcleos : Según Superficie de Energía Potencial (enlaces) $V(r) = \sum V_{ij}(r_{ij})$
3. Densidad electrónica

Aproximación Born-Oppenheimer (1927)

1. Definición: Los núcleos se mueven en el campo de potencial creado por los electrones y por la repulsión nuclear de núcleos fijos (a distancias R_e , mínimo local)
2. Presupuesto : Existe la SEP (potencial analítico formado por Energía electrónica, E_e + Repulsión nuclear $U(R_e)$)

3. Prohibición: No al intercambio de núcleos al imponer unas interacciones entre átomos fijos.

Molécula: sistema coulombiano de núcleos y electrones con al menos un mínimo estable (estado ligado).



La aproximación Born-Oppenheimer introduce una configuración nuclear específica, no equivalente a otras, es decir respecto a la permutación nuclear espacial (no permutación) y respecto a la simetría de inversión espacial (no quiralidad)

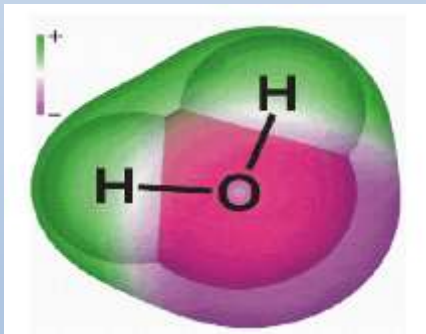
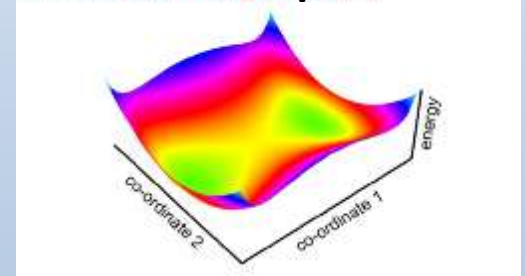
APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER

$$H^T = T^N + H^e = \sum_{\alpha} \frac{-1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + H^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$H^T \Psi^T = E^T \Psi^T$$

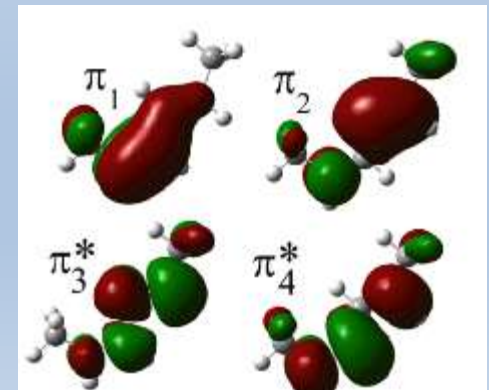
$$\Psi^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_I(\mathbf{R}) \Psi_I^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Superficie de E.potencial 1913
electrónica + repulsión nuclear

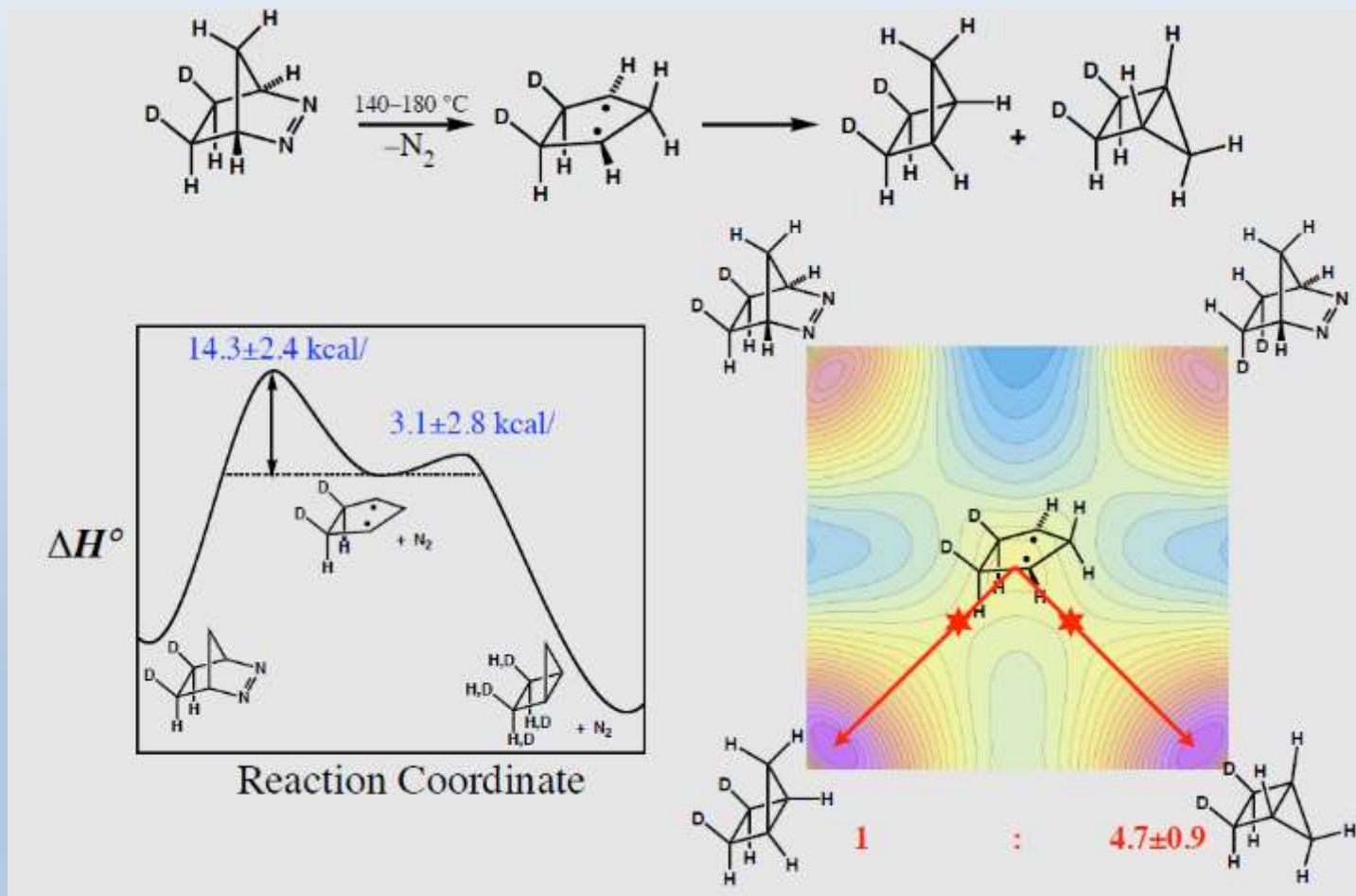


$$H^e \Psi_I^e = E_I^e \Psi_I^e$$

$$(T^N + E_I^e) \chi_I = E^T \chi_I$$



Extrusión del DBHN₂



MÉTODO DE D.R. HARTREE- V.A. FOCK (1928-1930)

$$H\Psi = E\Psi$$

ecuación en derivadas parciales que sólo se puede resolver si es separable en sus coordenadas, pero que fundamenta cuantitativamente el concepto de cuantización y explica los espectros atómicos.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right] \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

☹ Desgraciadamente sólo es resoluble para el átomo de hidrógeno (Simetría de campo central)

Primer paso importante: Hartree, Fock y Slater (hacia 1930)

Se trata a los electrones como partículas independientes:

Cada electrón viene representado por una función (Orbital)

$$\psi_i \alpha; \psi_i \beta$$

Y cada sistema (átomo o molécula) por un determinante (antisimetría)

$$\Psi = \left\| \psi_1 \alpha(1) \psi_1 \beta(2) \psi_2 \alpha(3) \psi_2 \beta(4) \dots \right\|$$

HF Aproximación del campo central

La forma de las funciones

$$\psi_i$$

se obtienen aplicando el **Principio Variacional**, es decir minimizando el valor esperado del hamiltoniano exacto:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

☹☹ Pero, las ψ_i que minimizan E no tienen forma analítica cerrada! (Tablas)

Segundo paso importante Roothaan (1951)

Orbitales moleculares se pueden obtener como combinación lineal de funciones conocidas (funciones de base)

(Aprox. LCAO "Linear Combination of Atomic Orbitals"):

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

Y demuestra que basta resolver la ecuación matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

OPERADOR FOCK (F) E INTEGRALES MONO (H) Y BIELECTRÓNICAS (J, K)

Limitación: No incluye correlación electrónica

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)]$$

J K

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

Obtenemos así N funciones ψ_i (orbitales) de las cuales n/2 estarán doblemente ocupadas y N-n/2 estarán vacías. Nótese que solo los n/2 de energía más baja son los que entran en la definición de Ψ , y por tanto sólo esos participan en el cálculo de la energía.

MÉTODO DFT Funcionales de la densidad electrónica

P. HOHENBERG-W. KOHN (1964)

Sistema de n electrones. Metodología *ab initio*:

Ψ función de $3n$ coordenadas (en realidad de $4n$)

E funcional de Ψ y de R (posición de los núcleos)

Metodología DFT se basa en la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \int \underbrace{|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2}_{\substack{\text{todos los electrones} \\ \text{menos uno}}} d\tau'$$

que como es función de las coordenadas de un electrón es,
para cualquier sistema, una función de 3 coordenadas

Kohn y Hohenberg demuestran que E para el estado fundamental de un sistema está completa y unívocamente determinada por la densidad electrónica. Es decir E es un funcional de ρ .

Y además cumple el Teorema Variacional: $\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$

DFT: ENERGÍA ELECTRÓNICA, FUNCIONAL DE DENSIDAD ELECTRÓNICA

Por analogía con la química cuántica el funcional de la energía se puede descomponer en tres términos: energía cinética, energía de atracción electrón-núcleo y energía de repulsión electrónica

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V_{ee}(\rho)$$

El último término se puede descomponer a su vez en un término de coulomb y uno de intercambio:

$$V_{ee}(\rho) = K(\rho) + J(\rho)$$

En principio todos los términos se pueden obtener en función de ρ

$$V_{ne}(\rho) = \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} d\vec{r}$$

$$K(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

Pero... no todo son buenas noticias. Aunque es posible probar que existe un funcional único, no se conoce la forma del funcional de intercambio $J(\rho)$ ni del de correlación electrónica.

Los distintos métodos DFT se diferencian en la forma del funcional propuesto para intercambio y correlación. Empirismo inevitable

Ventajas de DFT

Correlación electrónica y Cálculos a escala N^3

De nuevo, desconocemos $\rho(r)$ porque desconocemos parte del funcional, pero Kohn y Shan proponen escribirla en términos de orbitales:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

con lo que la situación es análoga a un cálculo Hartree-Fock, y se puede aplicar prácticamente la misma metodología, con un coste similar; pero con la enorme ventaja de que el cálculo DFT incluye la correlación electrónica.

Enorme ventaja: los cálculos DFT escalan como N^3 y pueden ser tan precisos como los ab initio.

Pero también la interacción de densidades electrónicas más allá de 10 u.a. Es nula, y en DFT también es factible alcanzar el *linear scaling*

DISCUSIÓN

Sin embargo queda en ambos casos un problema residual: La diagonalización del hamiltoniano.

Operación que escala como N^3 . No hay descrito ningún método que mejore este límite.

Pero además los algoritmos programables requieren una copia completa de la matriz en memoria! Lo que escala como N^2 .

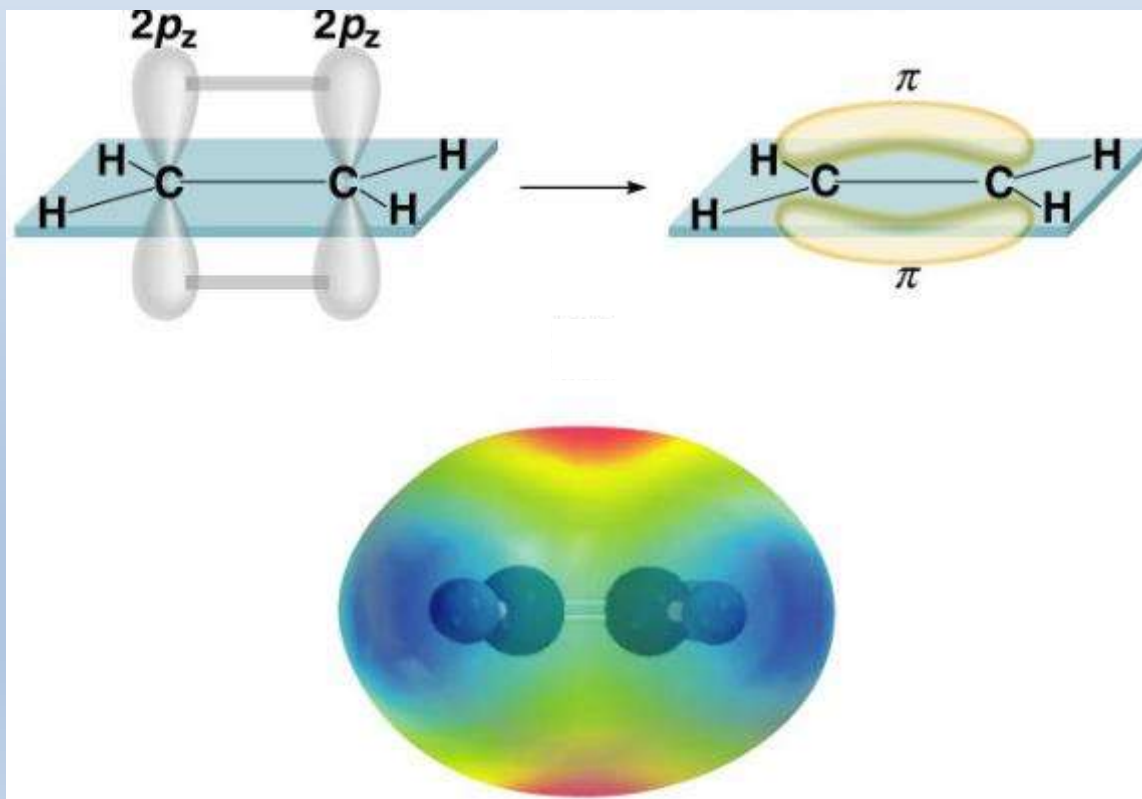
Alternativas: No diagonalizar. Se han propuesto varios métodos (Groedecker Rev. Mod. Phys. 1999). Entre ellos el método CGDMS (Conjugate-gradient density matrix search) parece el más potente.

Pero en Química Cuántica no basta con tener buenas energías totales. Es necesario tener buenas derivadas de la energía!

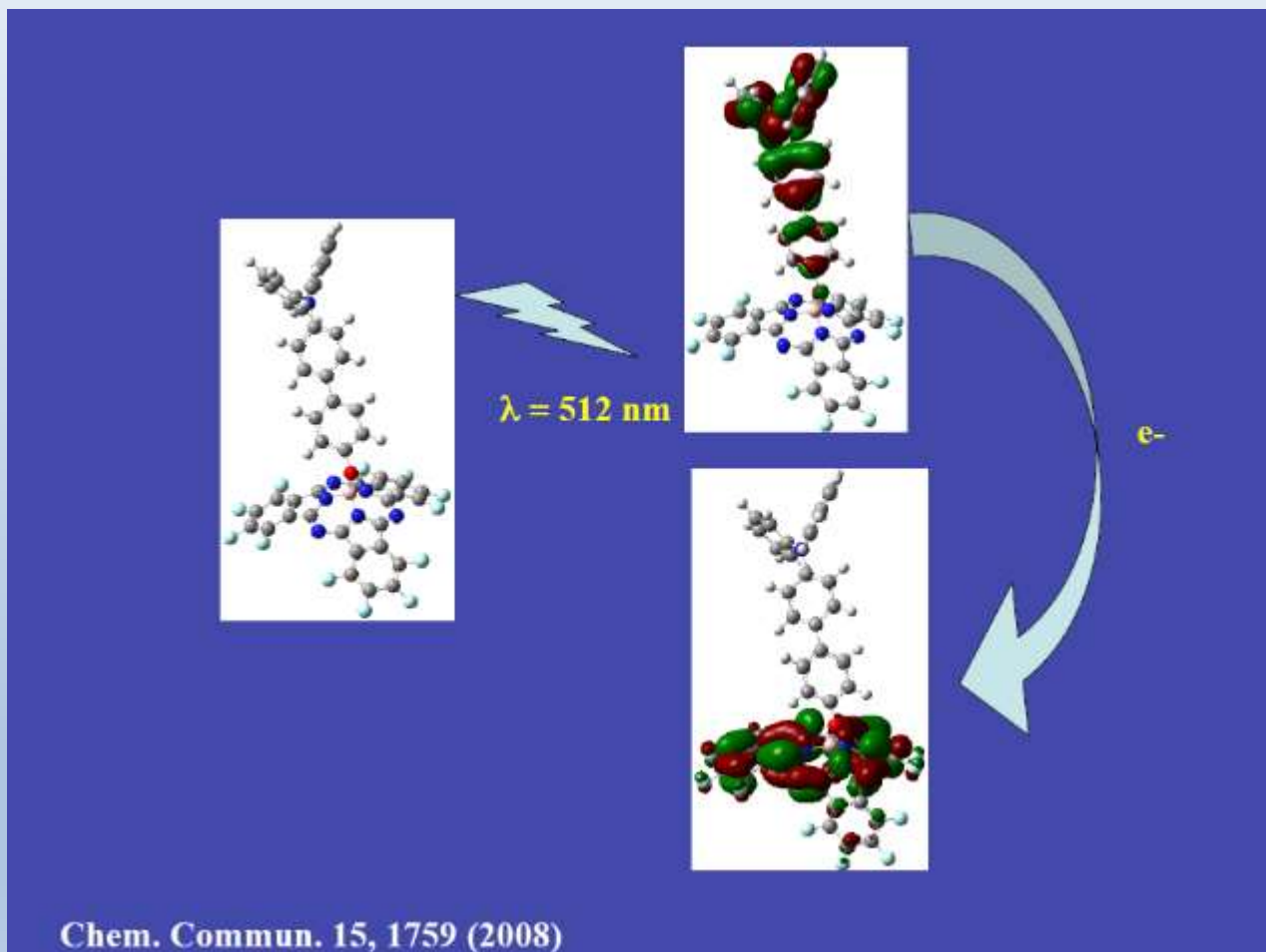
Orbitales Moleculares : Etileno

Estructura electrónica del etileno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: sistema σ plano, sistema π con orbitales p_z , y densidad electrónica.

Hibridación previa sp^2 para el sistema σ (ideas de Pauling, 1931)

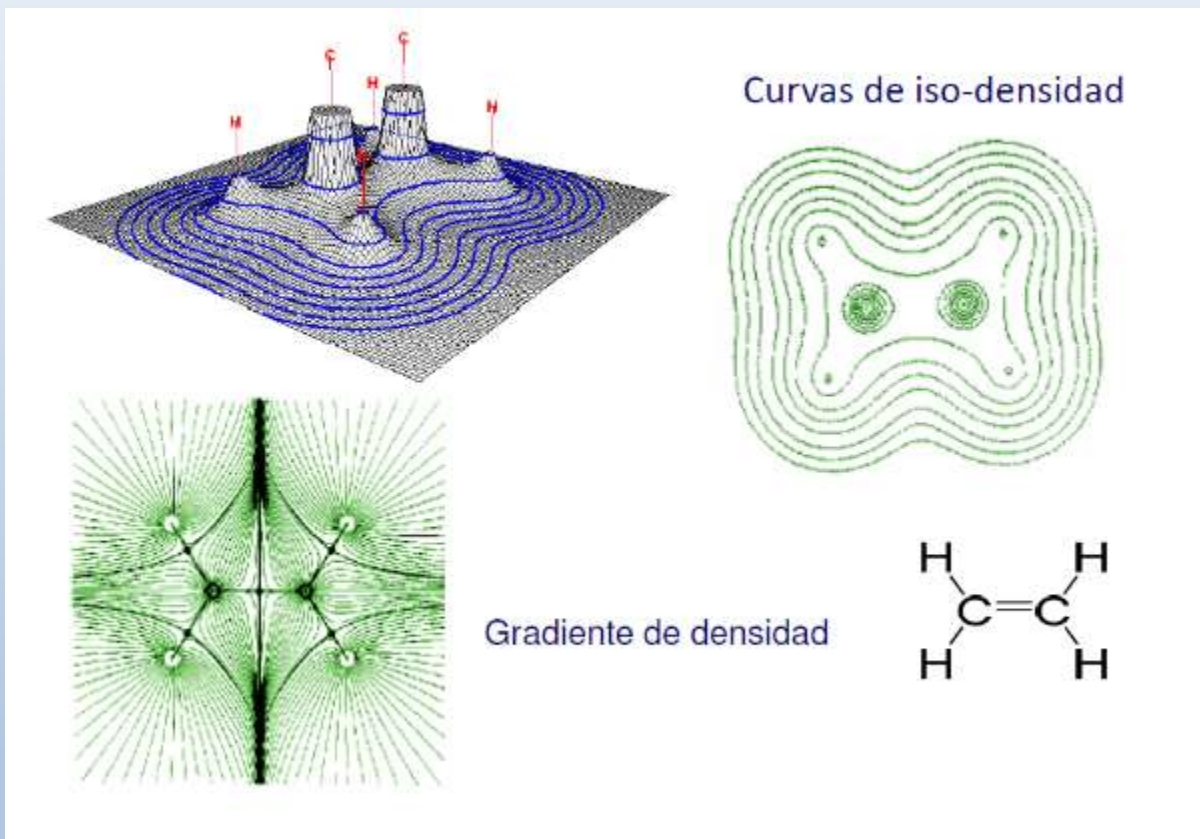


EXCITACIÓN ELECTRÓNICA CON LÁSER



QUÍMICA MATEMÁTICA. TOPOLOGÍA MOLECULAR

TEORÍA AIM DE R. BADER: Topología de densidad electrónica

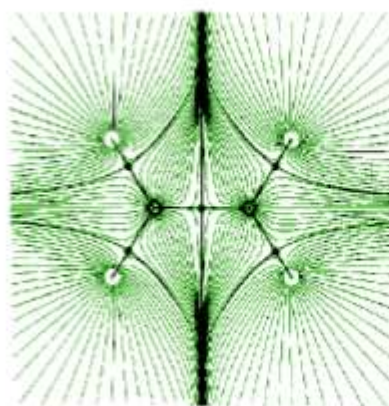


ONTOLOGÍA DE LOS ENLACES QUÍMICOS.

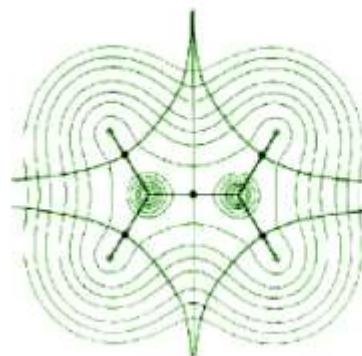
Enlaces químicos como líneas de densidad electrónica máxima
(distribución de Laplace $\Delta\rho < 0$)

TOPOLOGÍA MOLECULAR

Limitación: no distingue entre electrones del core y de valencia



Camino
de
enlace:
***bond
path***



Punto
crítico de
enlace:
***bond
critical
point, BCP***

Clasificación de enlaces según la teoría AIM:

i) interacciones '**SHARED**'
de enlace covalente

$$\rho(\text{bcp}) \sim 10^{-1} \quad \text{and} \quad \nabla^2 \rho(\text{bcp}) < 0.$$

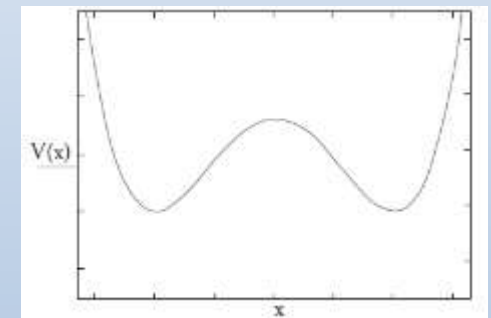
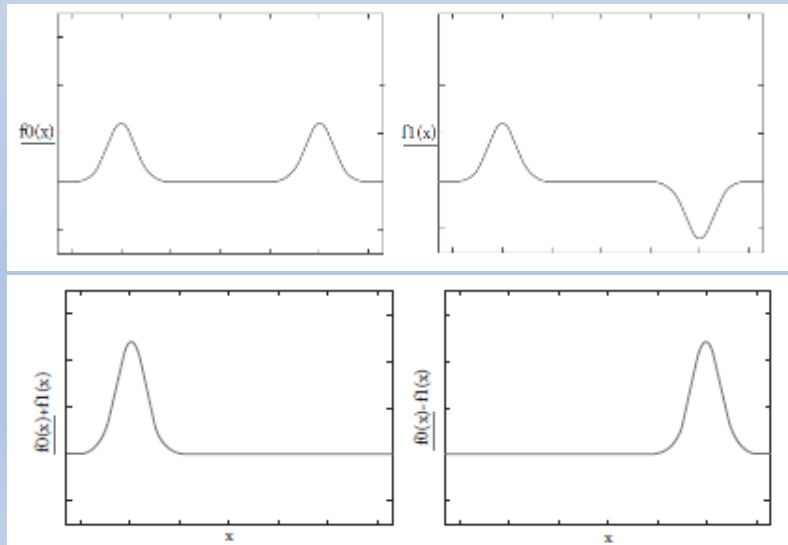
ii) interacciones '**CLOSED-SHELL**' $\rho(\text{bcp}) \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ and $\nabla^2 \rho(\text{bcp}) > 0$.
tipo van der Waals y puente de hidrogeno

MOLÉCULAS QUIRALES. PARADOJA DE F. HUND (1927)

Según la **Mecánica Cuántica** las moléculas quirales no pueden existir como estados estacionarios (Hund). Hamiltoniano invariante bajo paridad $[H,P] = 0$

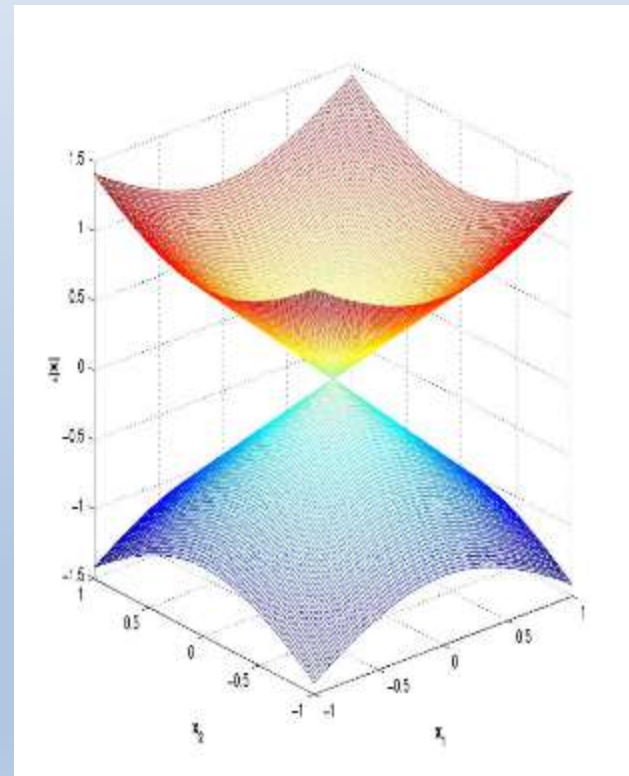
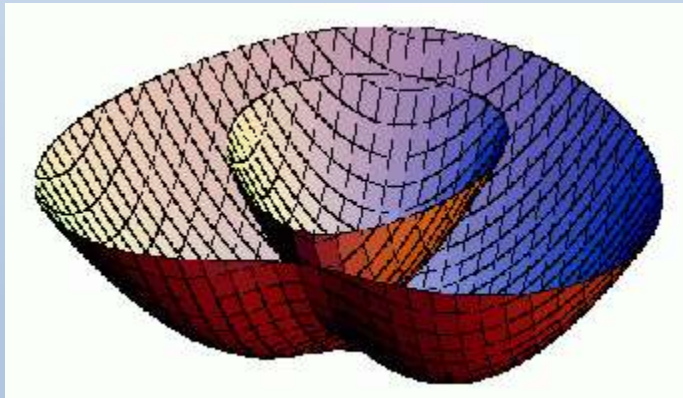
Síntesis Química: La Química sintetiza estructuras particulares clásicas (enantiómeros R,L) y no necesariamente estados propios estacionarios (S,A)

Estados estacionarios $S = 1/\sqrt{2} (R + L)$
 $A = 1/\sqrt{2} (R - L)$



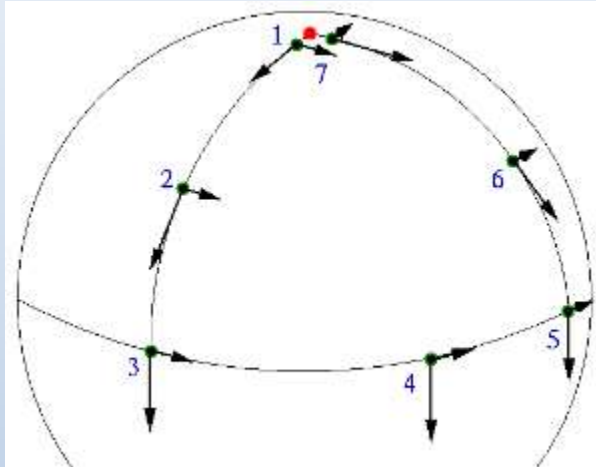
SEPARACIÓN ADIABÁTICA BORN-OPPENHEIMER

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{1}{2} \theta & \sin \frac{1}{2} \theta \\ -\sin \frac{1}{2} \theta & \cos \frac{1}{2} \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

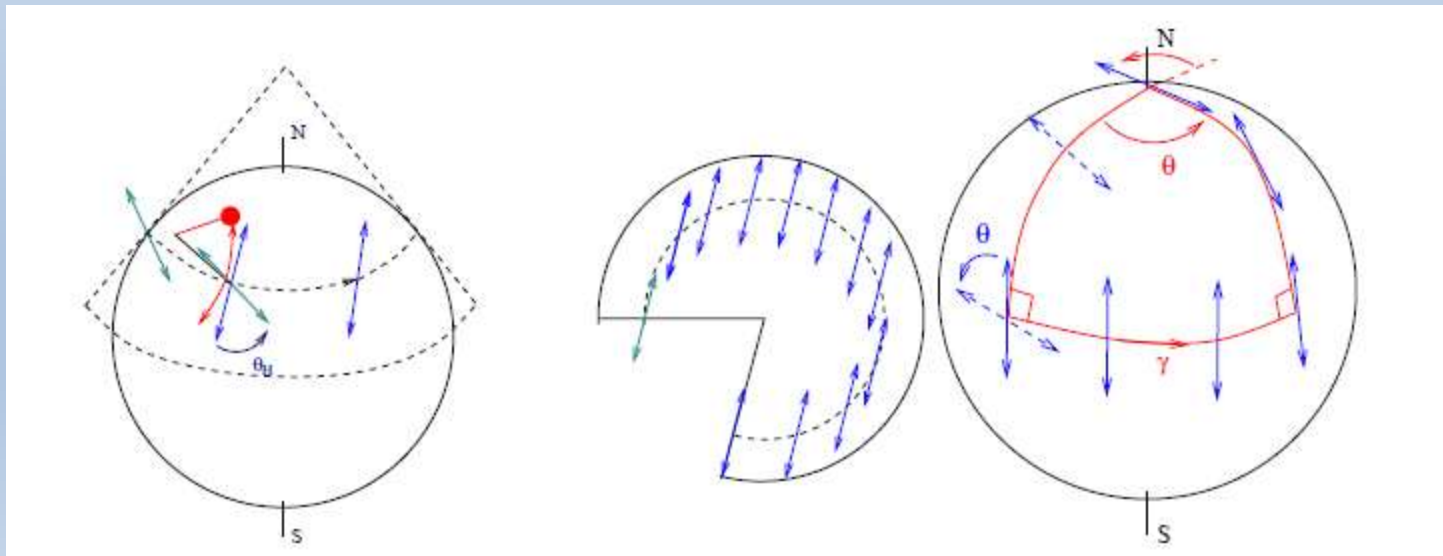


FASE DE BERRY

fase asociada al transporte paralelo de funciones de onda electrónicas en superficies de energía potencial nucleares



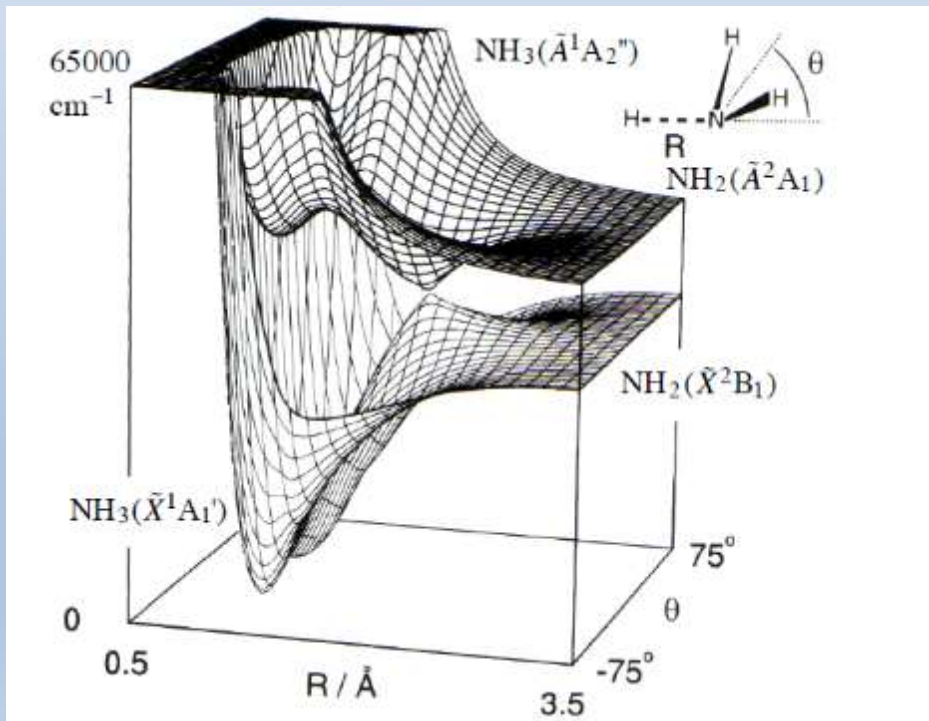
Fase $\pi/2$



FASE GEOMÉTRICA BORN-OPPENHEIMER

Se origina una fase geométrica γ_n en la función de onda electrónica total para asegurar

1. La simetría de permutación nuclear
2. El valor único de la función de onda electrónica total



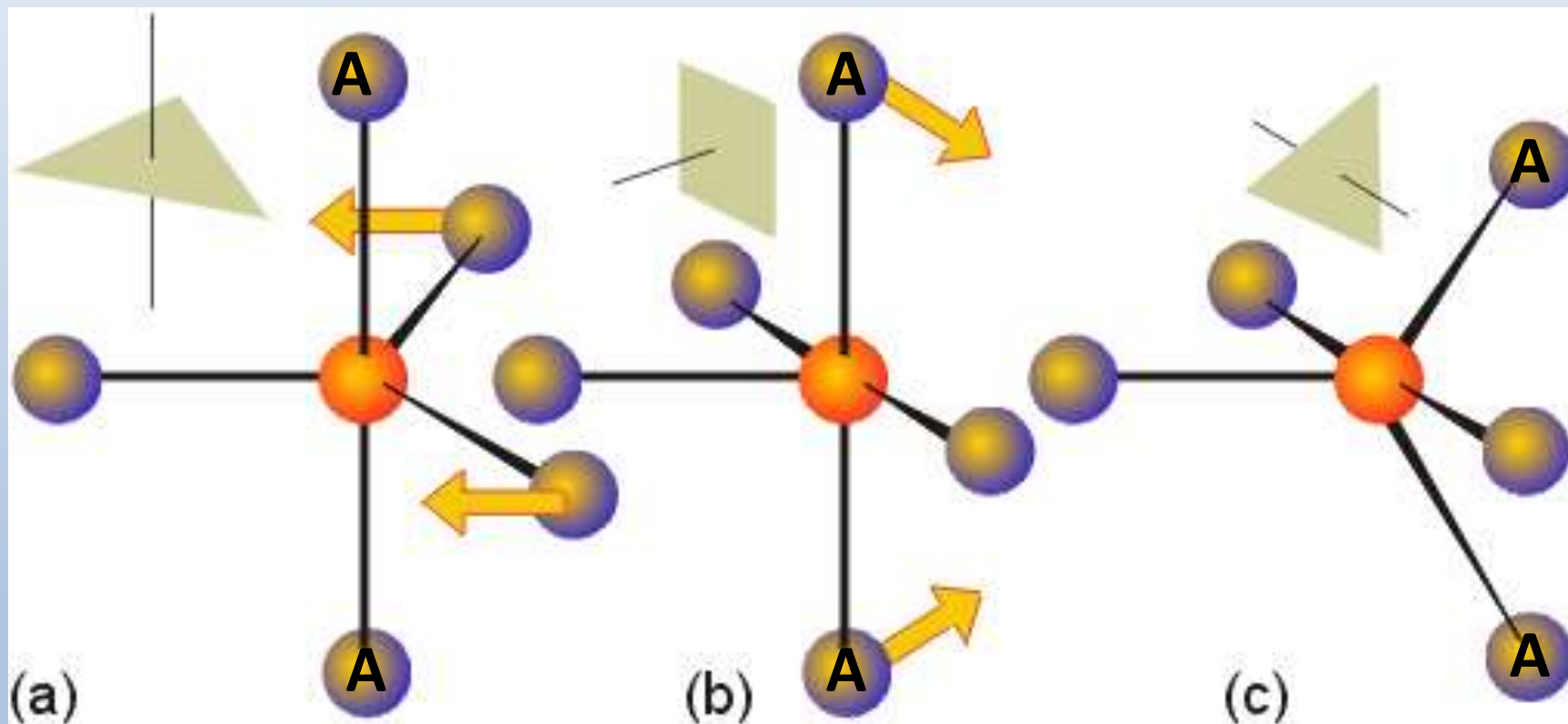
$$\Psi_n = |n\rangle e^{i\gamma_n} e^{-i \int dt \omega_n}$$

$$i d\gamma_n + \langle n | \nabla n \rangle \cdot d\mathbf{R} = 0$$

$$\gamma_n(C) = \oint_C d\mathbf{R} \cdot i \mathbf{F}_{nn}$$

Pseudorotación de Berry

Permutación axial- ecuatorial en compuestos de coordinación



MOLECULAS FLUXIONALES (MOLECULAS NO RÍGIDAS)

Estructura molecular del **bulvaleno** $C_{10}H_{10}$: grupo puntual C_{3v}

3 posiciones anillo triangular

3 posiciones α

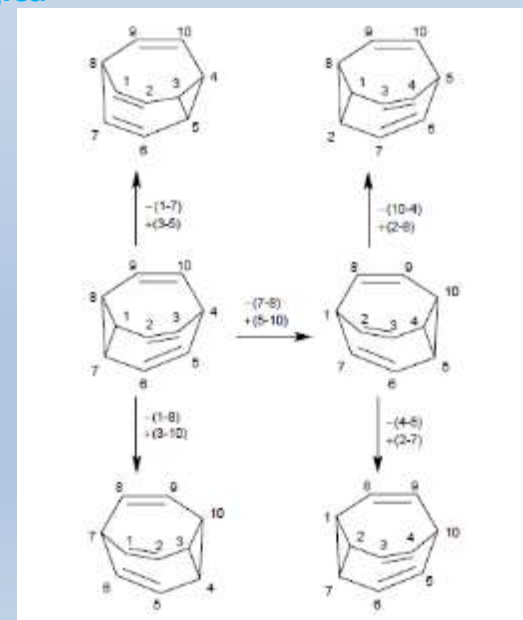
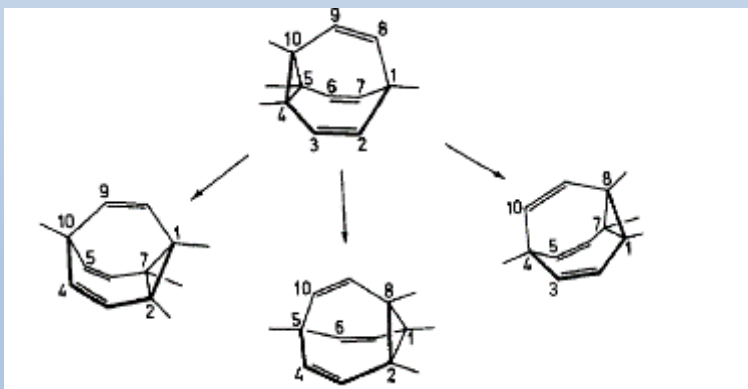
1 posición apical

3 posiciones β

Existen 10! (factorial de 10) mínimos equivalentes o estados no estacionarios, definidos cada uno por 60 coordenadas (20x3).

Existen 4 entornos químicos diferentes, identificables por espectroscopía RMN del 1H

- los enlaces químicos entre átomos contiguos cambian de naturaleza (isomería de valencia),
- cambia la geometría molecular, existe una estructura topológica

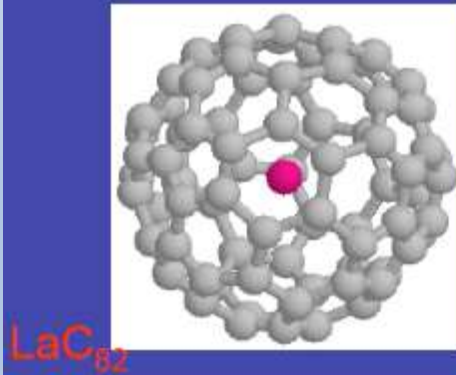
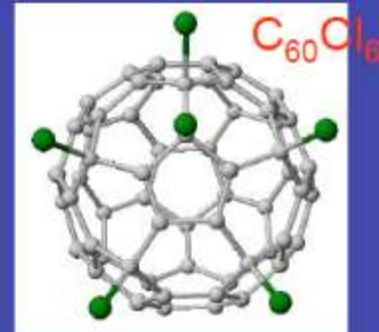
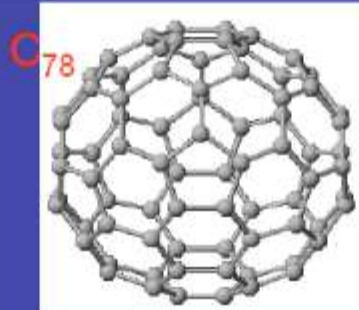
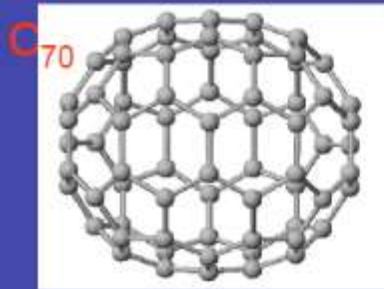


Otras moléculas CH_4^+ (metano protonado), C_7H_{11} (cation norbornilo), etc.

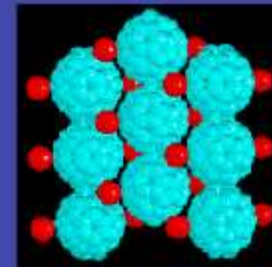
Fullerenos

C_{60} Kroto, Heath, O'Brien, Curl, Smalley (1985)

Fulerenos y derivados



$(C_{60})_n$: fullerita



$Rb_s(C_{60})_n$

3 FUTURO: NUEVOS RETOS ESTRUCTURALES

1. **Espectroscopía de RMN de pulsos bidimensional.**
Seguimiento de interacciones de spines entre núcleos vecinos



2. **Femtoquímica y Attofísica**
Seguimiento del movimiento nuclear (fs.) y electrónico (atts.)



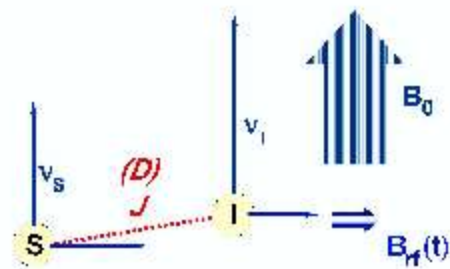
3. **Análisis de la Relación cuantitativa entre Estructura- Actividad : QSAR (1964)**
Diseño de medicamentos y bioproductos asistido por ordenador
4. **Biología Estructural : Biología Química (Chemical Biology) \neq Bioquímica**

« L'argile rouge a bu la blanche espèce,
Le don de vivre a passé dans les fleurs! » (Cimetière marin, 1922; P. Valéry)



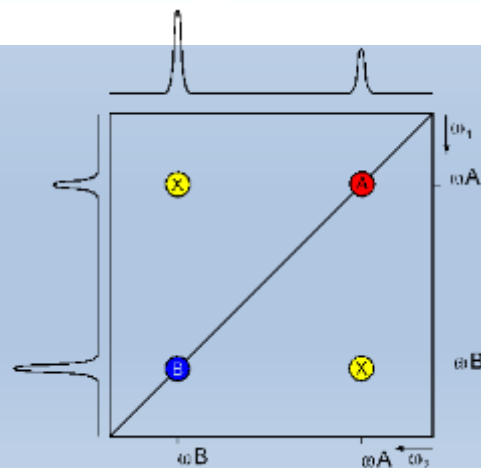
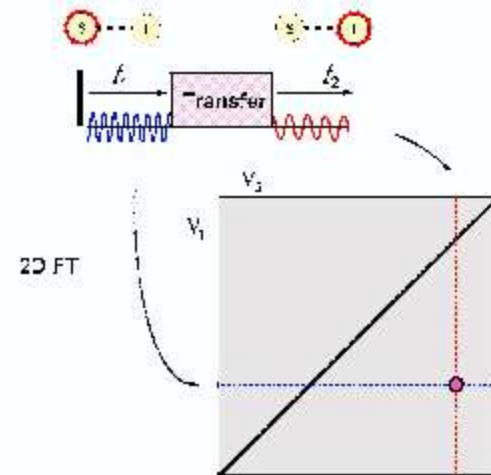
ESPECTROSCOPÍA RMN BIDIMENSIONAL (2D)

Interactions



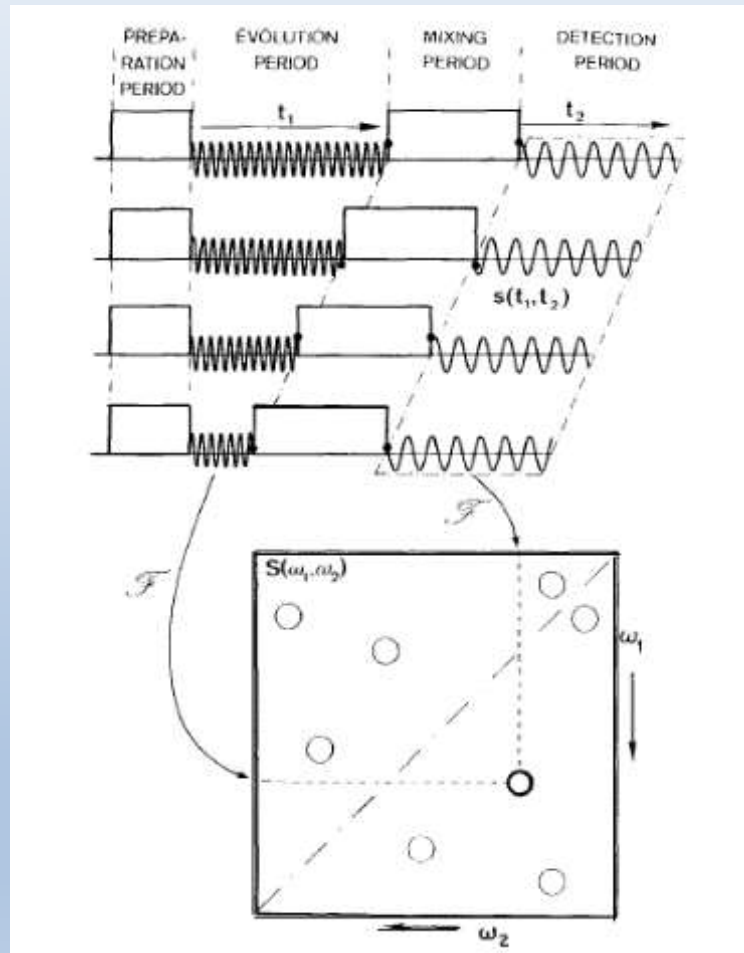
Spin Hamiltonian: $H_0 + H_H(t)$

2D NMR



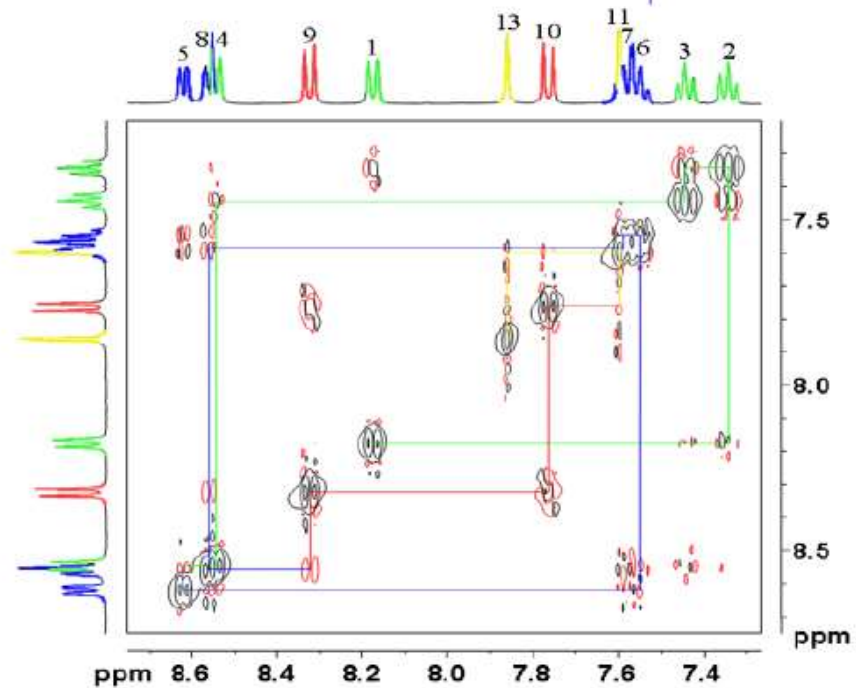
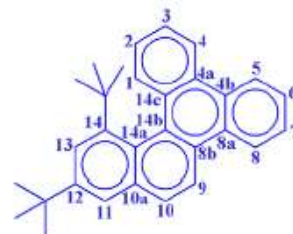
MÉTODO RMN BIDIMENSIONAL

para obtener la correlación de núcleos en moléculas



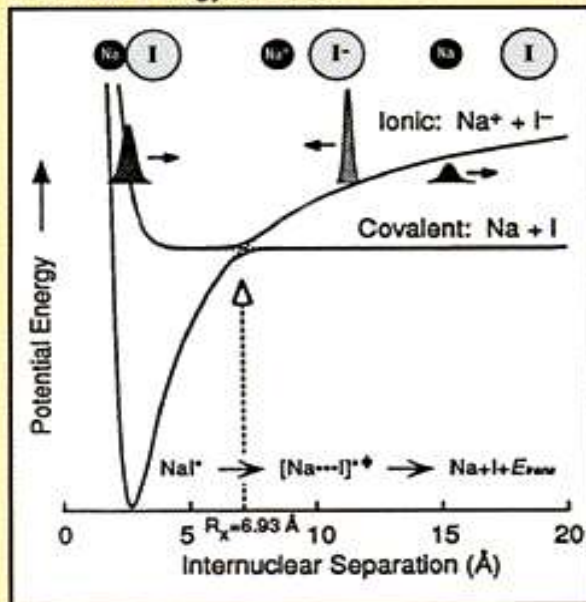
EJEMPLO 2D NOESY

2D NOESY spectrum of aromatic
region of 12,14-
ditbutylbenzo[g]chrysene

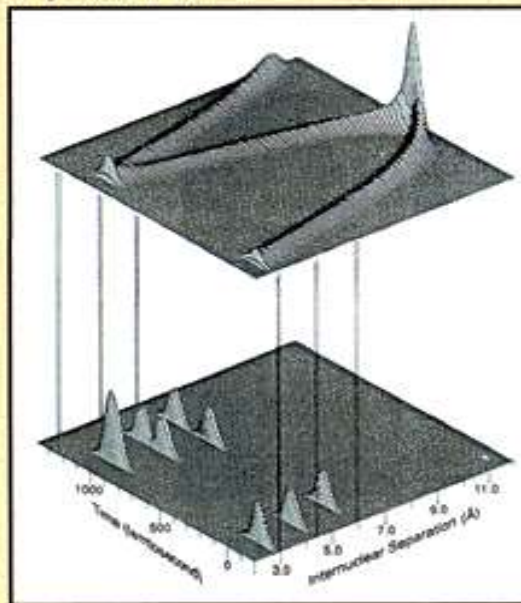


FEMTOQUÍMICA

Potential Energy Surfaces



Trajectories R,t

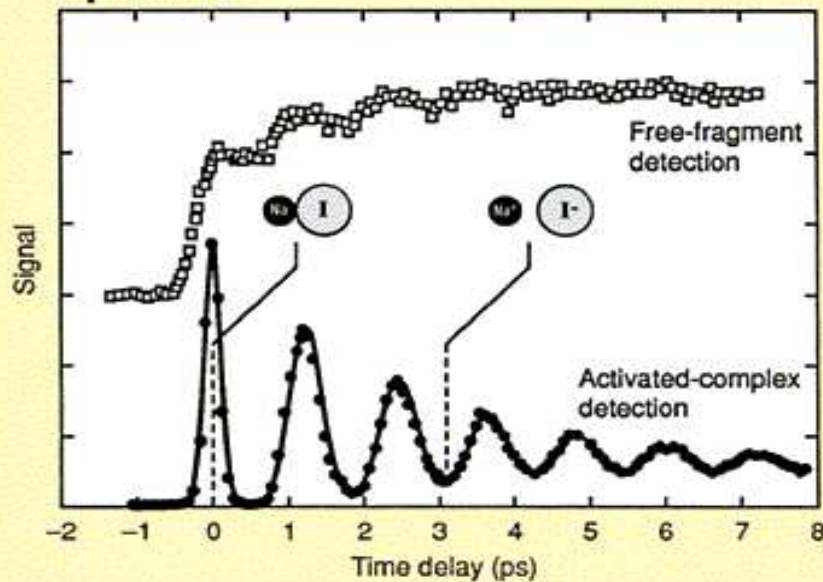


A. Zewail y otros:

J.Chem.Phys. 88,6672 (1988)

Reacción $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$

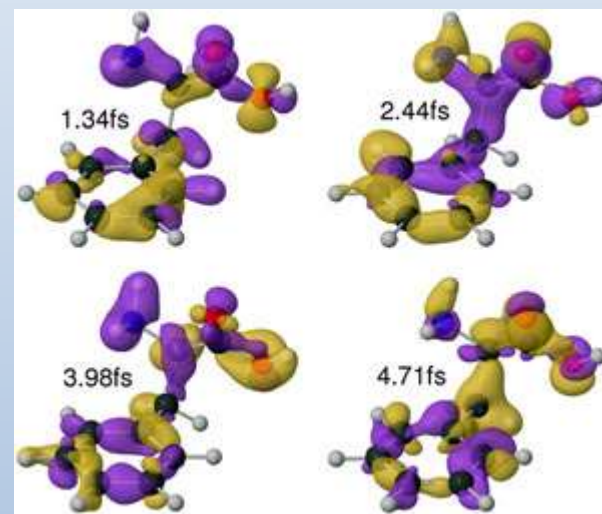
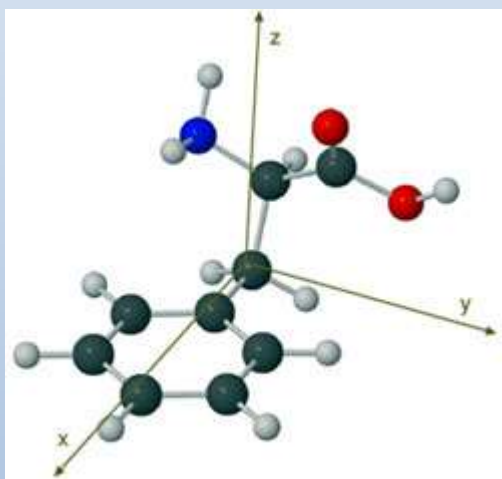
Experimental



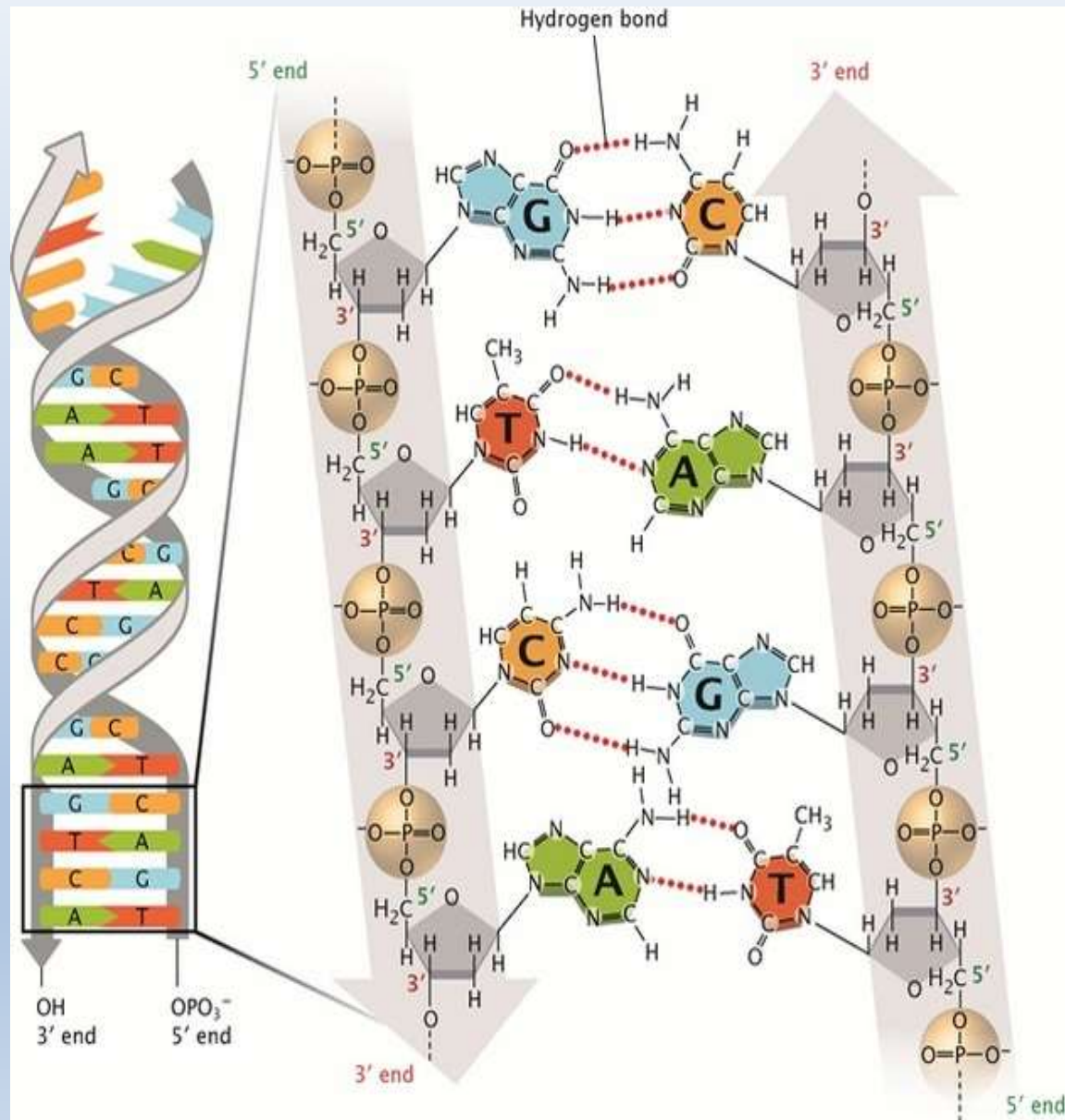
Producto de reacción

Estado de transición

Electrónica ultrarrápida en fenilamina ATTOQUÍMICA

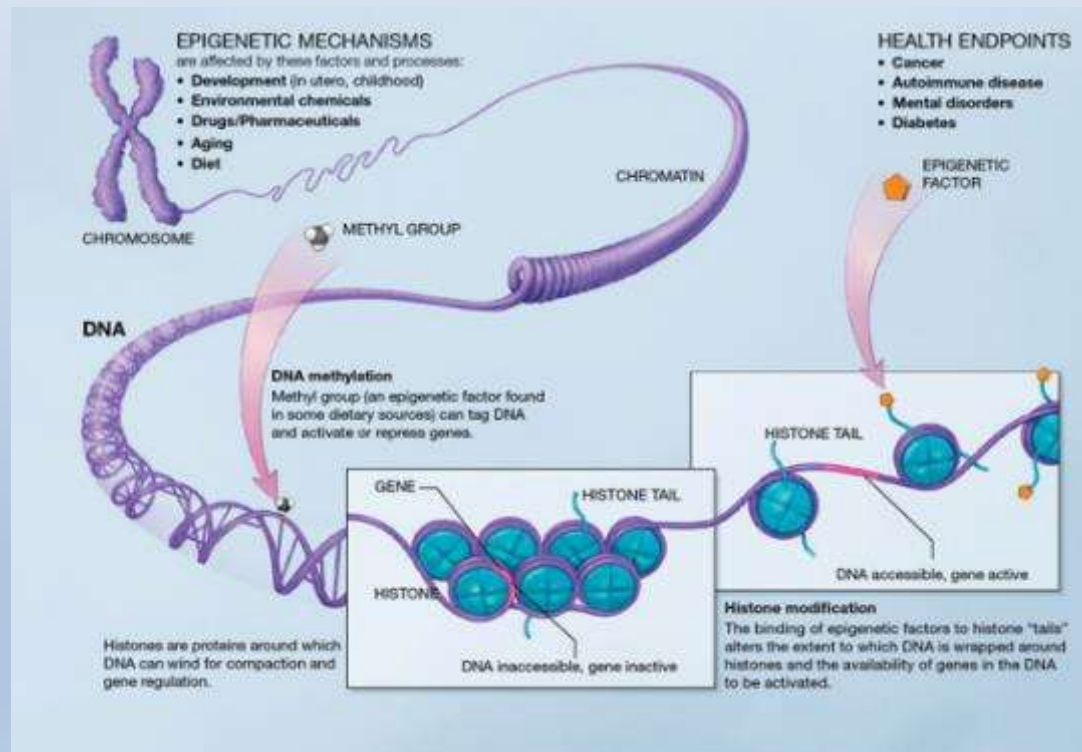


ESTRUCTURA DEL ADN WATSON-CRICKS (Nature 25abril 1953)

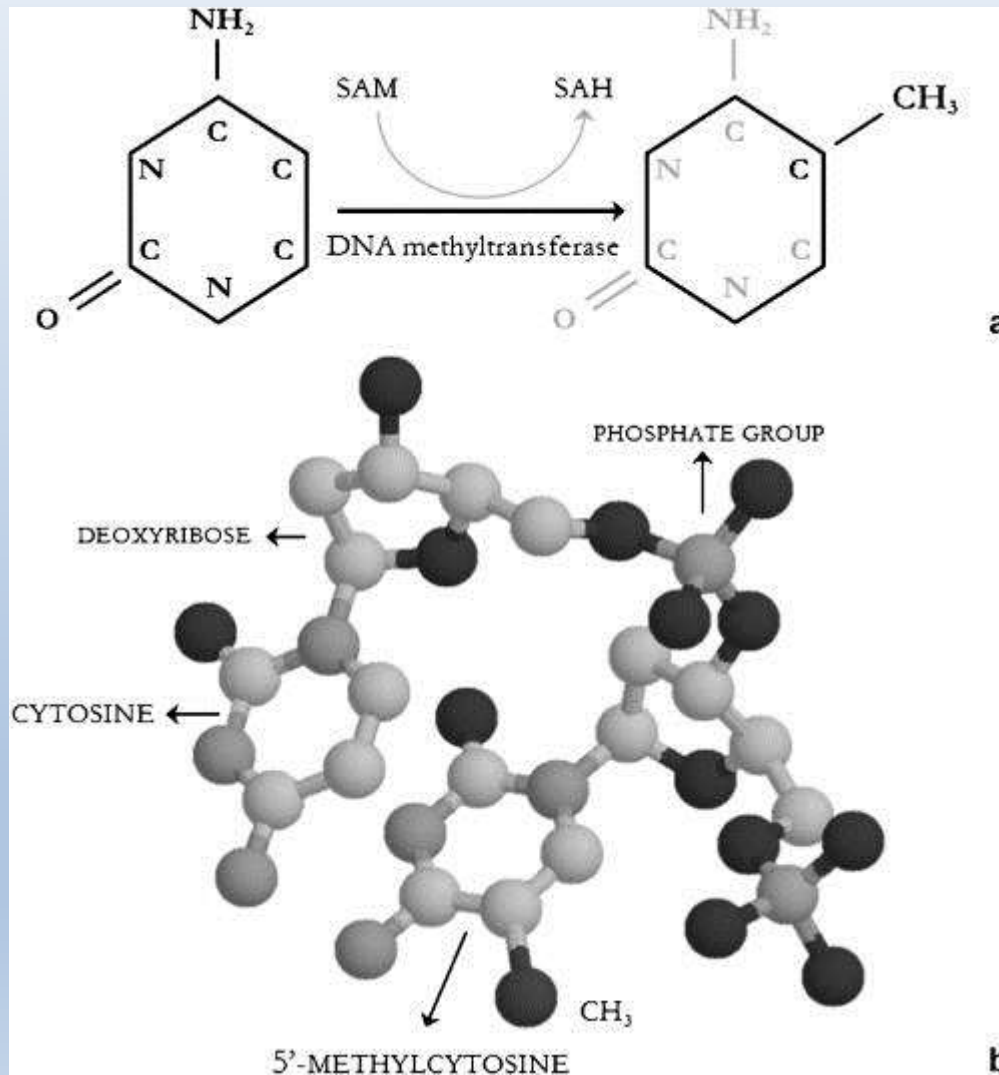


EJEMPLO DE CHEMICAL BIOLOGY: *Factor epigenético*

Estructura de la cromatina con histonas



EPIGENÉTICA-METILACIÓN del ADN por metiltransferasa



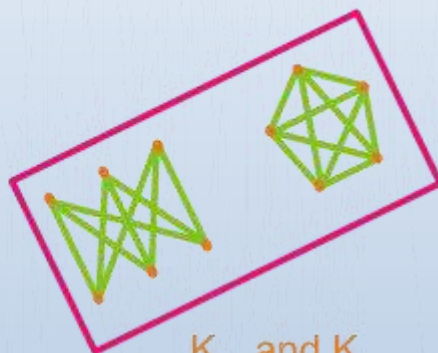
RESUMEN

- A. La **Ciencia Química** empezó después de Revolución Industrial (A. Smith, 1776)
Un siglo después de la Física (Lavoisier Traité, 1789; Newton Principia, 1687)
Necesidad de Nueva Física-Matemática: **Principio mínima acción**
Condiciones de contorno
- B. **Paradigma o Principio Estructural** como base de la Química basado en
 - a. **Estructura geométrica** de las moléculas con base en átomos (Optica)
 - b. Movimiento interno de los núcleos atómicos: **Dinámica estructural** (Espectroscopías)
 - c. Distribución espacial de los electrones (enlaces) : **Densidad electrónica**
- C. **Etapas** del establecimiento del principio Estructural:
 - 1. **Discretización, discontinuidad** (Estequiometría)
 - 2. **Simetría y Geometría moleculares**: Estereoquímica, Quiralidad (permutación)
 - 3. **Molecularización**: Mecánica Cuántica (aprox. Born-Oppenheimer y SEPs)
- D. Futuro: **Biología Molecular** (Chemical Biology y QSAR)
Estructura-Dinámica- Función de moléculas biológicas (Proteínas, ADN)

MOLÉCULAS QUIRALES Y AQUIRALES



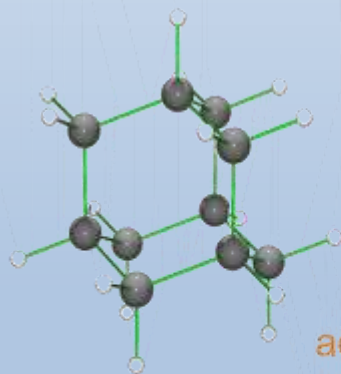
chiral molecule
with planar graph
(topologically
achiral)



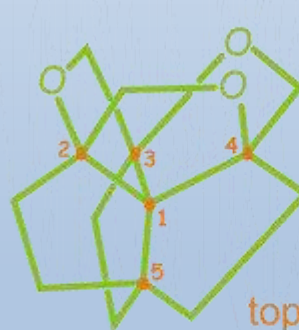
$K_{3,3}$ and K_5



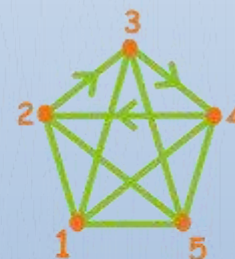
achiral molecule
with non-planar
graph



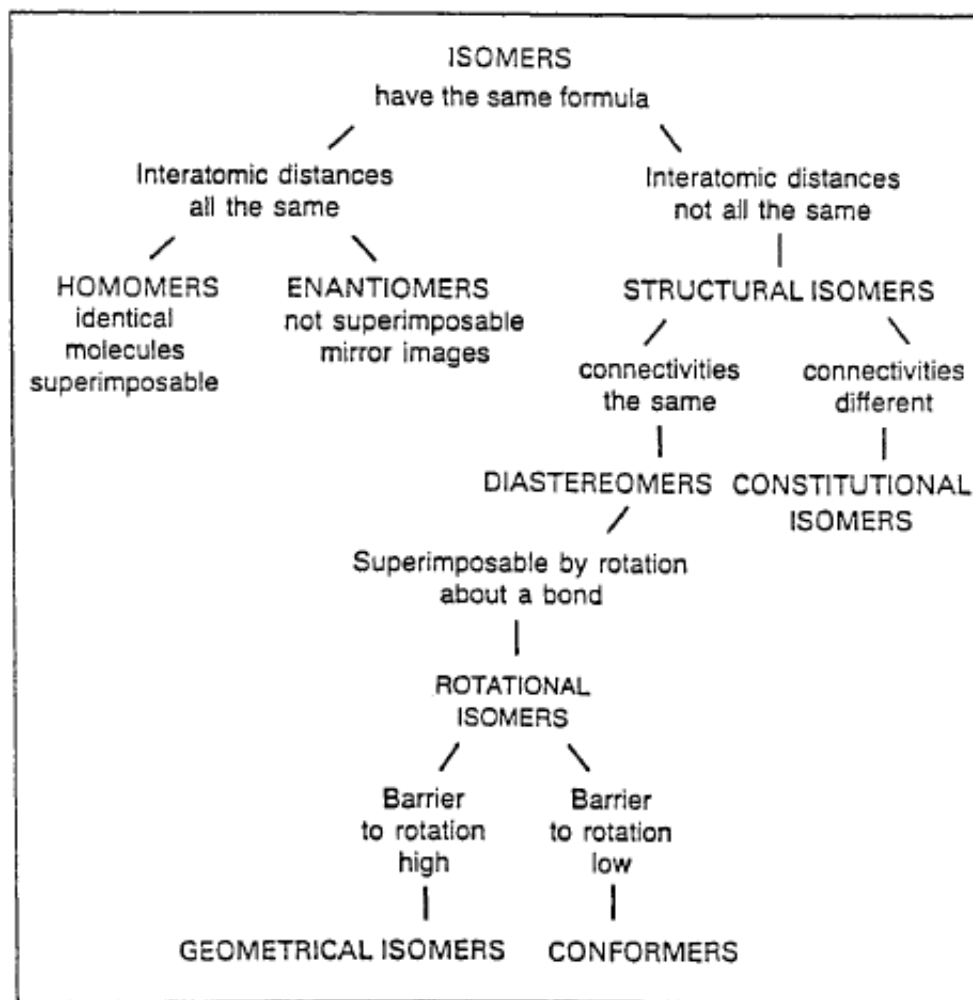
achiral non-planar
molecule
with planar graph



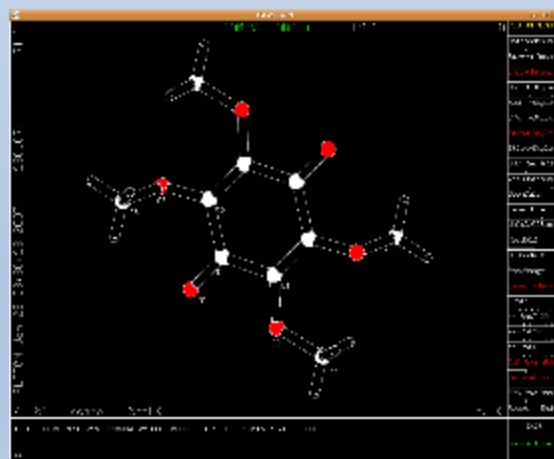
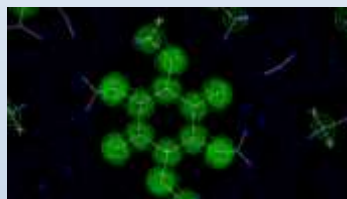
topologically chiral
molecule with non-
planar graph



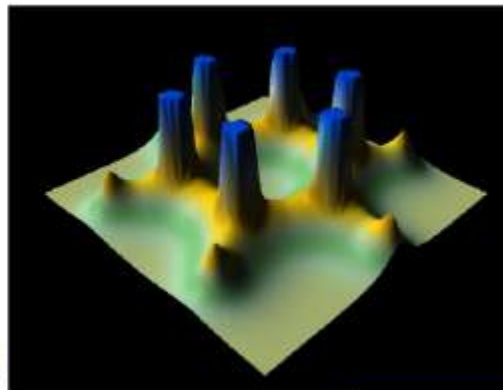
ISÓMEROS EN QUÍMICA



Determinación de estructuras absolutas de moléculas quirales



TOPOLOGÍA MOLECULAR



Puntos críticos de
anillo y caja

(3,+1)

(3,+3)

