

CÓMO SE... es una sección que describe experiencias innovadoras para el trabajo experimental, gráfico, teórico, técnico o tecnológico y para la resolución de problemas.

Un sistema de coordenadas para la geometría molecular

Matriz zeta. Qué es, para qué sirve y cómo construirla

Sigfrido Escalante,^{1,2} Miguel Ángel Méndez-Rojas,³ J. Ulises Reveles² y Gabriel Merino⁴

Abstract

The steady development of hardware and the mathematical methods applied to computational chemistry have allowed quantum mechanical calculations to be feasible on a laptop computer. So, the necessity of both, researchers and students, for describing the molecular geometry is also steadily growing. Here, we present, step by step, a brief guide to those interested, or in the need, to build a Z-matrix.

A diario nos topamos con diversos problemas donde la posición relativa de un sujeto respecto de otros individuos es fundamental para entender su conducta, e incluso para predecir su comportamiento futuro. Qué maravilloso sería interactuar con aquella preciosa morena que vi entrar a la fiesta hace un rato y que se encuentra a tan sólo dos metros de distancia de Pedro. Además, entre Lucía, ella y Pedro forman un ángulo de 90° (figura 1). Tal vez podría interesarse en mí, pero esa estorbosa columna le impide verme. Si pudiera enviarle un recado con alguno de los meseros indicándole mis coordenadas. El recado podría decir: estoy detrás de la columna, entre Lucía y Pedro, a una distancia de 6.325 m de cada uno de ellos. O bien, mi posición es: " $x = -6.0$ y = 0.0 ", pero debería indicarle que la columna es el origen de coordenadas y que las unidades de longitud son metros... qué problema. ¿Existirá alguna forma más simple de explicárselo?

Del mismo modo, dentro de la química es importante considerar el orden y arreglo espacial que

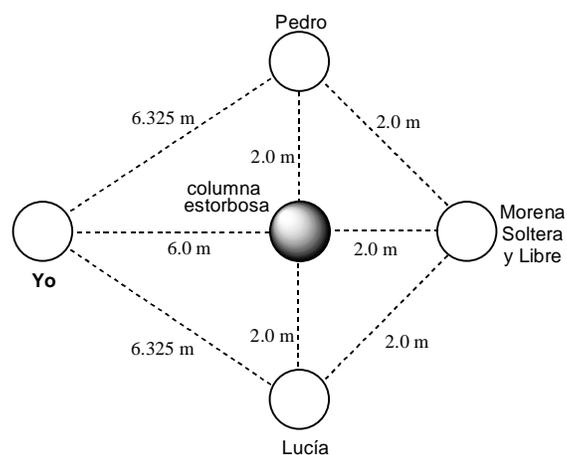


Figura 1. Distribución de mis amigos y la morena sensual que invitó Pedro a su fiesta.

tienen los átomos dentro de una molécula, ya que dicha información determina las propiedades físicas y químicas que exhibe la materia. De ahí que sea imprescindible especificar adecuadamente la geometría molecular. Quizás el sistema de coordenadas más familiar para llevar a cabo esta tarea sea el cartesiano, aunque en ocasiones la representación de la estructura molecular puede complicarse. Si nuestro objetivo es hallar un extremo sobre la superficie de energía potencial, es decir, localizar las estructuras en equilibrio o los estados de transición, entonces conviene construir una geometría inicial que permita controlar las variables de optimización. Lo anterior aunado al sostenido desarrollo de la química computacional y la factibilidad de efectuar cálculos en cualquier computadora portátil ha motivado el desarrollo de una representación de la estructura molecular un tanto distinta a la cartesiana, llamada matriz zeta, la cual, como veremos, ofrece diversas ventajas.

¿Qué es una matriz? La respuesta no es simple, ni única. Si la pregunta va dirigida a un médico, él responderá que una matriz, o útero, es el órgano femenino en el que se desarrolla el óvulo fecundado durante el embarazo. Para un geólogo, una matriz es una roca en cuyo interior se ha formado un mineral. Pero, para un matemático, una matriz es una forma

¹ Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

² Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. AP 14-740, 07000 México, DF, México.

³ Departamento de Química y Biología, Universidad de las Américas-Puebla, Ex-Hda. de Sta. Catarina Mártir, AP 100, Cholula 72820, Puebla, México.

⁴ Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU Dresden, D-01062 Dresden, Alemania.

e-mail: Gabriel.Merino@chemie.tu-dresden.de

Recibido: 1 de abril de 2004; aceptado: 18 de mayo de 2004.

concisa y útil de expresar una transformación lineal. Por ejemplo, la transformación dada por el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n \\ &\vdots \\ x'_m &= a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n \end{aligned}$$

se representa por la ecuación matricial

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

donde a_{ij} representan los elementos de la matriz.

No obstante, al agregar el término “zeta” y dirigir la pregunta a un químico, ya sea teórico o computacional, la respuesta que se obtendrá será instantánea, aunque algo distinta: la matriz zeta es una de las tantas formas de describir la geometría de una molécula (ACCVIP 95; VAMP 93). Existen varias razones por las cuales la matriz zeta es ampliamente empleada. Tal vez el factor más importante es que las coordenadas internas (distancias y ángulos) se relacionan con elementos centrales que los químicos utilizan para describir la geometría molecular: longitud y ángulo de enlace. Adicionalmente, las representaciones en coordenadas internas eliminan automáticamente los grados de libertad asociados con la orientación molecular. Tres grados de libertad traslacionales y tres grados de libertad rotacionales (dos grados de libertad rotacionales para moléculas lineales).

Iniciemos con el ejemplo más simple, el H_2 . En este caso, la única variable a optimizar es la distancia r entre los núcleos (figura 2).

En coordenadas cartesianas, la geometría se describe de la siguiente forma:

	x	y	z
H	0.0000	0.0000	0.0000
H	0.0000	0.0000	0.7000

En esta representación la posición del primer átomo, H1, es el origen de coordenadas, mientras que el segundo núcleo está colocado a una distancia $r = 0.70 \text{ \AA}$ sobre el eje zeta. Una posible alternativa es la siguiente:

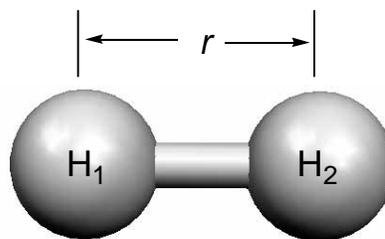


Figura 2. Estructura del H_2 .

	conectividad	distancia
H ₁		
H ₂	1	0.7000

Aquí, el átomo etiquetado como H1 es el átomo de referencia, puesto que la posición del segundo núcleo se define respecto a éste. La segunda línea indica que el segundo átomo de hidrógeno está separado del primero por una distancia de 0.70 \AA , mientras que la columna intermedia, llamada la columna de conectividad, señala el átomo al cual se refiere la distancia. Dicha descripción se le conoce precisamente como la matriz zeta de la molécula de hidrógeno.

Ya que la única variable es la distancia r y los átomos de hidrógeno no necesitan numerarse (pues se distinguen por el renglón en que se encuentran) es posible describir al sistema de la siguiente forma:

	conectividad	distancia
H		
H	1	HH
variables		
HH	0.70	

Los valores de los parámetros geométricos se colocan a partir de la fila denominada “variables”. En este caso, la única variable es la distancia HH, y el valor inicial que se ha propuesto es de 0.70 \AA .

Ambas representaciones, la cartesiana o la matriz zeta, pueden emplearse en los archivos de inicio de un programa de estructura electrónica. Sin embargo, manipular una geometría inicial utilizando las coordenadas cartesianas suele complicarse. Veamos el caso de una molécula triatómica como el agua.

	x	y	z
O	0.0000	0.0000	0.0000
H	0.0000	0.0000	0.9500
H	0.9217	0.0000	-0.2298

Para construir la geometría, uno puede recurrir a las coordenadas cartesianas. Sin embargo, esta vez la tarea no es nada trivial comparada con el caso anterior. No obstante, la matriz zeta de este sistema resulta ser muy simple:

	conectividad	distancia	conectividad	ángulo
O				
H	1	OH1		
H	1	OH2	2	HOH
variables				
OH1	0.95			
OH2	0.95			
HOH	104.0			

Las primeras dos líneas son idénticas al caso del H_2 . El átomo de oxígeno es el átomo de referencia (primera fila) y el hidrógeno H1 se encuentra a una distancia OH1. La introducción del tercer átomo se hace a través de una fila extra que integra la información sobre la distancia de enlace entre H2 y el oxígeno (OH2) y el ángulo formado entre H2, O y H1 (HOH) (ver figura 3). Pero, considerando la simetría del sistema –es decir que las variables OH1 y OH2 son iguales–, la matriz adquiere la siguiente forma:

	conectividad	distancia	conectividad	ángulo
O				
H	1	OH		
H	1	OH	2	HOH
variables				
OH	0.95			
HOH	104.0			

Es decir, al considerar la simetría molecular es posible reducir el número de variables. Quizá, para una molécula como el agua resulta casi inapreciable, pero para sistemas con alta simetría, como el benceno o el C_{60} , suele reducir el tiempo de cómputo de una manera significativa. Recuerde que se colocaron

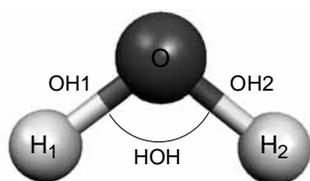


Figura 3. Estructura del H_2O .

únicamente los símbolos químicos, puesto que en cada renglón se ubica un átomo distinto y es redundante numerarlos.

Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la matriz zeta no es única, puesto que existen diferentes formas de construirla. Una alternativa a la matriz zeta del agua es elegir a H1 como el átomo de referencia.

	conectividad	distancia	conectividad	ángulo
H				
O	1	OH		
H	2	OH	1	HOH
variables				
OH	0.95			
HOH	104.0			

Por lo tanto, no existe una forma exclusiva de construir la matriz zeta de un sistema molecular y el reto consiste en hallar aquella donde la cantidad de variables sea mínima. En consecuencia, la habilidad para articular la matriz zeta de una forma sencilla y efectiva dependerá de la práctica: la primera vez, mandaremos a la guapa morena la ubicación precisa, pero tal vez no de la forma más evidente; en intentos posteriores deberemos simplificarle la tarea.

¿Qué pasa si agregamos un átomo extra? Al intentar describir la geometría de un sistema formado por cuatro núcleos, o más, es necesario incluir un último elemento dentro de la matriz: el ángulo diedro. La definición más simple de un ángulo diedro dice que es aquel ángulo formado por dos semiplanos que se intersecan. El ejemplo típico es el peróxido de hidrógeno. Este sistema está formado por cuatro átomos y, en este caso, el ángulo diedro se define como el ángulo creado por la intersección de los planos $H_2-O_2-O_1$ y $O_2-O_1-H_1$ (figura 4).

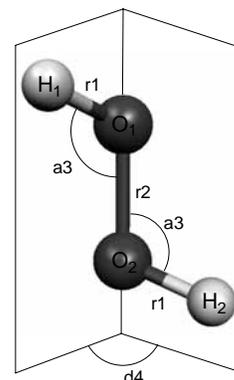


Figura 4. Estructura del H_2O_2 .

Al imponer al sistema un grupo puntual C_2 , la matriz zeta se escribe como:

	conec- tividad	distan- cia	conec- tividad	ángulo	conec- tividad	diedro
H						
O	1	r1				
O	2	r2	1	a3		
H	3	r1	2	a3	1	d4
variables						
r1	0.960					
r2	1.390					
a3	109.0					
d4	110.0					

El ángulo diedro es, sin duda, el elemento más difícil de esbozar al momento de definir la geometría de un sistema. Posiblemente la manera más simple de concebirlo es empleando las proyecciones de Newman. Por ejemplo, para el H_2O_2 , el ángulo diedro es el ángulo formado por los enlaces H1-O1 y H2-O2. El signo del ángulo diedro se define de acuerdo con la proyección de Newman mostrada en la figura 5. Si el ángulo proyectado está en el sentido de las manecillas del reloj entonces es positivo.

Como se mencionó, la simetría juega un papel fundamental en la construcción de las matrices zeta. En algunos casos, para preservar la simetría de una molécula conviene introducir un nuevo elemento en la matriz llamado átomo de parapeto o átomo fantasma. Este "átomo" actúa únicamente como una

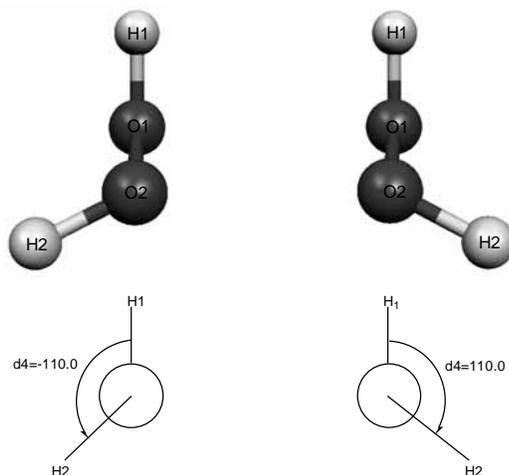


Figura 5. Proyecciones de Newman del H_2O_2 .

referencia espacial y, consecuentemente, no se considera para fines del cálculo de estructura electrónica. Imaginemos una molécula hipotética formada por tres átomos (por ejemplo, átomos de silicio) colocados en los vértices de un triángulo equilátero (figura 6). Puesto que pretendemos conservar la simetría D_{3h} durante la optimización, una alternativa para definir la matriz zeta sería:

	conec- tividad	distan- cia	conec- tividad	ángulo	conec- tividad	diedro
X						
Si	1	sixx2				
Si	1	sixx2	2	120.00		
Si	1	sixx2	3	120.00	2	180.00
variables						
sixx2	1.4700					

En ella, el ángulo Si-X-Si es una constante y lógicamente puede excluirse de la lista de variables e insertarse explícitamente en la matriz. Lo mismo sucede con los ángulos diedros. Entonces, el número de variables en esta matriz es sólo uno.

Cabe resaltar que al construir la matriz zeta conviene considerar al máximo las restricciones impuestas por la simetría de la molécula, es decir, que cada coordenada interna que se incluya en su construcción debe contemplar todas aquellas que son equivalentes por simetría. Veamos dos ejemplos. Un anillo de seis miembros puede construirse de diversas formas. Una de ellas es a través de enlaces internos (figura 7a), lo que provoca que el sexto enlace no se declare explícitamente y, por lo tanto,

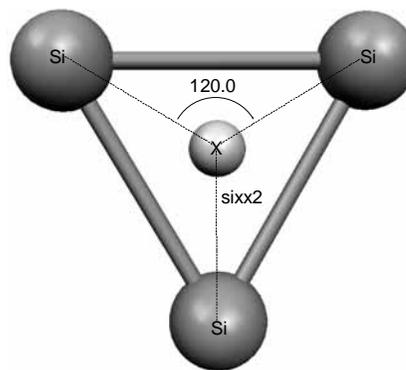


Figura 6. Estructura del Si_3 (D_{3h}).

dependa linealmente de las coordenadas definidas anteriormente. Esto es, su valor está en función de cinco enlaces. En un cálculo de optimización de geometría esta elección se puede traducir en convergencias lentas y, por tanto, en mayores tiempos de cómputo. Por otro lado, la figura 7b muestra que las coordenadas internas permiten una mayor independencia de las coordenadas. Esto se logra introduciendo átomos fantasma, tal que se pueda construir una matriz zeta que tome en cuenta la simetría de la molécula. Actualmente existen métodos computacionales que permiten el uso de coordenadas redundantes en cálculos de optimización de geometrías de equilibrio y estados de transición, los cuales están diseñados para remover las dependencias lineales que surgen al utilizar este tipo de coordenadas (Pulay, 1979; Fogarasi, 1992; Peng, 1996; Baker, 1996).

Así, la matriz zeta es una descripción geométrica, donde la posición de cada átomo dentro de la molécula se determina con respecto a los átomos previamente definidos. Los ejemplos mostrados resumen los elementos necesarios para describir la geometría de una molécula por medio de la matriz zeta. El primer átomo no necesita ningún parámetro, puesto que es el átomo de referencia. El segundo requiere una variable que es la distancia. Para el tercero se necesitan dos variables (la distancia y ángulo de enlace) mientras que para el resto de los átomos es necesario especificar la distancia, el ángulo de enlace y el ángulo diedro. En el lenguaje matricial, la dimensión de una matriz zeta es de $m \times 4$, es decir, m filas (m = número de átomos) y de cuatro columnas: el símbolo del átomo, la distancia de enlace, el ángulo de enlace y el ángulo diedro respectivamente.

Finalmente, la cantidad de códigos o programas para calcular la estructura electrónica de sistemas moleculares va en aumento. En algunos, el ingreso de la geometría inicial se lleva a cabo vía una interfase gráfica en la que se “dibuja” la estructura molecular y el programa transforma esta imagen en una matriz zeta dada. Sin embargo, si uno desea contro-

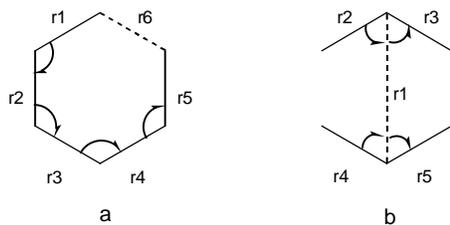


Figura 7. Opciones para construir un anillo de seis miembros.

lar las variables relevantes en una optimización de estructura molecular, es importante construir, por uno mismo, la matriz zeta.

De esta manera, antes de abandonar la fiesta, decidí intentarlo enviándole una flor y la consabida servilleta, no sin antes recibir la advertencia de Pedro. Ella, al desdoblarla, leyó lo siguiente:

		distancia (m)		ángulo		diedro
La columna						
Tú (La morena)	1	2.0				
Pedro	1	2.0	2	90.0		
Lucía	1	2.0	3	90.0	2	180.0
Yo	1	6.0	4	90.0	3	180.0

Lláname: 04455-3434-3434

Después de leerla, miró hacia todos lados desconcertada. Pedro tenía razón, ella era licenciada en derecho y para ella una matriz zeta no tiene sentido. Entonces hice lo que debí hacer desde un principio: salí por detrás de la columna, fui hacia ella y la invité a bailar. Aprendí que la matriz zeta puede ser de enorme utilidad, claro, para los químicos. Lo que ocurrió después con ella, es otra historia. ■

Agradecimientos

Los autores agradecen los comentarios de Gabriela Pérez A. y las sugerencias de los árbitros. Asimismo, agradecemos a los estudiantes del curso de Química Computacional de la Universidad de las Américas (Primavera 2004) por motivar este trabajo.

Referencias

- Baker, J.; Kessi, A.; Delley, B., The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 192-212.
- Fogarasi, G.; Zhou, X.; Taylor, P.W.; Pulay, P., The calculation of abinitio molecular geometries—efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8191-8201.
- Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *J. Comp. Chem.*, **1996**, *17*, 49-56.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E., Systematic abinitio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole-moment derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2550-2560.
- ACCVIP 95. <http://www.chem.swin.edu.au/modules/mod5/zmatrix.html>
- VAMP 93. http://www.chm.tu-dresden.de/edv/vamp65/BASICS/vb_02f.htm