



## La mecánica cuántica y la descripción del enlace químico

Rafael Almeida

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes  
Mérida 5101 - Venezuela

(\*) [mata@ula.ve](mailto:mata@ula.ve)

Recibido: 01/04/2009

Revisado: 19/05/2009

Aceptado: 29/05/2009

---

### Resumen:

En la primera parte de este trabajo se hace una breve revisión de las teorías y métodos de primeros principios, basados en la mecánica cuántica, empleados para el cálculo de la estructura electrónica de moléculas. En esta revisión se enfatiza sobre los fundamentos conceptuales, evitando en lo posible los desarrollos matemáticos. En la segunda parte se revisa una metodología, basada en la teoría de enlace-valencia, para la interpretación de los resultados contenidos en la función de onda, la que se aplica en la clasificación del enlace químico de una familia de moléculas diatómicas. Luego, se define la función de densidad electrónica y la teoría de "Átomos en Moléculas", la cual permite, a partir de las propiedades de la densidad electrónica, la caracterización de los enlaces y conduce a criterios para su clasificación, los que son aplicados a la misma familia de moléculas. En la tercera parte se analizan y comparan los resultados obtenidos, empleando las dos descripciones moleculares anteriores, para posteriormente revisar y aplicar una tercera alternativa, basada en la matriz densidad de segundo orden.

**Palabras clave:** enlace químico; Hartree Fock; MP; CI; CC; AIM; enlace valencia; densidad electrónica, matriz densidad de segundo orden; densidad de intercambio correlación.

### Abstract

In the first part of this work, we perform a brief review of the *ab initio* quantum mechanical methods employed for describing molecular electronic structures. In this review, the conceptual fundamentals of these methods are emphasized, avoiding, as much as possible, the mathematical derivations involved in their theoretical motivation. The second part first includes a review of a methodology for interpreting the information contained in the wave function. Then, this methodology, based in the valence-bond theory, is applied for the bond classification of a family of diatomic molecules. Next, the electronic density is defined, and the theory of "Atoms in Molecules" is briefly reviewed. This theory, employing the properties of the electronic density, allows a description of the characteristics of the bonds, and leads to alternative criteria for their classification, which is applied to the same family of molecules. In the last part, the two previous bond descriptions are compared, and a third alternative, based in second order density matrix, is finally reviewed and applied.

**Keywords:** chemical bond; Hartree Fock; MP; CI; CC; AIM; valence bond; electronic density; second order density matrix; correlation-exchange density.

### Aplicación de la teoría: desde los trabajos pioneros hasta nuestros días

Desde los albores de la mecánica cuántica, la descripción del enlace químico fue uno de los principales retos que los pioneros de este campo asumieron. En esta dirección, uno de los primeros éxitos se debió a los físicos alemanes Walter Heitler y Fritz London<sup>1</sup>, quienes, mediante un modelo sencillo, demostraron que las interacciones Coulómbicas no son las principales responsables de la

formación del enlace, que en su lugar, el papel crucial en la estabilización del sistema lo juega la energía de intercambio, consecuencia de la indistinguibilidad de los electrones. Pareciera apropiada la afirmación de que este trabajo fue el debut formal de la mecánica cuántica en la química. En general, los sistemas químicos están constituidos por varios núcleos y un número, usualmente, bastante mayor de electrones (que en no pocos casos puede llegar a ser de cientos o hasta de miles), formando estos

sistemas parte de aquellos catalogados como de “muchos cuerpos”. Usualmente, la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas de muchos cuerpos dista de ser una tarea fácil, tanto desde el punto de vista de la fisicoquímica como del de la matemática involucrada, de ahí que el desarrollo teórico requerido para la caracterización de los sistemas moleculares exigiera de la realización de algunas aproximaciones. La primera, debida al químico Robert Oppenheimer y al físico Max Born<sup>2</sup>, involucra la separación de los grados de libertad nucleares de aquellos electrónicos, los que poseen escalas temporales características muy diferentes entre si. Esta aproximación permite la descripción separada de los sistemas electrónicos y nucleares, manteniendo el acoplamiento entre ellos. En una segunda aproximación, propuesta por el físico inglés Douglas Hartree<sup>3</sup>, el problema electrónico es tratado bajo una teoría de campo medio, donde cada electrón se considera interactuando con el campo promedio debido al resto de los (N-1) electrones. Esto permite reemplazar el problema de N cuerpos por N problemas de un cuerpo, lo que resulta mucho más manejable desde el punto de vista matemático. Posteriormente, esta aproximación fue independientemente extendida por el físico ruso Vladimir Fock<sup>4</sup> y por el estadounidense Jhon C. Slater<sup>5</sup>, empleando para ello un método variacional, es decir de minimización de la energía del sistema. Esta extensión de la teoría toma en cuenta que los electrones son partículas indistinguibles entre si, además del hecho de que éstos son Fermiones (es decir partículas con spin semi-entero, igual a 1/2 en el caso de los electrones), por lo que la función de onda debe de ser de tal forma que su signo cambie al intercambiar las coordenadas con las que se identifican cualquier par de electrones: la función de onda es antisimétrica respecto al intercambio de cualquier par de electrones. Esta condición asegura que el sistema electrónico satisfaga el principio de exclusión de Pauli<sup>6</sup>. En esta aproximación, la función de onda del sistema de muchos electrones es escrita como el producto antisimetrizado (expresado como un determinante, conocido como de Slater) de funciones de un electrón, usualmente denominadas orbitales moleculares. Así, el método de Hartree-Fock-Slater (HF) es capaz de describir correctamente la correlación existente entre electrones con spins paralelos, conocida como correlación de intercambio o de Fermi, que, precisamente, se origina como consecuencia de la existencia del principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, debido a que sólo considera un campo promedio, esta teoría falla en tomar en cuenta la correlación entre las posiciones espaciales de cada uno de los electrones, debido a las interacciones Coulómbicas instantáneas que existen entre ellos, la que es usualmente conocida como correlación electrónica<sup>7</sup>.

Para superar esta limitación se han desarrollado teorías, conocidas como post-HF, que se clasifican en dos grupos: perturbacionales y variacionales. Entre las primeras, la teoría más aplicada fue la propuesta por el físico danés Christian Møller y por el norteamericano Milton Plesset<sup>8</sup>. Ésta, usualmente referida como MPn, toma al sistema HF como el de referencia (o sistema de orden cero) y trunca la expansión perturbacional en orden n. En las teorías comprendidas en el segundo grupo, la función de onda,  $|\Psi\rangle$ , es expresada como una expansión en términos de determinantes de Slater, donde los coeficientes de esta expansión son variados hasta obtener la menor energía electrónica posible. En una de estas teorías variacionales, la solución HF,  $|\Phi\rangle$ , es incluida como parte de la expansión, mientras el resto de los determinantes que participan en ella son construidos mediante la sustitución sistemática de orbitales moleculares originalmente ocupados,  $\phi_i$ , por otros  $\phi_r$ , llamados virtuales, que se encontraban inicialmente desocupados y que tienen asociadas energías orbitales mayores. Cada uno de los determinantes obtenidos de esta manera representa una configuración electrónica molecular correspondiente a un estado energéticamente excitado, por lo que este método es denominado “Interacción de Configuraciones” y conocido por las siglas CI<sup>9</sup>. Esquemáticamente, lo anterior se puede expresar como:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \text{ocup}\sum_i \text{virt}\sum_r c_i^r |\Psi_i^r\rangle + \text{ocup}\sum_{i<j} \text{virt}\sum_{r<s} c_{ij}^{rs} |\Psi_{ij}^{rs}\rangle + \dots$$

En esta expresión los índices i, j... representan orbitales ocupados  $\phi_i, \phi_j, \dots$ , que son sustituidos en el determinante  $|\Phi\rangle$  por orbitales virtuales  $\phi_r, \phi_s, \dots$ , identificados con los índices r, s..., para así generar los nuevos determinantes  $|\Psi_{ij\dots}^{rs\dots}\rangle$

En otra teoría variacional, inicialmente empleada en física nuclear,  $|\Psi\rangle$  es expresada como el resultado de actuar sobre la función de HF con el operador  $\exp(T)$ , es decir,

$$|\Psi\rangle = \exp(T) |\Phi\rangle .$$

Donde, T es definido como el operador de agregados o de “cluster”, que viene dado como la suma del operador  $T_1$ , que genera todas las posibles excitaciones simples (o las que involucran un electrón), del operador  $T_2$ , que genera todas las excitaciones dobles (es decir de dos electrones) y así sucesivamente, esto es:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n .$$

Este método es conocido como el de los agregados acoplados o “coupled clusters” y es representado por las siglas CC<sup>10,11</sup>. Entrar a considerar los detalles técnicos y conceptuales involucrados en estas dos últimas teorías requeriría una descripción mucho más especializada que va más allá del carácter divulgativo de este artículo; no

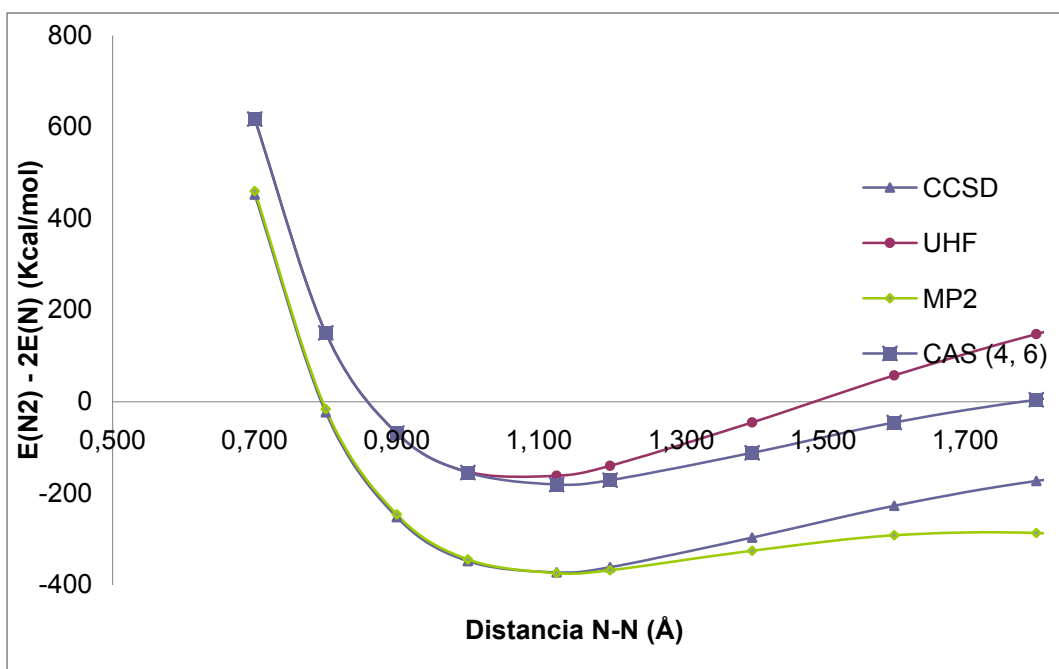
obstante, es importante mencionar que ambas, especialmente la segunda, exigen del uso intensivo de herramientas y técnicas computacionales.

Ahora bien, para que cualquiera de las teorías antes mencionadas sea aplicable es indispensable la implementación de un método práctico, que permita la obtención de las funciones moleculares de un electrón, es decir de los orbitales moleculares, que participan en los determinantes de Slater. El método más ampliamente empleado para la obtención de estos orbitales fue propuesto simultáneamente por el físico holandés Clemens Rothan<sup>12</sup> y por el matemático irlandés George Hall<sup>13</sup>. En ese método, cada uno de los orbitales moleculares se expresa como una expansión en un conjunto de funciones no ortogonales, conocido como conjunto base o simplemente como una base, en los que las funciones se centran en los átomos que forman la molécula. Así, luego de especificar una base, los orbitales moleculares y por ende las funciones de onda, vendrán definidas por el conjunto de coeficientes resultantes de la expansión de cada uno de los orbitales moleculares en términos de las funciones del conjunto base. Usualmente dos tipos de bases son empleadas, en una de ellos, se usan funciones similares a las obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, conocidas como funciones de Slater<sup>14</sup>, cuya parte radial es de la forma

$$C_N r^{n-1} \exp(-\xi r),$$

en la que  $n$  representa el número cuántico principal,  $\xi$  es

un parámetro que determina la extensión del decaimiento de la función y  $C_N$  es su constante de normalización. El otro, está formada por funciones Gaussianas<sup>15,16</sup>, en las que la parte radial viene dada por  $C_N r^l \exp(-\alpha r^2)$ , donde  $l$  es una constante cuyo valor depende del tipo de función atómica que se busque representar y  $\alpha$  es un parámetro que determina el ancho de la gaussiana. En la literatura han sido introducidos un número de conjuntos bases que ofrecen a la vez precisión y velocidad de cálculo, mereciendo ser mencionado los propuestos por Dunning<sup>17</sup> y los de "split valence", introducidos por el grupo de Pople<sup>18</sup>. Actualmente, una gran variedad de estos conjuntos se encuentran disponibles en diferentes bases de datos, a las que se puede acceder sin costos a través de la Internet. La introducción de estas funciones base conduce a modificaciones de las ecuaciones de HF, o de las correspondientes a los métodos post-HF. Las soluciones de estas ecuaciones modificadas proveen los valores de los coeficientes involucrados en las expansiones, así como de las energías orbitales. Nuevamente, eludiendo en lo posible incurrir en explicaciones de carácter técnico, sólo mencionaremos que la escogencia del conjunto base debe garantizar la inclusión de los principales efectos físicos y químicos presentes en el problema estudiado (por ejemplo polarización, deslocalización o dispersión de la densidad electrónica). Esto no es siempre una tarea fácil y en la mayoría de los casos termina representando un compromiso entre el nivel de detalle con que se desea describir al sistema y la capacidad computacional disponible.



**Figura 1:** Curva de energía potencial para el N<sub>2</sub>, obtenida empleando la base 6-311++G(dp) y los niveles de cálculo indicados en la figura.

Buscando ilustrar lo antes expuesto, en la figura 1 se presentan los resultados, calculados en función de la distancia internuclear, para la diferencia entre la energía electrónica obtenida para la molécula de  $N_2$  y la suma de las de las energías correspondientes a los átomos de nitrógeno no interactuantes. Este conjunto de resultados constituye una curva o superficie (unidimensional en este caso) de energía potencial, sobre la que se produce la disociación de la molécula de  $N_2$ . En este cálculo se ha empleado el conjunto base (6-311++G(dp)), que incluye funciones que toman en cuenta efectos de polarización (funciones de polarización tipo d y p) y de extensión de la densidad electrónica de los átomos (funciones difusas, representadas por los signos +), las que permiten considerar las distorsiones de la densidad electrónica de los átomos debido a la formación de la molécula. Los cálculos fueron realizados usando las teorías indicadas en la figura. Primero, observemos que la teoría de perturbaciones (MP2) y el método de los agregados acoplados, tomando excitaciones simples y dobles (CCSD), dan aproximadamente el mismo resultado para la energía cerca de la posición internuclear de equilibrio; sin embargo, MP2 no reproduce, cualitativamente, el límite de disociación molecular.

Por otra parte, si los orbitales que podrían ser ocupados por el número total de electrones,  $N_t$ , de la molécula son divididos en dos grupos, uno formado por orbitales considerados como inactivos o de capa llena y otro formado por  $m$  orbitales activos, conformando el llamado espacio activo, se tendrá que en cada uno de los determinantes de Slater todos los orbitales inactivos estarán doblemente ocupados por  $N_i$  electrones, mientras que la ocupación de los activos variará. En este caso, los posibles determinantes de Slater que contribuyen a la función de onda total,  $|\Psi\rangle$ , serán aquellos generados por los orbitales inactivos doblemente ocupados y por todas las posibles maneras de distribuir los  $n$  ( $N_t - N_i$ ) electrones restantes entre los orbitales del espacio activo. Este método equivale a un CI en el que se generan todas las excitaciones posibles entre los  $n$  electrones y los  $m$  orbitales del espacio activo (4 y 6 respectivamente en el caso del  $N_2$ ) y es conocido como el método del espacio activo completo (*complete active space*) o CAS( $n,m$ ). Los orbitales del espacio activo son escogidos entre aquellos que se espera contribuyan con mayor peso en la formación del enlace. Para el caso del  $N_2$  los resultados del CAS(4,6) difieren de los anteriores cerca de la posición internuclear de equilibrio, reproduciendo cualitativamente el comportamiento correcto correspondiente a la disociación. Finalmente, el método de Hartree-Fock no restringido (UHF) predice una menor estabilidad molecular, además evidenciando que esta teoría de campo medio no es capaz de generar el comportamiento asintótico correcto,

rindiendo valores para las diferencias de energías que no tienden a cero.

### La interpretación de la información contenida en la función de onda

Dependiendo del tamaño del conjunto base empleado, el número de coeficientes involucrados en la definición de la función de onda puede ser tal que no siempre sea una tarea fácil la obtención de la información fisicoquímica contenida en la función de onda, o que resulte sencillo alcanzar una interpretación de los resultados o una descripción intuitiva del sistema. Gracias al progreso experimentado en la obtención de métodos y técnicas computacionales eficientes, ha sido posible superar la primera dificultad a través del desarrollado de paquetes de programas que permiten calcular las propiedades químicas, físicas y espectroscópicas de un buen número de sistemas químicos<sup>19,20</sup>.

Por otra parte, para facilitar la interpretación de los resultados, varias teorías o metodologías han sido propuestas. En una de esas metodologías, basada en la teoría de enlace-valencia<sup>21,22</sup>, la función de onda total es expresada en términos de contribuciones asociadas con estados o estructuras químicas características, donde los coeficientes de cada una de ellas dan una medida de su peso o importancia relativa en la función de onda total, lo que permite la descripción global del sistema en término de los estados o estructuras químicas representadas por esas contribuciones. Esta metodología ha sido particularmente útil al momento de describir procesos orgánicos e inorgánicos que involucran moléculas aromáticas, donde la función de onda total,  $|\Psi\rangle$ , es escrita en términos de las contribuciones de diferentes estructuras, conocidas como estructuras de resonancia, cuyos estados son definidos por las funciones  $|\psi(k)\rangle$ , esto es:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c(k) |\psi(k)\rangle.$$

Otra aplicación ha sido en la caracterización del enlace químico, en este caso, la función de onda se expresa en término de contribuciones covalentes, donde los electrones se encuentran igualmente compartidos entre los diferentes átomos que forman el enlace y otras iónicas, en las que los pares de electrones se encuentran preferentemente sobre uno de los átomos, esquemáticamente:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_{cov}(k) |\Psi_{cov}(k)\rangle + \sum_j c_{ion}(j) |\Psi_{ion}(j)\rangle.$$

Si los coeficientes de la primera contribución dominan, el sistema se considera covalente, si por el contrario lo hacen los de la segunda, el sistema se tomará como iónico, mientras que, si los coeficientes de ambos tipos de contribuciones tienen valores comparables, el enlace sería polar. En las dos últimas filas de la tabla 1 se presentan los

valores de los coeficientes asociados con las estructuras iónicas correspondientes a un grupo de moléculas diatómicas. Para facilitar las comparaciones, en todos los casos se ha tomado  $c_{cov} = 1$ . De los resultados en esa Tabla se tiene que  $H_2$ ,  $BH$  y  $F_2$  representan enlaces que pueden ser caracterizados como covalentes, por otra parte el de la molécula de  $LiF$  puede ser clasificado como iónico, mientras los enlaces de  $LiH$  y  $FH$  pueden ambos ser considerados como polares.

Alternativamente, a raíz de los trabajos de los físicos norteamericanos Walter Kohn y Pierre Hohenberg<sup>23</sup>, la densidad electrónica  $\rho$  se ha constituido en una alternativa a la función de onda en la descripción de los sistemas moleculares. La densidad electrónica es definida por :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n,$$

y puede ser pensada como una representación del sistema electrónico en el espacio real. Hohenberg y Kohn probaron que la energía de un sistema de  $N$  electrones puede ser expresada como un funcional de la densidad electrónica, donde el valor de la energía viene determinado por el potencial externo actuando sobre el sistema de electrones. En este punto es importante destacar que  $\rho$  es un observable físico, por lo que puede ser medido, entre otras formas, a partir de experimentos de difracción de Rayos X o de neutrones, de los que se obtiene el denominado "factor de estructura", es decir, la transformada de Fourier de la densidad electrónica<sup>24</sup>. Los resultados de estos experimentos muestran que los máximos de  $\rho$  se encuentran sobre las posiciones nucleares.

En este contexto se ha introducido la llamada teoría de "átomos en moléculas" (AIM) [25], que puede ser pensada como una plataforma a partir de la que, usando la densidad electrónica, se genera información fisicoquímica sobre el sistema electrónico, la que puede ser fácilmente interpretada intuitivamente. En forma resumida, una vez conocida  $\rho$  para la molécula de interés, independientemente de que ésta haya sido obtenida experimental o teóricamente, se generan superficies de densidad electrónica constante. A partir de éstas se obtienen las curvas de gradiente de la densidad electrónica, perpendiculares a las superficies de densidad electrónica constante. En general las curvas de gradientes no se cruzan entre si y sólo pueden confluir en puntos críticos de la densidad, es decir aquellos donde  $\nabla\rho=0$ , los que son llamados atractores. Existe un subconjunto de curvas de gradiente que conforman superficies a través de las cuales el flujo del gradiente de la densidad electrónica es cero y que dividen al espacio molecular en regiones o volúmenes disjuntos, esto es, que no se solapan entre si. Dentro de cada uno de estos volúmenes existe un punto que satisface

$\nabla\rho=0$ , correspondiente a un máximo de la densidad, que actúa como un atractor de todas las curvas de gradiente dentro de esa región. Se encuentra que, salvo algunas excepciones, las posiciones de estos atractores coinciden con la de los núcleos, de ahí que el volumen generado por las curvas de gradiente y su atractor sea denominado cuenca atómica y cada una de estas cuencas sea identificada con cada uno de los átomos dentro de la molécula. Así mismo, a las superficies que separan a estas cuencas se les llama superficies interatómicas (SIA, por sus siglas en inglés). Es interesante enfatizar que, como sería de esperar, el subconjunto de curvas de gradiente que conforman las SIA no son atraídas a ninguno de los núcleos. En el contexto de esta teoría, los valores de los observables asociados a las propiedades de estos átomos, como carga, volumen, población electrónica, etc., se expresan como integrales de volumen sobre la cuenca atómica correspondiente. Además, como estas cuencas no se solapan, el valor total de estos observables en la molécula vendrá dado por la suma de los valores en cada una de las cuencas. Sobre cada SIA existe un punto crítico de la densidad, caracterizado matemáticamente como un punto de ensilladura, en el que  $\rho$  alcanza su valor máximo sobre esa superficie, pero que, simultáneamente, representa un mínimo en la dirección perpendicular a ella en ese punto. Se encuentra que las curvas de gradiente que conforman la SIA se originan en el infinito y terminan en este punto crítico. Originándose en este punto de ensilladura y perpendiculares a cada uno de las caras de la SIA, partirá una curva de gradiente que terminará en cada uno de los núcleos moleculares vecinos, estas dos curvas forman conjuntamente lo que se denomina una línea interatómica (IAL por sus siglas en inglés). Dentro de la teoría de AIM, se considera que existe un enlace si la configuración nuclear corresponde a un mínimo en la hipersuperficie de energía potencial (que como vimos antes, es aquella formada por los valores de las energías electrónicas en función de las posiciones nucleares), en este caso la IAL es denominada camino de enlace (BP) y el conjunto de todos los BP en una molécula constituyen el llamado grafo molecular, el que se asemeja a los esquemas moleculares tradicionales, formados por las líneas internucleares. De lo expuesto anteriormente se concluye que a lo largo del BP, la densidad electrónica alcanza un mínimo en el punto de ensilladura, cuya posición en este caso se define como el punto crítico de enlace (BCP, también por sus siglas en inglés), al valor de la densidad en el BCP se le denomina  $\rho_{BCP}$ . La caracterización de la densidad electrónica se completa calculando la matriz Hessiana (definida como la matriz de las segundas derivadas de  $\rho$ ). Esta matriz, evaluada en el BCP, posee dos autovalores negativos, denominados  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , y uno positivo, llamado  $\lambda_3$ . El valor de  $\lambda_3$  mide la curvatura de  $\rho$

a lo largo del BP, mientras que los de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  la miden sobre la SIA. Ahora bien, como el Laplaciano de la densidad en el BCP,  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ , se obtiene de la suma de los autovalores de esta matriz, el signo del Laplaciano en ese punto indicará cual será la curvatura dominante en la zona del enlace. Si  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$  existirá una contracción de densidad electrónica hacia el BP, esto es, la resultante de las interacciones existentes en el sistema molecular conllevará a una concentración de carga en la región internuclear, la que vendrá acompañada por una disminución de la energía potencial. A este tipo de interacciones se les conoce como de carácter compartido (o “shared”). Si por el contrario,  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ , la densidad electrónica estará concentrada hacia cada uno de los núcleos, denominándose a este tipo de interacciones como de capa cerrada (o “closed-shell”). Usualmente, el primer tipo de interacciones, para las que típicamente se obtiene  $\rho_{\text{BCP}} \approx 0,1$  ua, es identificada con enlaces covalentes o polares, mientras el segundo, donde  $\rho_{\text{BCP}} \approx 0,01$  ua, es decir aproximadamente un orden de magnitud menor que en los anteriores, es asociada con enlaces de van der Waals, de hidrógeno o iónicos. Empleando estos criterios, luego de examinar la 2<sup>da</sup> y 3<sup>ra</sup> fila de la Tabla 1, podemos concluir que los enlaces en H<sub>2</sub>, BH y FH pueden ser clasificados como compartidos, mientras que LiF, LiH y F<sub>2</sub> como de capa cerrada.

### Alternativas, contradicciones y búsquedas en la caracterización del enlace

A partir de lo anteriormente expuesto, podríamos concluir que la mecánica cuántica provee dos alternativas para la caracterización del enlace químico. En una, éstos se clasifican en covalentes, polares o iónicos y en la otra en compartidos o de capa cerrada. No obstante, uno podría preguntarse si, como arriba brevemente se dejó entrever, ambos criterios siempre proporcionan el mismo tipo de conclusiones. La manera más expedita de responder a esta pregunta es examinar nuevamente los resultados correspondientes a la familia de moléculas diatómicas mostradas en la Tabla 1. De los resultados en esa Tabla se tiene que H<sub>2</sub> y BH representan enlaces que simultáneamente pueden ser caracterizados como covalentes y compartidos, por otra parte LiF puede también ser simultáneamente clasificado como iónico y de capa cerrada. Los enlaces de LiH y FH pueden ambos ser considerados como polares; sin embargo, el primero sería catalogado como de capa cerrada y el segundo como compartido, mientras que el del F<sub>2</sub> sería caracterizado como covalente pero de también como de capa cerrada (aunque, para hacer la situación aún más interesante, el valor de su  $\rho_{\text{BCP}}$  es típico de los enlaces compartidos). Estos resultados indican que el panorama no es tan claro

como podrían sugerir interpretaciones simples de las teorías arriba expuestas. Buscando aclarar estas aparentes contradicciones y tomando en cuenta el hecho que en la formación del enlace químico usualmente participan más de un electrón, pareciera apropiado que para su caracterización, además de emplear  $\rho$ , también recurramos a la matriz densidad de segundo orden:  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . La cantidad  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  es interpretada como la probabilidad conjunta de encontrar un electrón en la posición  $\mathbf{r}_1$  en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  y simultáneamente a otro en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_2$  localizado en  $\mathbf{r}_2$ . Esta matriz puede ser expresada como  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] / 2$ , donde el primer término representa el valor que tendría esa probabilidad si los electrones no estuviesen correlacionados entre si y el segundo término toma en cuenta la correlación entre ellos. La función  $n_{xc}$  es de signo negativo y su valor absoluto es conocido como la densidad de intercambio-correlación. Ésta resume el efecto de la correlación entre los electrones y mide la extensión de la densidad electrónica excluida de  $\mathbf{r}_2$  debido a la presencia de un electrón en  $\mathbf{r}_1$ <sup>26</sup>. La función  $n_{xc}$  es empleada para definir algunos parámetros que permiten profundizar en la caracterización del enlace. El primero, conocido como el índice de localización electrónica<sup>25</sup>, dado por:

$$\lambda(A) = - \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

representa al número promedio de electrones en la cuenca  $\Omega_A$  como consecuencia de las interacciones electrónicas asociadas con la formación de la molécula. A partir de éste se define el parámetro  $\Delta = Z_A - \lambda(A)$ <sup>27</sup>, el que dará información sobre la variación en la cantidad de densidad electrónica localizada en  $\Omega_A$ , es decir de la cantidad de densidad electrónica transferida desde la cuenca A ( $\Delta > 0$ ) o hacia esta cuenca ( $\Delta < 0$ ) debido a las interacciones que dan lugar a la formación del enlace (si el átomo A estuviera aislado, su número de electrones sería igual al número atómico  $Z_A$  por lo que  $\Delta$  sería 0). Otro parámetro,

$$\delta(A, B) = \left| \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|,$$

llamado el índice de deslocalización electrónica, corresponde al número promedio de electrones deslocalizados o compartidos entre las cuencas A y B, también como consecuencia de las interacciones electrónicas responsables de la formación de la molécula. Esto es,  $\delta(A, B)$  está relacionado a la probabilidad de que dos electrones simultáneamente compartan los volúmenes  $\Omega_A$  y  $\Omega_B$  y por lo tanto se puede considerar como un buen indicador del carácter covalente de la interacción. Con estas nuevas definiciones en mente, retornemos a los resultados de la Tabla 1. De ahí observamos que al formarse las moléculas de LiH y BH, tanto el Li como el B

**Tabla 1:** Para las moléculas mostradas en la primera fila se presentan: distancia de enlace optimizada ( $R_{eq}$  en Ångstrom), valor de la densidad y de su Laplaciano en el BCP ( $\rho_{BCP}$  y  $\nabla^2\rho_{BCP}$ ), índices de localización y deslocalización electrónica ( $\lambda(A)$ ,  $\lambda(B)$  y  $\delta(A,B)$ ), variación en el número promedio de electrones localizados en cada cuenca ( $\Delta(A)$  y  $\Delta(B)$ ) y los coeficientes de las estructuras iónicas en la función de onda de enlace-valencia. En este caso, el coeficiente de la contribución covalente ha sido normalizado a uno. Los cálculos fueron realizados a nivel de interacción de configuraciones con contribuciones simples y dobles y, usando una base que incluye contribuciones de polarización y difusión electrónica (6-311++G(d,p)).

A-B	H-H	Li-H	B-H	F-H	F-F	Li-F
$R_{eq}$	0,743	1,601	1,237	0,912	1,387	1,590
$\rho_{BCP}$	0,2593	0,0386	0,1768	0,3799	0,2853	0,0674
$\nabla^2\rho_{BCP}$	-1,025	0,165	-0,449	-2,929	0,607	0,671
$\lambda(A)$	0,58	2,00	3,95	9,48	8,54	1,98
$\lambda(B)$	0,58	1,78	1,40	0,06	8,54	9,84
$\delta(A,B)$	0,84	0,22	0,65	0,46	0,93	0,19
$\Delta(A)$	0,42	1,00	1,05	-0,48	0,46	1,02
$\Delta(B)$	0,42	-0,78	-0,40	0,94	0,46	-0,84
$C_{ion}(A+B-)$	0,226	0,510	0,292	0,126	0,285	1,541
$C_{ion}(A-B+)$	0,26	0,145	0,279	0,555	0,285	0,008

pierden aproximadamente un electrón ( $\Delta(Li) = 1.0$  y  $\Delta(B) = 1.1$ ); sin embargo, también se observa que en el primer caso un promedio de 0.8 electrones fueron transferidos al H ( $\Delta(H) = -0.8$ ), mientras en el segundo, sólo fueron transferidos 0.4 ( $\Delta(H) = -0.4$ ), lo que indica que el número promedio de electrones compartidos entre los núcleos es mayor en el BH que en el LiH, lo que explica el mayor carácter covalente del primero ( $\delta(B,H) = 0.65$ ,  $\delta(Li,H) = 0.22$ ). Si a continuación, la comparación es hecha entre el HF y el LiF, vemos que en estos casos el H y Li pierden en promedio 0.9 y 1.0 electrones respectivamente; pero, en el primer caso sólo un promedio de 0.5 electrones es transferido al F, mientras en el segundo la transferencia es de aproximadamente 0.8 electrones, de ahí el carácter iónico obtenido para éste ( $\delta(F,H) = 0.46$ ,  $\delta(F,Li) = 0.19$ ). Para las moléculas heteronucleares, los resultados de la Tabla 1 muestran que el orden de covalencia sería  $BH > FH > LiH > LiF$ . En el caso de las moléculas homonucleares,  $H_2$  y  $F_2$ , los valores de  $\Delta(H)$  y  $\Delta(F)$  indican que en la primera de ellas cada átomo de hidrógeno pierde en promedio 0.42 electrones, por lo que 0.84 electrones son compartidos entre los átomos, por otra parte, en el caso del  $F_2$  se comparten en promedio 0.93 electrones, lo que indica que la molécula de  $F_2$  es ligeramente más covalente que la de  $H_2$ . Estos resultados

nos permiten concluir que la inclusión de mayor grado de detalle y profundidad en la descripción cuántica del sistema, en este caso a través de la matriz densidad de segundo orden, ha permitido avanzar en la descripción y entendimiento del enlace químico, llevando a superar en buena medida las aparentes contradicciones planteadas inicialmente.

### Un comentario final.

Con el breve recuento presentado anteriormente queremos, primero transmitir la idea de que, contrario a lo que se pudiese imaginar, el problema de la descripción teórica del enlace químico no es un área agotada, la realidad es que, en los años recientes, este tema ha sido el sujeto de gran número de trabajos, los que han sido publicados en prestigiosas revistas. En muchos de estos trabajos, buscando formular descripciones cada vez más completas y detalladas, se han incorporado técnicas, tanto de la mecánica cuántica, como de la mecánica estadística, que involucran mayor grado de sofisticación, lo que ha hecho evidente la necesidad de establecer colaboraciones entre grupos que, por ser hasta ahora catalogados como de químicos o de físicos, habían andado por diferentes sendas, pero que la dinámica científica los está llevando a transitar caminos comunes.



**Bibliografía**

1. Heitler W and London F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare Binding nach der Quantentheorie. **Z. Physik**, **44**, 455 (1927).
2. Born M and Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, **84**, 457 (1927).
3. Hartree DR. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. II. Some results and discussion. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, **24**, 111 and 426 (1928).
4. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Z. Physik**, **61**, 126 (1930).
5. Slater JC. The Theory of Complex Spectra. **Phys. Rev.**, **34**, 1293 (1929).
6. Pauli W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. **Z. Physik**, **31**, 765 (1925).
7. Lowdin P O. Correlation Problem in many-electron quantum mechanics. **Adv. Chem Phys.**, **2**, 207 (1959).
8. Møller C, Plesset MS. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Phys. Rev.**, **46**, 618 (1934).
9. Pople JA, Binkley JS, Seeger R. Theoretical Models Incorporating Electron correlation. **Int. J. Quant. Chem. Symp.**, **10**, 1 (1976).
10. Cizek J. On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules. **Adv. Chem. Phys.**, **14**, 35 (1969).
11. Purvis GD, Barlett RJ. A Full Coupled-cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples. **J. Chem Phys.**, **76**, 1910 (1982).
12. Roothaan CJ. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, **23**, 69 (1951).
13. Hall GG. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. **Proc. Roy. Soc. (London)**, **A205**, 541 (1951).
14. Slater JC. Atomic Shielding Constant. **Phys. Rev.**, **36**, 57 (1930).
15. Boys SF. Electronic Wave Functions I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proc. Roy. Soc. (London)**, **A200**, 542 (1950).
16. Hehre WJ, Stewart RF, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. I. Use of Gaussians Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **J. Chem. Phys.**, **51**, 2657 (1969).
17. Dunning TH. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row. **J. Chem. Phys.**, **53**, 2823 (1970).
18. Hariharan PC, Pople JA. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbitals Hydrogenation Energies. **Theor. Chim. Acta**, **28**, 213 (1973).
19. GAMESS Version R3, Iowa State University. (2007).
20. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
21. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, NY, (1939).
22. Bobrowicz FW, Goddard WA. En: Method of Electronic Structure Theory, editado por Schaefer HF. Plenum, New Cork, (1977).
23. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, **B136**, 864 (1964).
24. Stewart RF. On the Mapping of Electrostatic Properties from Bragg Diffraction Data. **Chem. Phys Lett.**, **65**, 335 (1979).
25. Bader RFW. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press, Oxford, (1990).
26. Rincón L, Alvarillos JE, Almeida R. Electrón density, Exchange-correlation density, and bound characterization from the perspectiva of the valence-bond theory I. Two simple analytical cases. **J. Chem Phys.**, **122**, 214103 (2005).
27. Rincón L, Alvarillos JE, Almeida R. Electron density, Exchange-correlation density, and bound characterization from the perspectiva of the valence-bond theory II. Numerical results. **J. Chem Phys.**, **122**, 214104 (2005).