

EPISTEMOLOGÍA E HISTORIA DE LA CIENCIA

SELECCIÓN DE TRABAJOS DE LAS XXII JORNADAS

VOLUMEN 18 (2012)

Luis Salvatico
Maximiliano Bozzoli
Luciana Pesenti
Editores



ÁREA LOGICO-EPISTEMOLÓGICA DE LA ESCUELA DE FILOSOFÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA FACULTAD DE FILOSOFÍA Y HUMANIDADES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons atribución NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina



Acerca de las relaciones interteóricas en química: las teorías mecánico cuánticas del enlace químico

Martín Labarca y Juan Camilo Martínez González^o*

Introducción

Las relaciones entre teorías han sido ampliamente discutidas en la filosofía general de la ciencia. En el ámbito de la química, en particular, las teorías del enlace químico constituyen un interesante ejemplo para el análisis filosófico, pues contamos con múltiples teorías que pretenden explicar el mismo fenómeno: la manera como se unen dos o más átomos para formar una molécula.

El propósito de este trabajo es continuar el análisis de las distintas teorías del enlace químico. En un trabajo previo, uno de nosotros ha abordado la relación existente entre la teoría de Lewis y la teoría de los orbitales moleculares (Labarca y Lastiri, 2010). Aquí nos proponemos analizar el vínculo existente entre las dos teorías mecánico-cuánticas del enlace. Tal análisis nos permitirá poner de manifiesto las profundas diferencias conceptuales entre dichas formulaciones teóricas coexistentes en la práctica científica. Y argumentaremos que tales diferencias conceptuales radican en que ambas teorías representan el sistema molecular de un modo diferente dentro del formalismo de la mecánica cuántica, lo cual tiene consecuencias para el problema de la naturaleza del enlace químico.

El concepto de enlace químico

El enlace es uno de los pilares de la química, pues ha permitido organizar de manera sistemática una gran cantidad de conocimiento experimental. Gracias al enlace químico podemos predecir diferentes propiedades de las sustancias como su reactividad, polaridad, geometría, etc. Si bien la primera idea formal del enlace apareció publicada en 1866, fue Gilbert Newton Lewis en 1916 el primero en desarrollar una teoría sistemática del concepto en compuestos covalentesⁱ. Para Lewis (1916) un enlace químico se debe a la estabilidad adquirida por el átomo central de una molécula; esta estabilidad se alcanza gracias a que el átomo central comparte un número par de electrones con otros átomos adquiriendo, así, la configuración del gas noble más cercano en su periodo de la tabla periódica. Con este propósito, Lewis desarrolló su conocida regla de ocho y su regla de dos (denominada más adelante par electrónico compartido). A pesar de que la teoría de Lewis se utiliza hoy día con fines específicamente representacionales y didácticos, anticipó en gran medida muchos de los conocimientos que se tienen acerca del enlace químico obtenidos después de las primeras aplicaciones de la mecánica cuántica a sistemas químicos. Pese a su éxito, dicha teoría nunca logró describir de manera adecuada la naturaleza del enlace químico, ni la razón por la cual los electrones en un par electrónico se mantienen apareados. Estas dificultades permanecieron siendo un misterio hasta el surgimiento de la química cuántica.

Con el advenimiento y la consolidación de la mecánica cuántica en la década de 1920 y el ampliamente aceptado dictum de Diracⁱⁱ (1929) muchos químicos adoptaron el supuesto de que la mecánica cuántica contenía toda la información necesaria para describir un sistema

* CONICET – U.N.Q., mglabarca@unq.edu.ar

^o FONCyT – U.N.TreF., olimac62@hotmail.com

molecular. La ecuación de Schrödinger era en esencia una descripción completa. Con lo que no contaban los químicos de la época era que dicha ecuación no podía ser resuelta analíticamente en forma cerrada para sistemas multielectrónicos y que para su solución eran necesarias algunas aproximaciones. Dichos métodos aproximados surgieron de manera casi simultánea dentro del seno de la nueva disciplina denominada química cuántica y son conocidos como la teoría del enlace de valencia (TEV) y la teoría del orbital molecular (TOM). Ambos métodos tienen como premisa fundamental representar de la mejor manera posible un sistema molecular en el formalismo de la mecánica cuántica, específicamente en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Cada uno de estos métodos contiene un algoritmo particular para generar la función de onda y las justificaciones para ese algoritmo descansan en nociones conceptuales y cualitativas de la forma que debería tener la función de onda molecular. Para la TEV, las moléculas están compuestas por sus átomos constituyentes en los cuales los electrones tienen una posición localizada específica, asociados a un núcleo particular. De este modo, las funciones de onda deberán reflejar esta característica a través de una combinación lineal de funciones de onda atómicas correspondientes a los átomos dentro de la molécula. Por su parte, la TOM concibe al sistema molecular como una nueva entidad en la cual no se pueden identificar sus átomos constituyentes y no permite la ubicación específica de los electrones en torno a un solo núcleo, los electrones se encuentran deslocalizados en la molécula entera, de manera que las funciones de onda que describen este sistema incluyen descripciones que asocian a los mismos electrones con más de un núcleo.

La teoría del enlace de valencia

La primera aplicación de la mecánica cuántica a sistemas químicos se debió al trabajo de Heitler y London (1927) y fue la base para tratamientos posteriores. Este trabajo emplea una técnica perturbacional para resolver la ecuación de Schrödinger de una función de onda electrónica construida para representar la molécula de hidrógeno (H_2). Para elaborar la función de onda, consideraron al sistema de dos núcleos y dos electrones completamente separados, y construyeron una función de onda que se puede representar de la siguiente manera:

$$(1) \Psi = \Psi_a (1) \Psi_b (2)$$

Donde 1 y 2 representan los electrones y Ψ_a y Ψ_b denotan las funciones de onda atómicas del hidrógeno en el estado basal (1s) para el núcleo a y b respectivamente. Debido a que los electrones son partículas indistinguibles y cumplen con el principio de exclusión de Pauli, también existiría una segunda posibilidad equivalente para representar la molécula en la cual los electrones cambian de núcleo al cual se encuentran asociados:

$$(2) \Psi = \Psi_a (2) \Psi_b (1)$$

Estas dos posibilidades son dos descripciones igualmente aceptables del sistema, entonces la mejor forma de representar la molécula de H_2 es mediante una combinación lineal de las dos posibilidades igualmente equivalentes:

$$(3) \Psi = \Psi_a (1) \Psi_b (2) + \Psi_a (2) \Psi_b (1)$$

Resolviendo esta ecuación para encontrar la energía del sistema enlazado, se encontró que en el enlace del hidrógeno molecular hay una fuerte componente electrostática, pero una mayor parte de la solución provenía de la naturaleza mecánico cuántica del sistema, y fue descrita como una energía de "intercambio". Este componente esencial corresponde al intercambio de los dos electrones, debido a la descripción del sistema normal en términos de múltiples estados mecánico-cuánticos.

El trabajo de Heitler y London fue considerado como la demostración de la base mecánico-cuántica del enlace químico y promovió más investigaciones en el ámbito de los métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger. A pesar de que existen varios algoritmos específicos para su resolución dentro de la TEV, lo que agrupa a estas aproximaciones es la representación específica de un sistema molecular como un agregado de átomos dentro de la función de onda de base.

La teoría del orbital molecular

Al mismo tiempo que se desarrollaba la TEV, surgió un enfoque alternativo para explicar el enlace químico denominado teoría del orbital molecular basado en dos supuestos fundamentales. El primero de ellos, denominado campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés), considera que para un electrón cualquiera su distribución de carga media es exactamente igual a la obtenida cuando se soluciona la ecuación de Schrödinger, en la cual el campo potencial es debido a las cargas del núcleo y al promedio de la carga de los otros electrones. Para obtener la función de onda de un electrón se requiere asumir la función de onda de los otros, y para encontrarla hay que hacer una segunda suposición: cuando un electrón está cerca de un núcleo particular en un sistema molecular, todas las fuerzas que actúan sobre él son debidas a ese núcleo y a los electrones cercanos al mismo. La función de onda de ese electrón es muy aproximada a la función de onda del átomo aislado. Para representar estas dos características básicas de la TOM, una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) (Lennard-Jones, 1929) es la manera más apropiada para generar una función de onda molecular para cada electrón. Esta función de onda se denomina orbital molecular y de ahí debe su nombre la teoría.

En el caso de la molécula de hidrógeno los dos orbitales atómicos ($1s$) del estado basal se pueden combinar de dos maneras diferentes. La primera combinación (Ψ) da como resultado una función simétrica con respecto al plano de los dos núcleos y la segunda, (Ψ^o) da como resultado una función antisimétrica:

$$(4) \Psi = \Psi_a + \Psi_b \text{ ó } \Psi^o = \Psi_a - \Psi_b$$

Cuando la combinación que es simétrica (Ψ) con respecto al plano es de menor energía que la de los orbitales atómicos $1s$ del hidrógeno separados, el orbital molecular se denomina de enlace y cuando la combinación es antisimétrica (Ψ^o) el orbital molecular es de antienlace. Los electrones en una molécula descrita por la TOM son añadidos de forma adiabática al sistema molecular, de tal manera que primero ocupan los orbitales moleculares de menor energía y, dado el principio de exclusión de Pauli, sólo pueden ocupar orbitales moleculares un par de electrones que tengan espín contrario. La combinación de orbitales moleculares que son ocupados por diferentes electrones es la mejor manera de describir una ecuación de onda para la molécula de hidrógeno, en la cual los dos electrones se encuentran en el orbital molecular de enlace Ψ :

$$(4) \Psi = \Psi(1)\Psi(2)$$

$$(5) \Psi = [\Psi_a(1) + \Psi_b(1)] [\Psi_a(2) + \Psi_b(2)]$$

A diferencia de la descripción que brinda la TEV, en la TOM un solo electrón podría describir la función de onda de un sistema molecular. Este es el caso de un orbital molecular ocupado por un electrón en la molécula H_2^+ ; además, esta descripción permite asociar un mismo electrón con dos núcleos atómicos diferentes.

Acerca de las relaciones interteóricas en química

La mecánica cuántica dotó a la química de dos teorías generales para explicar el enlace químico: la TEV y la TOM. Las dos teorías fueron construidas casi al mismo tiempo, pero rápidamente se dividieron como escuelas rivales (Hoffman, Hüberty y Shaik, 2003). Ver estas dos descripciones como competidoras está fundamentado en el supuesto de que hay una única descripción 'verdadera' del enlace químico pero, como veremos a continuación, la relación entre las mismas está íntimamente relacionada con la manera de describir un sistema molecular.

A pesar de que las dos teorías están basadas en la mecánica cuántica, constituyen descripciones alternativas de sistemas moleculares que son de uso corriente para los químicos que trabajan en el ámbito de la química cuántica y computacional. La compleja relación entre ambas se debe a que la aplicación de la mecánica cuántica no dio resultados directos en sistemas de interés químico. Por otro lado, no hay una razón específica por la cual decidir cuál de las dos teorías es 'mejor', precisamente debido a que ambas contienen aproximaciones para generar la función de onda que representa un sistema molecular. Decidir cuál de las dos teorías es la más adecuada o mejor, necesariamente descansa en información que no se encuentra en la mecánica cuántica y su formalismo.

La relación entre teorías mecánicas cuánticas del enlace químico ha ocupado una buena parte de la literatura en la filosofía de la química de los últimos años. Por ejemplo, Vemullapalli (2008) y Weisberg (2006) analizan la relación entre ambas teorías tan sólo como una diferencia entre dos métodos aproximados de resolver la ecuación de Schrödinger. En efecto, las diferencias entre ambos métodos radican en que hacen uso de diferentes aproximaciones para escribir la función de onda de un sistema molecular, pero como veremos a continuación esta diferencia está lejos de capturar la compleja formulación del problema.

Desde otra perspectiva de análisis, Hendry (2006, 2008) postula dos concepciones del enlace. La primera de ellas, adscrita a la TEV, es denominada estructural. Esta concepción está basada en el supuesto de que los electrones están localizados en orbitales atómicos de los núcleos que unen y que a cada una de estas expresiones en la función de onda le corresponde una estructura de Lewis clásicamente enlazada (Pauling, 1982). La concepción estructural de la TEV descansa en que, al igual que en la química molecular, el enlace químico es una entidad que cumple con el papel explicativo de la teoría. Por su parte, la TOM representa la concepción energética del enlace químico, pues al estar los electrones deslocalizados en orbitales atómicos alrededor de toda la molécula, no hay correlato con el enlace químico clásico. Para Hendry, la TOM no es una teoría acerca del enlace como entidad, sino del enlazamiento químico como fenómeno. Esta afirmación está relacionada

con los orbitales moleculares ocupados por los electrones en una molécula. El enlazamiento es posible cuando hay un estado de menor energía de un orbital molecular de enlace que el de los orbitales atómicos separados de la molécula, como en el caso aquí descrito para la molécula de hidrógeno. Si bien coincidimos con este análisis de las diferentes naturalezas del enlace químico, queremos aportar más a esta discusión centrándonos en un aspecto más fino del análisis: el concepto de molécula que se pone en juego al intentar resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger a través de la TEV ó la TOM.

Para la TEV la molécula es concebida como un agregado de átomos. Esta concepción cualitativa de las moléculas es la misma desarrollada por los químicos clásicos antes de la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas moleculares. En esta teoría, en una molécula los electrones ocupan una posición determinada por los núcleos atómicos que vinculan, y los átomos que componen la molécula son identificables a través de las estructuras químicas que los representan. Esta característica es reflejada en la forma que debe tener la función de onda que describe un sistema molecular. La mejor función de onda de base para describir la molécula de hidrógeno, será aquella en la cual se combinen expresiones en las cuales un electrón este asociado a un solo núcleo y después se combinen estas características atómicas para conformar la molécula. Esta combinación tiene la característica especial de ser una superposición de dos estados que siguen el principio de exclusión de Pauli y que pueden ser representadas por estructuras clásicas del tipo de Lewis, a cada miembro de la función de onda de la TEV le corresponde una estructura química clásica.

Pero para la TOM, el sistema molecular es una entidad en la cual los átomos constituyentes no son identificables, y los electrones se encuentran deslocalizados en la molécula entera. Estas dos características son descritas dentro de la función de onda de base mediante la construcción de orbitales moleculares, a través de una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA), estas funciones de onda electrónicas que permiten asociar a un mismo electrón con diferentes núcleos. Dentro de esta concepción deslocalizada, la molécula es concebida como una configuración estable del núcleo a la cual se le añaden los electrones adiabáticamente a los orbitales moleculares. Es por esta razón que ningún constituyente atómico puede ser identificado dentro de la función de onda.

Las teorías químico cuánticas del enlace químico constituyen así más que dos métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular: son descripciones diferentes de un sistema molecular dentro del formalismo de la mecánica cuántica, dos maneras incompatibles de concebir una molécula. Estas profundas diferencias conceptuales entre ambas teorías no radican en la estructura formal del problema mecánico cuántico, sino en información química relevante del sistema a explicar.

Conclusiones

El análisis de las relaciones entre las teorías mecánico cuánticas del enlace químico muestra la coexistencia de dos explicaciones diferentes de un mismo fenómeno. La TEV más cercana a la manera (localizada) de pensar de los químicos fuertemente comprometidos con las nociones clásicas de la estructura química, y la TOM más cercana a la espectroscopía que describe al enlace químico de forma más cercana a la mecánica cuántica de los físicos (Brush, 1999). Desde una perspectiva ingenua, esta coexistencia conduce a una perplejidad que se intenta resolver suponiendo que una de las explicaciones es 'mejor' que la otra, y el análisis se centrará en las relaciones entre las formulaciones hechas para resolver la ecuación de onda

para un sistema molecular y su resultado. Por otro lado, la descripción deslocalizada de la TOM ha tenido éxito en ciertos campos de la química orgánica como los compuestos cíclicos conjugados (Shaik, 2007), lo cual ha sido tomado como una mejor 'copia' de la realidad. Sin embargo, esta estrategia ignora el ya mencionado hecho de que la elección entre la TEV y la TOM depende de los factores considerados relevantes en cada situación y que no se encuentran en la estructura formal del problema mecánico cuántico, sino en información química relevante del sistema bajo estudio. Por esta razón, no puede hablarse de una explicación como completamente superior a la otra debido al resurgimiento de enfoques en química (Shaik y Hiberty, 2008), donde la estructura localizada es un componente vital y el papel explicativo del enlace químico es de suma importancia para la predicción de comportamientos químicos.

A la luz de lo expuesto, consideramos entonces que la mejor manera de abordar la pregunta por la naturaleza del enlace químico y las relaciones entre las teorías mecánico cuánticas de enlace, es pensar en los supuestos ontológicos acerca de lo que es un sistema molecular y la manera como esta información química es plasmada dentro de una función de onda que sea representativa de dicho sistema molecular. La noción de molécula es más relevante para dicho análisis, pues permite identificar fácilmente cuales son las diferencias y las relaciones entre ambas teorías.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCyT)

Notas

i Para el desarrollo histórico del concepto de enlace químico, véase Sutcliffe, 1996.

ii "Las leyes físicas fundamentales necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química [son] completamente conocidas desde la mecánica cuántica" (Dirac 1929, p.714)

Bibliografía

BRUSH, STEPHEN. Dynamics of theory change in chemistry: the benzene problem 1865-1945. *Studies in History and Philosophy of Science* 30: 21-79, 1999

DIRAC, PAUL A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society A* 338: 714-733, 1929.

HEITLER, WALTER, LONDON, FRITZ. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* 44: 455-472, 1927.

HENDRY, ROBIN F. Is there downward causation in chemistry?. Pp. 173-189, en: BAIRD, David; McINTYRE, Lee & SCERRI, Eric (eds.). *Philosophy of chemistry: Synthesis of a New Discipline*. Dordrecht: Springer, 2006.

-
- HENDRY, ROBIN F. Two Conceptions of the Chemical Bond. *Philosophy of Science* 75: 909-920, 2008.
- HOFFMAN, ROALD; HIBERTY, PHILIPPE; SHAIK, SASON. A conversation on VB vs. MO theory: A never-ending rivalry? *Accounts of Chemical Research* 36: 770-756, 2003.
- LABARCA, MARTÍN; LASTIRI, MARIANO. Las naturalezas del enlace químico. Pp. 308-314, en: GARCIA, Pio & MASSOLO, Alba (eds.) *Epistemología e Historia de la Ciencia 2010*, Córdoba. Facultad de Filosofía y Humanidades de la Universidad Nacional de Córdoba, 2010.
- LENNARD-JONES JOHN E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society* 25: 668-686, 1929.
- LEWIS, GILBERT N. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society* 38: 762-785, 1916.
- PAULING, LINUS. The Shared-Electron Chemical Bond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 14: 359-362, 1982.
- SHAIK, SASON. The Lewis legacy-the chemical bond: A territory and heartland of chemistry". *Journal of Computational Chemistry* 28: 51-61, 2007.
- SHAIK, SASON; HIBERTY, PHILIPPE. *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory* New York: Wiley, 2008.
- SUTCLIFFE, BRIAN T. The development of the idea of a chemical bond. *International Journal of Quantum Chemistry* 58: 645-655, 1996.
- VEMULAPALLI, G. Theories of the chemical bond and its true nature. *Foundations of Chemistry* 10: 167-176, 2008.
- WEISBERG, MICHAEL. Challenges to the structural conception of chemical bonding. *Philosophy of Science* 75: 932-946, 2006.