

Densidad de carga electrónica de la molécula de etileno  $C_2H_4$

## Un estudio epistemológico de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas y su papel en la definición de estructura molecular

Jesus Alberto Jaimes Arriaga  
Directora: Dra. Olimpia Lombardi

# Objetivo General

Brindar un análisis epistemológico de la TCAEM con el fin de determinar su papel en la definición de estructura molecular.

## Objetivos Específicos

1. Analizar los conceptos fundamentales de la TCAEM y su aplicación en el estudio de sistemas químicos.
2. Analizar la relación entre dichos conceptos y el lenguaje de la química estructural.
3. Analizar si la TCAEM puede ser considerada una teoría o un modelo en el marco de la química estructural.
4. Identificar y analizar que tipo de idealizaciones introduce la TCAEM para el estudio de la estructura molecular.

# Antecedentes

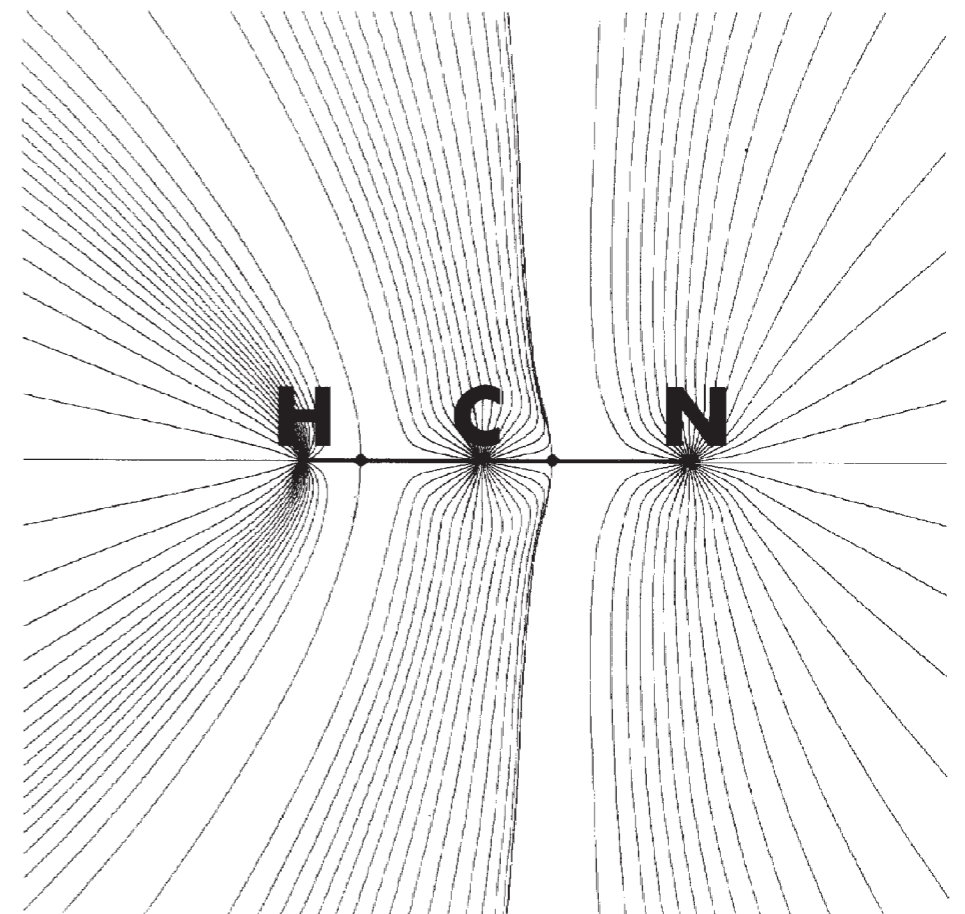
1. Relación entre química y física

2. Reduccionismo

## **3. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas**

4. Modelos en ciencia

5. Modelos en química



# Ecuación de Schrödinger

1926 Schrödinger



Ecuación de Onda

Donde:

$$H \Psi = E \Psi$$

$$H = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

y

Densidad electrónica

$$\rho(r) = N \int d\tau \psi^* \psi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z}$$

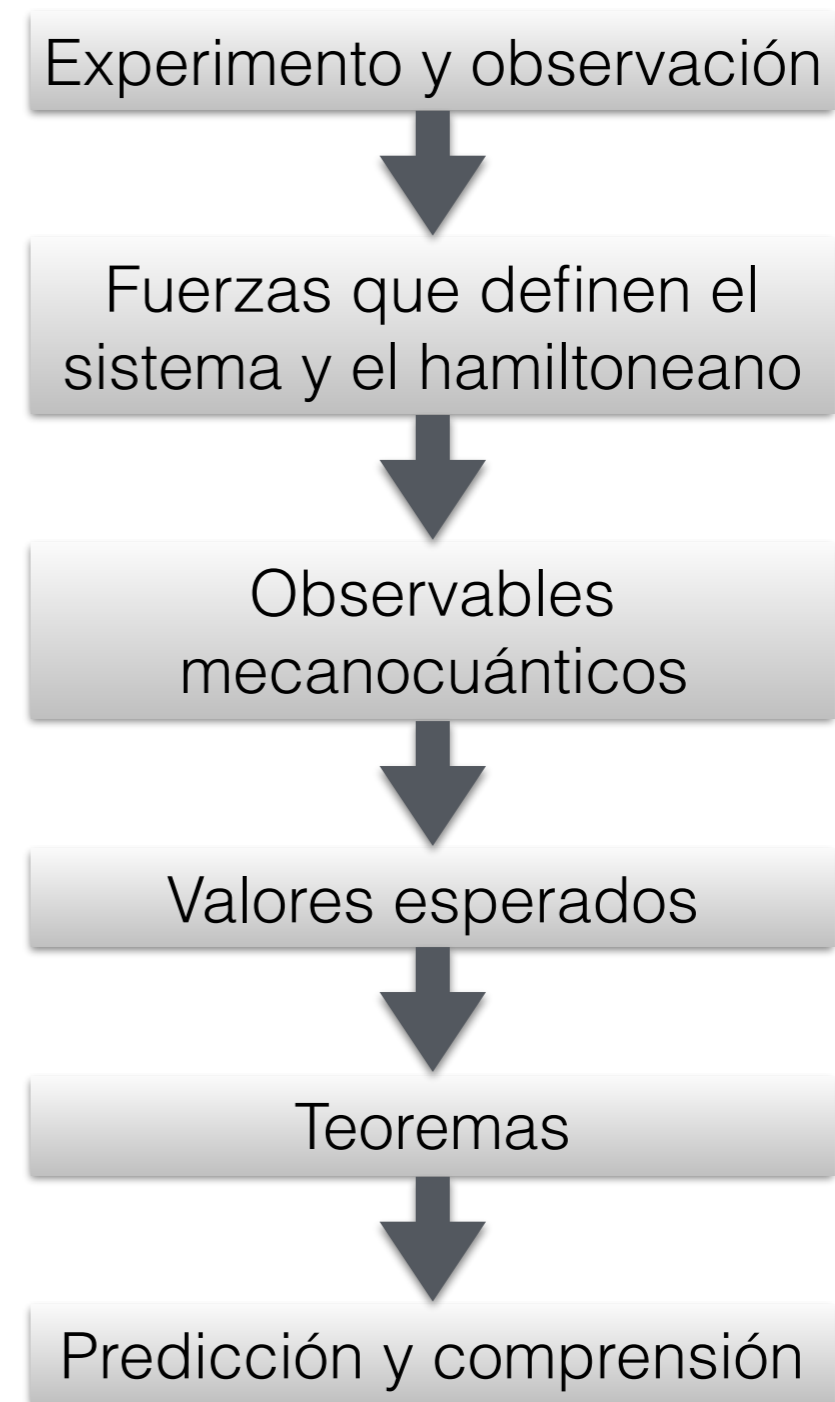
# Observables en Mecánica Cuántica

**Heisenberg**

Teoría  $\longleftrightarrow$  Observación

**Dirac:**

El objetivo de la teoría es entender y predecir las propiedades observables de un átomo.



Bader, R. F. W. (2011). "Worlds Apart in Chemistry: A Personal Tribute to J. C. Slater" *Journal of Physical Chemistry A* **115**: 12667-12676.

Bader, R. F. W. (2011). "On the non-existence of parallel universes in chemistry" *Foundations of Chemistry* **13**: 1137. 5

# El principio de acción cuántica

**Dirac** encuentra una expresión para formular la teoría cuántica mediante el método del lagrangiano.

Función de transformación

$$\langle qt | qT \rangle = \exp \left\{ \left( \frac{i}{\hbar} \right) W \right\}$$

Integral de acción

$$W = \int_t^T L dt$$

**Schwinger**

↓  
Principio de acción cuántica

↓  
Principio de acción estacionaria

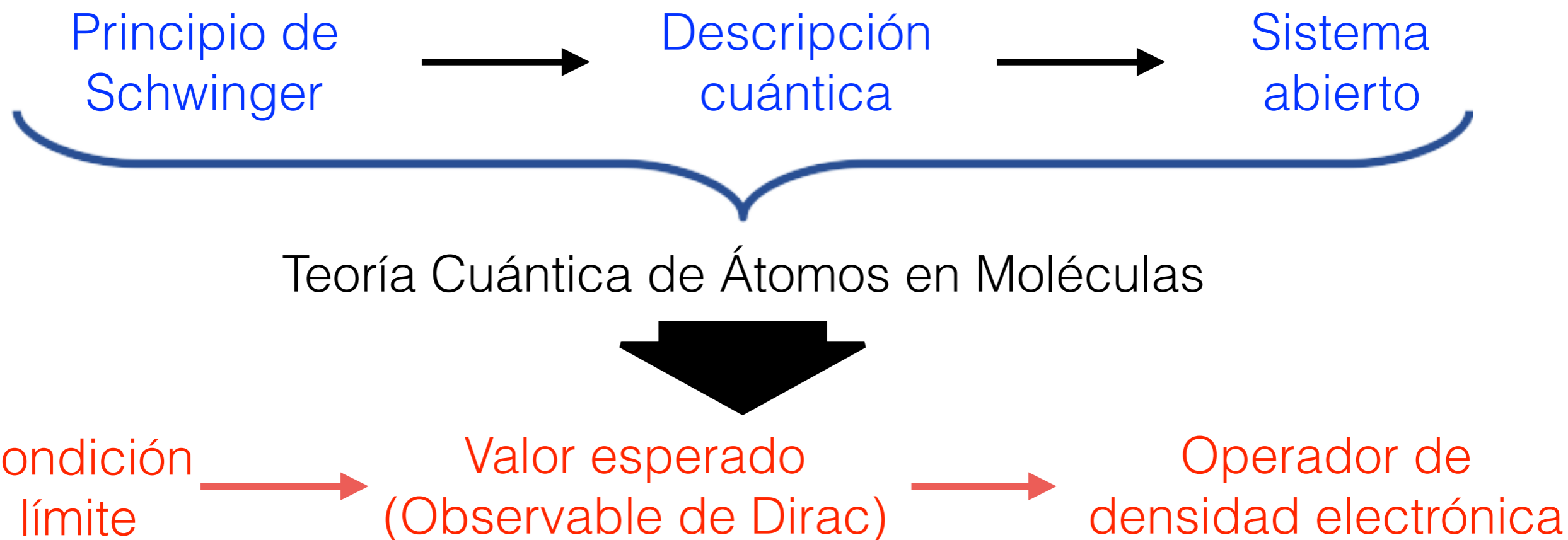
$$\delta W(tT) = F(T) - F(t)$$

Permite la extensión de la mecánica cuántica a un sistema abierto.

Schwinger, J. (1951). "The Theory of Quantized Fields. I" *Physical Review* **82**: 914–927.

Dirac, P. A. M. (1933). "The Lagrangian in Quantum Mechanics" *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **3**: 64-72.

# Un sistema abierto: un átomo en una molécula



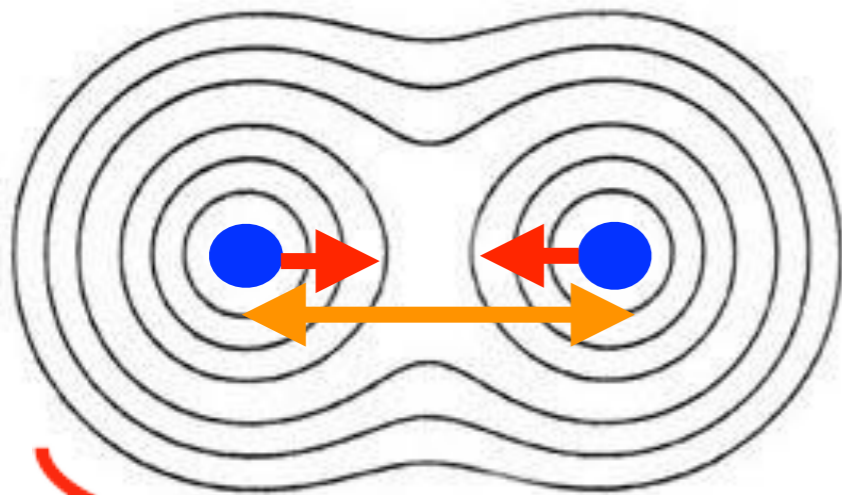
$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad \text{para todos los puntos } \mathbf{r} \text{ sobre la superficie: } S(\Omega; r)$$

$$\rho(r) = \delta(r' - r)$$

# Teoremas de la mecánica cuántica

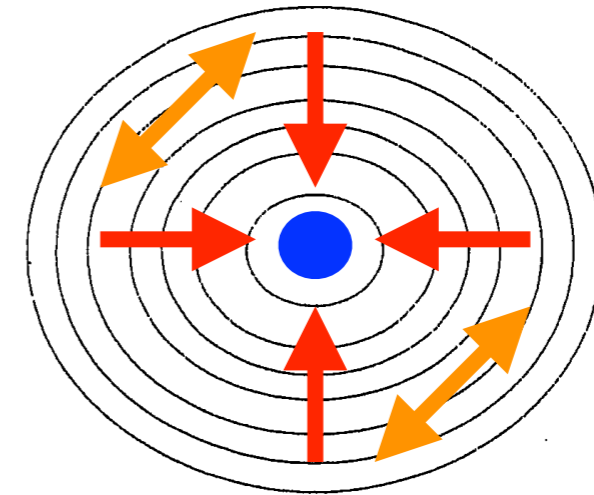
## Fuerza de Feynman

Fuerza que actúa en el núcleo



## Fuerza de Ehrenfest

Fuerza que actúa en un átomo



Atracción

Repulsión

## Teorema del Virial



Relaciona las fuerzas con la energía de la molécula y sus contribuciones cinética y potencial

Feynman, R. P. (1939). "Forces in Molecules" *Physical Review* **56**: 340-343.

Bader, R. F. W. (2010). "Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation?" *Journal of Physical Chemistry A* **114**: 7431-7444.

Slater, J. C. (1933). "The Virial and Molecular Structure" *Journal of Chemical Physics* **1**: 687-691.

# El comienzo de la química cuántica

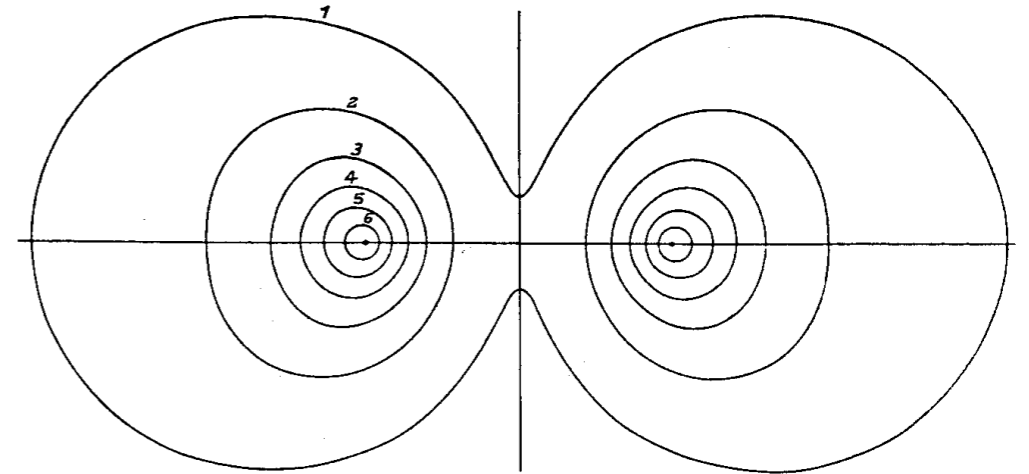
London:

“Con la ayuda de estas figuras, uno puede imaginar cómo en moléculas complicadas los átomos, que forman un enlace, están conectados por un puente de densidad electrónica ( $\psi^*\psi$ ), mientras los átomos restantes permanecen separados”

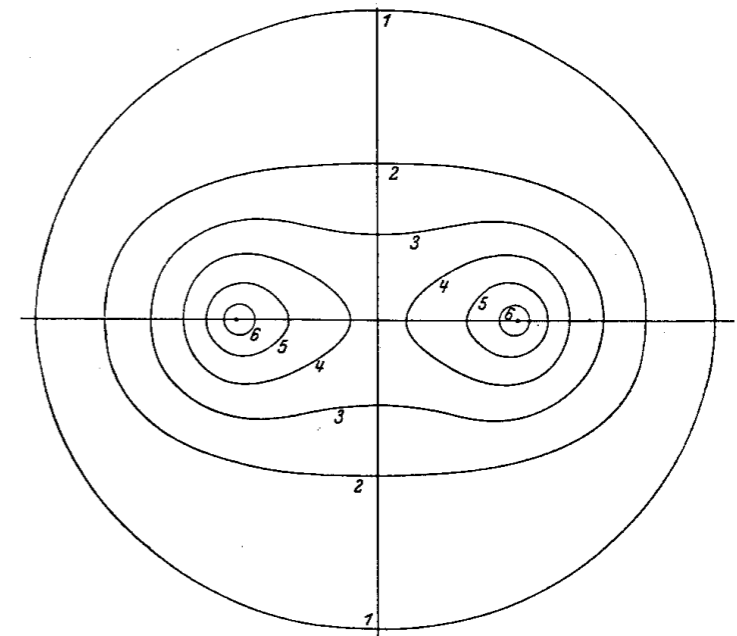
Distribuciones de densidad electrónica para la molécula de H



**Antisimétrica**



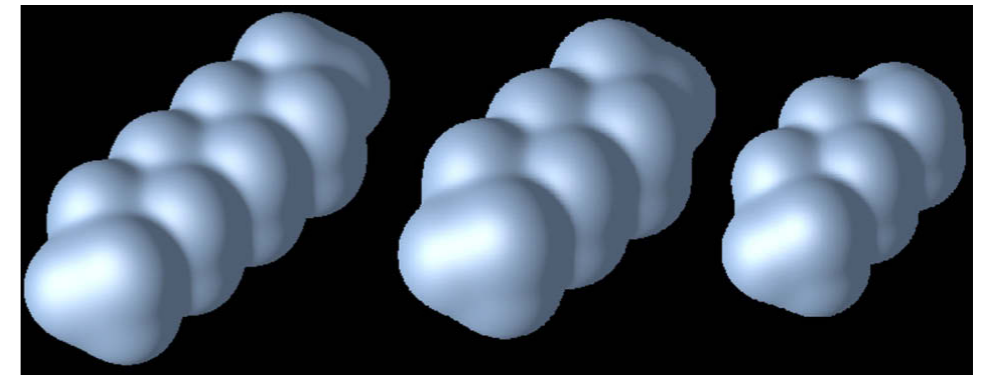
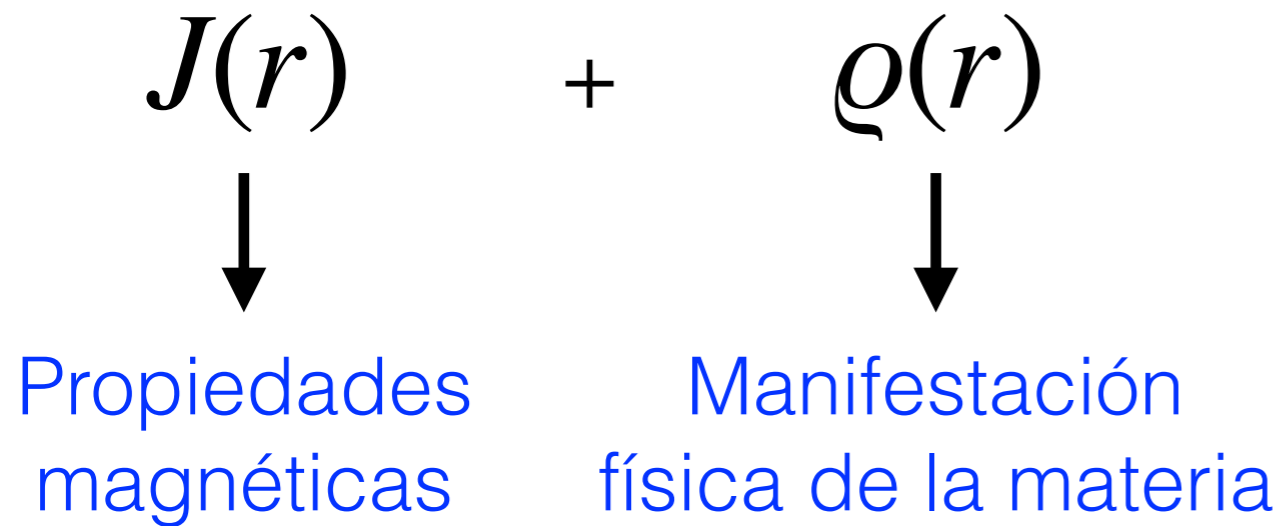
**Simétrica**



Heitler, W. & London, F. (1927). “Interaction between neutral atoms and homopolar binding according to quantum mechanics” *Zeitschrift für Physik* **44**: 455-472.

London, F. (1928). “On the quantum theory of homo-polar valence number” *Zeitschrift für Physik* **46**: 156-174.

# La densidad electrónica



Octano

Hexano

Pentano

## Topología



Átomo, enlace, estructura  
y estabilidad estructural

Teoría de átomos en moléculas



Permite vincular el lenguaje de  
la química con el de la física

# Topología de la densidad electrónica

Fuerza de atracción  
núcleo-electrón



Propiedad  
topológica universal



$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0$$

Topología

$$\rho(r)$$



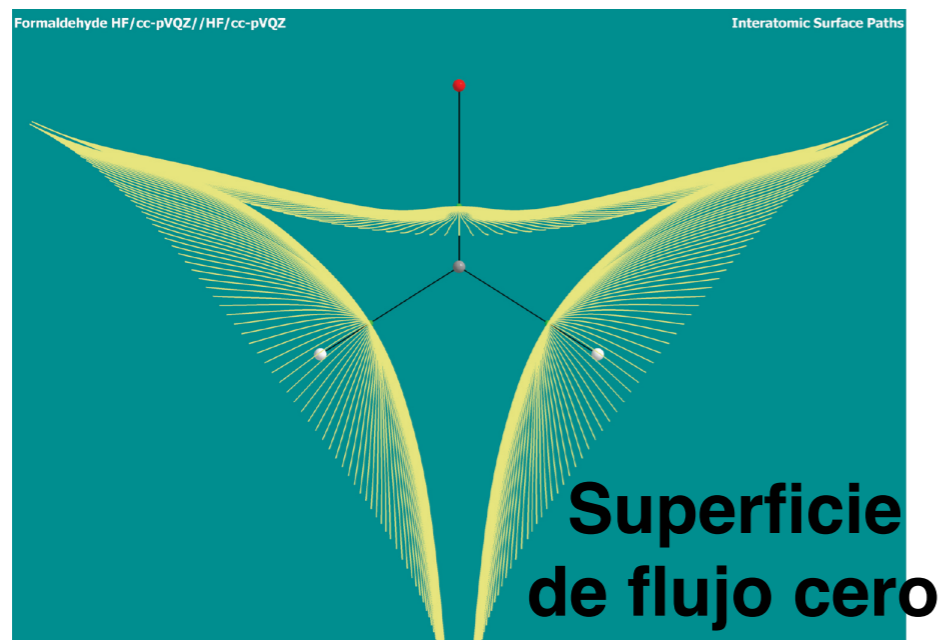
Campo vector gradiente



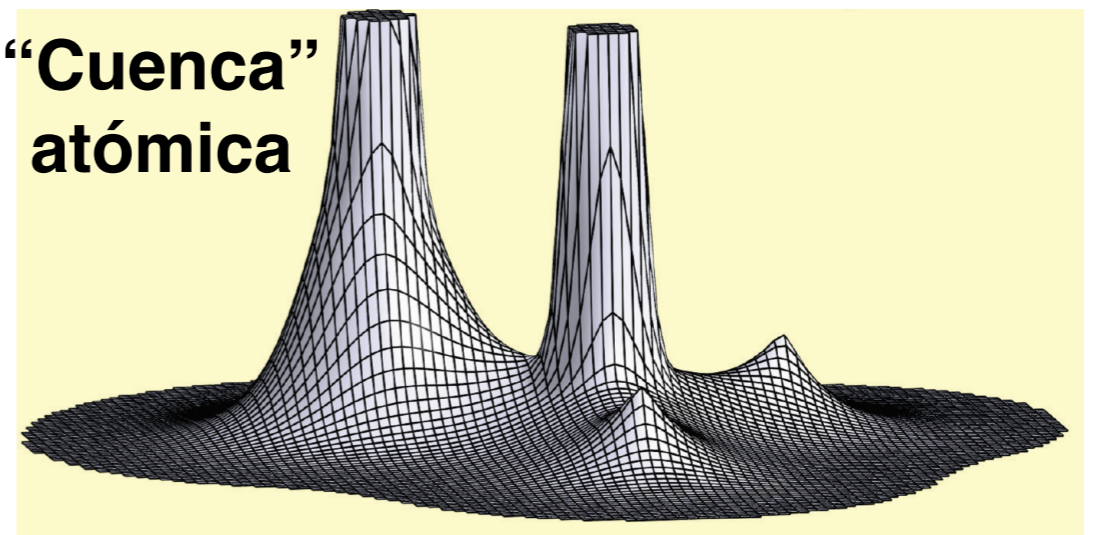
Trayectorias del vector gradiente

$$\nabla \rho(r)$$

Formaldehido



“Cuenca atómica”



# Puntos críticos

Característica topológica  
máximo, mínimo, silla



$$\nabla Q(r) = 0$$

$$(\omega, \sigma)$$

Rango      Signatura

Donde:

$$\nabla Q(r) = i \frac{\partial Q}{\partial x} + j \frac{\partial Q}{\partial y} + k \frac{\partial Q}{\partial z}$$

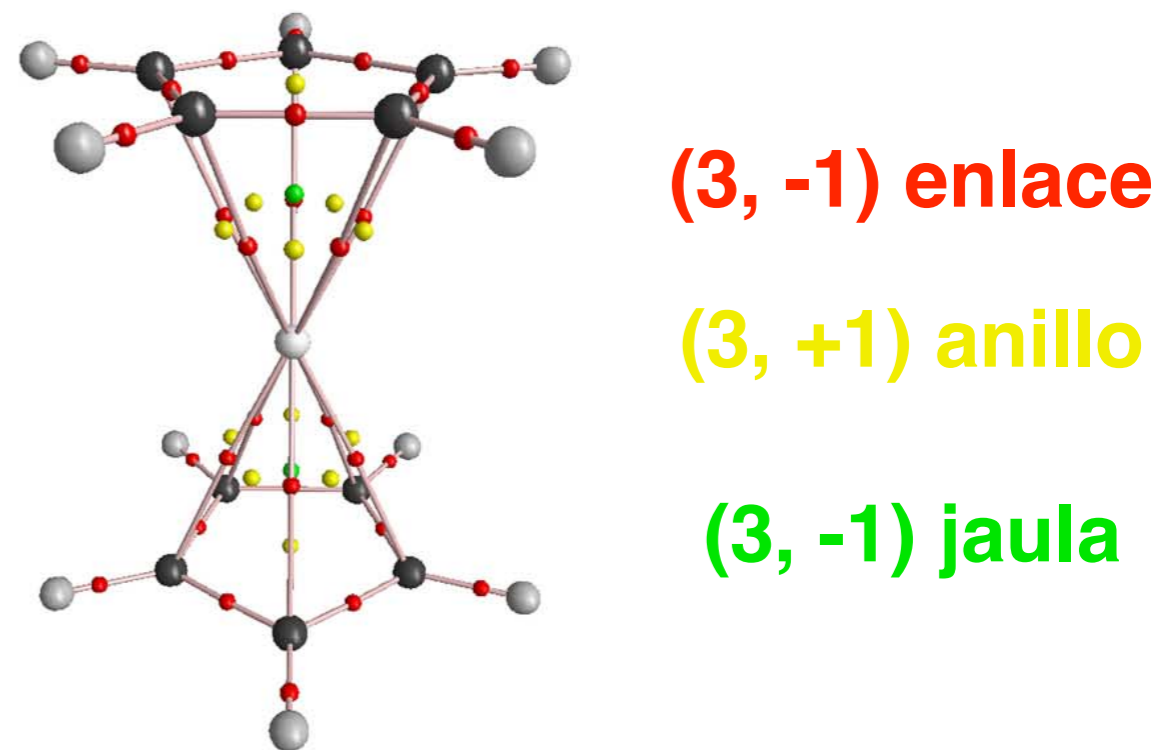
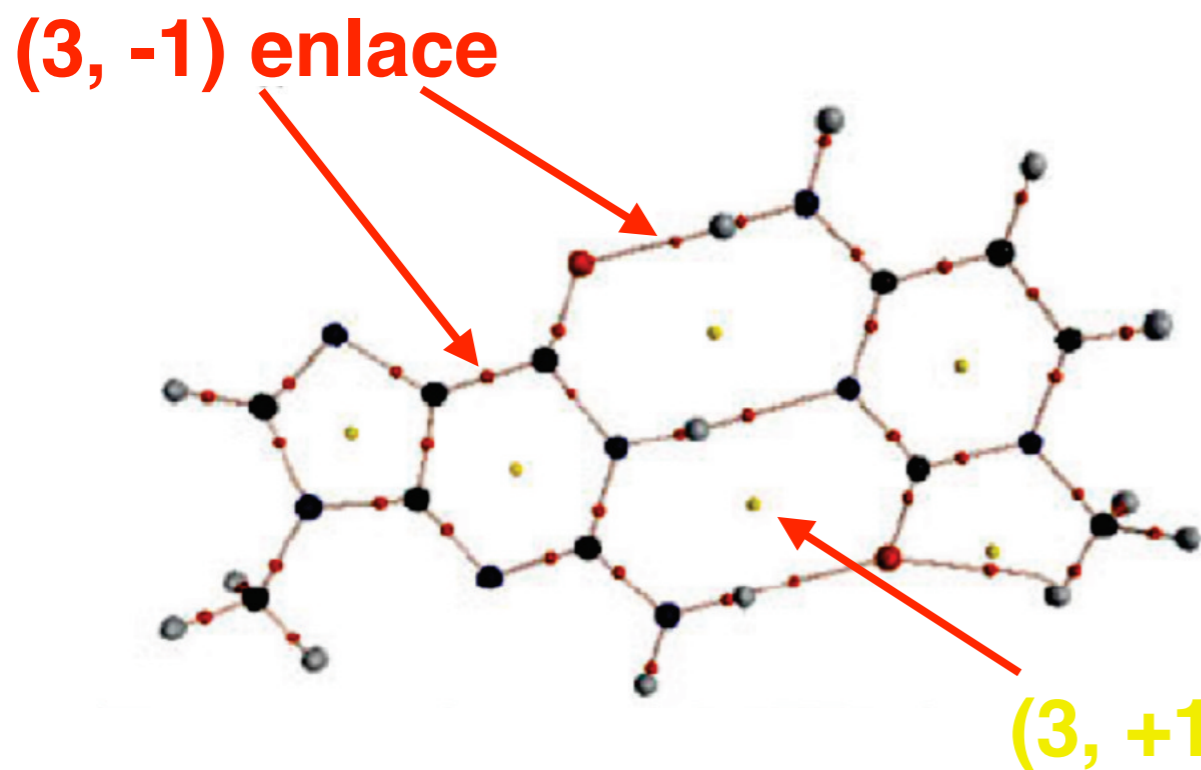
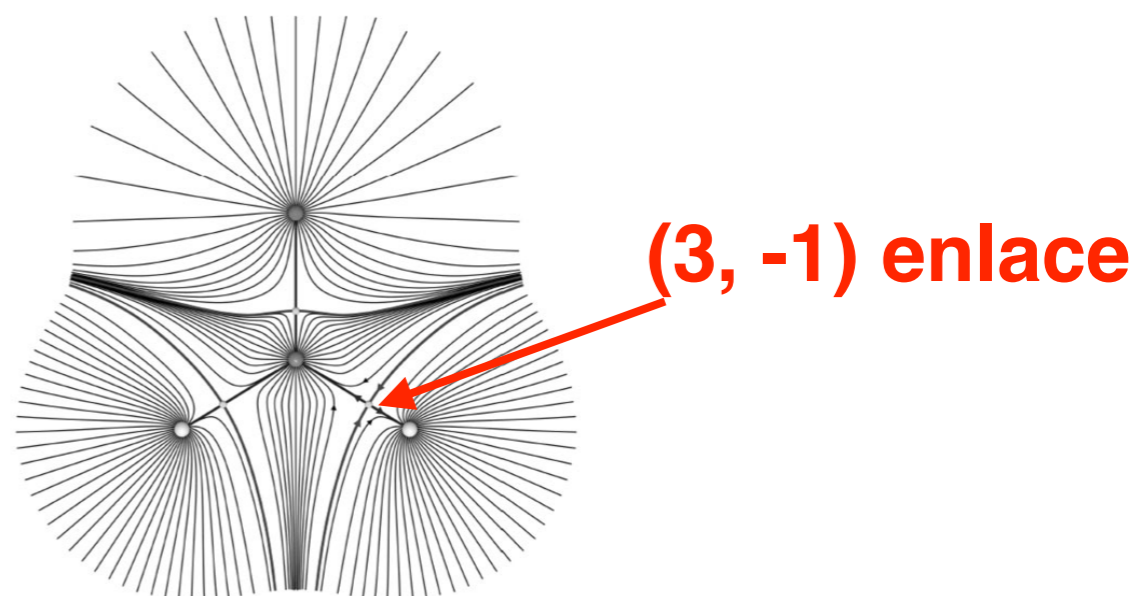
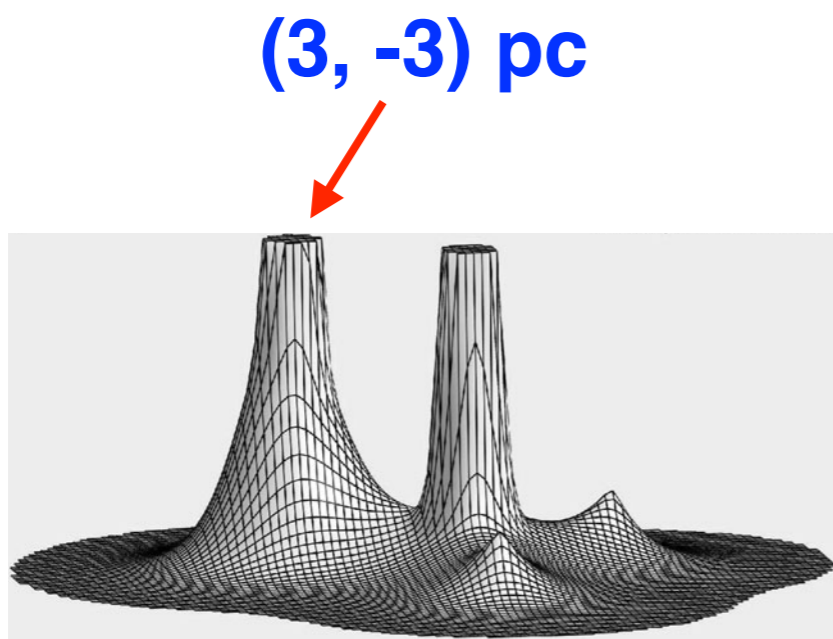
**(3, -3)** Esta asociado a posiciones nucleares.

**(3, -1)** Se encuentra entre dos núcleos enlazados químicamente.

**(3, +1)** Se encuentra en el interior de un anillo de átomos enlazados.

**(3, +3)** Se encuentra en el interior de una “jaula” de átomos enlazados.

# Definición de estructura molecular

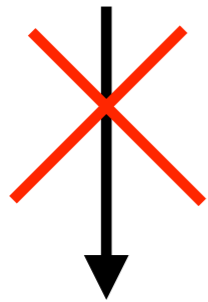


Bader, R. F. W. (2010). "Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation" *Journal Physical Chemistry A* **114**: 7431-7444.

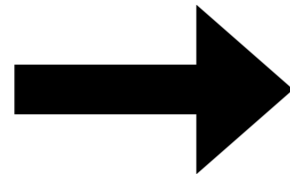
Bader, R. F. W. (2011). "On the non-existence of parallel universes in chemistry" *Foundations of Chemistry* **13**: 1137.

# Enlace químico versus vía de enlace

## Enlace químico



Interacciones entre átomos y moléculas



“Puente de densidad electrónica”

**Vía de enlace**

Indicador de que dos átomos se encuentran enlazados

Operador de vía de enlace  
Observable de Dirac

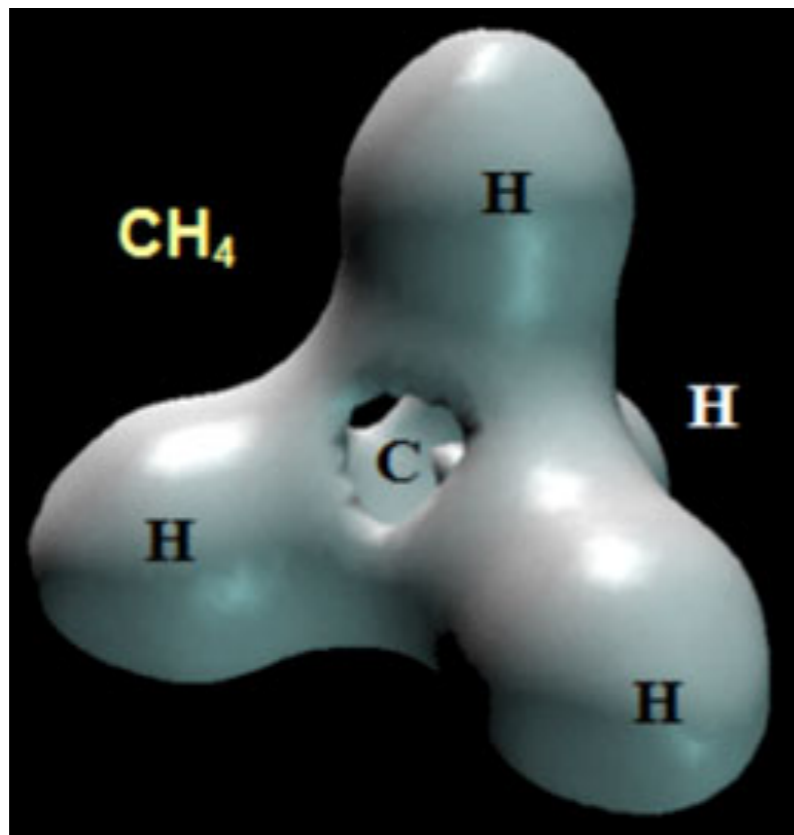
Valor esperado **mensurable**

# El Laplaciano de la densidad electrónica

$$L(r) = -\nabla^2 \rho(r)$$

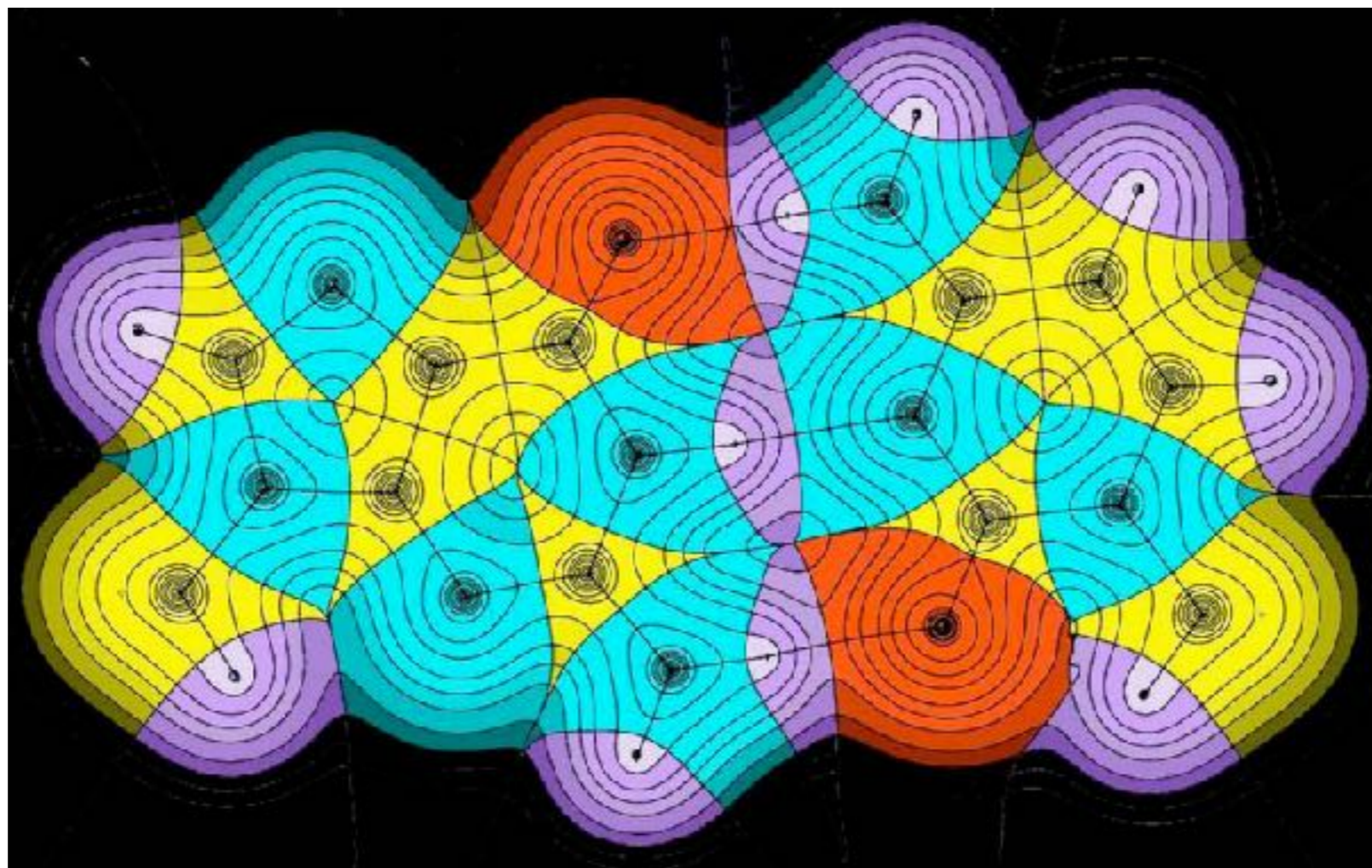
(-) Concentración de carga

(+) Reducción de carga



Teoría ácido-base  
de Lewis

Teoría de Repulsión de  
Pares Electrónicos en la  
Capa de Valencia



Apéndice

# Ley aditiva de composición

Schwinger:

El operador de la integral de acción debe satisfacer la ley aditiva de composición.



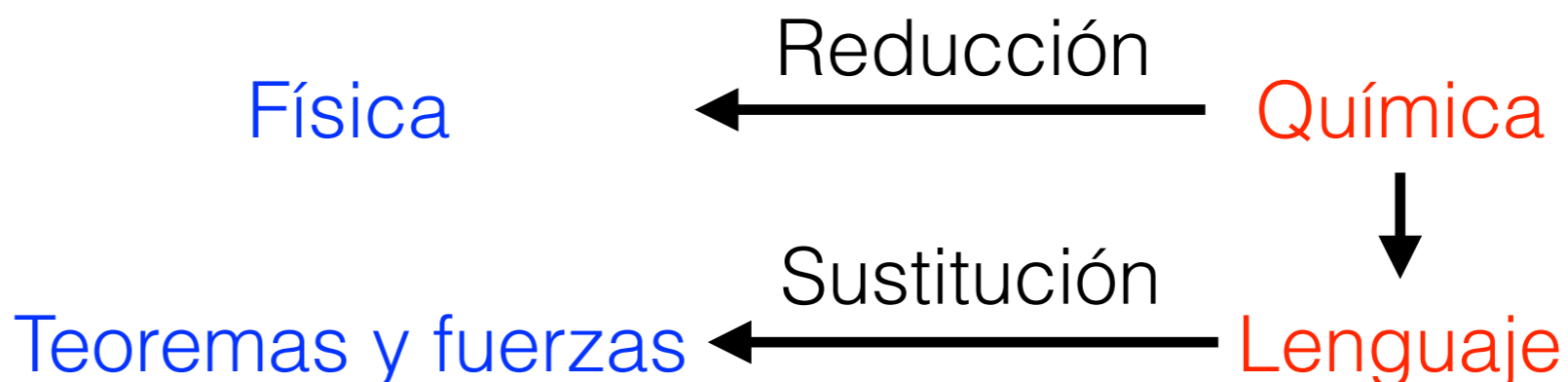
Asegura que el operador de la integral de acción pueda expresarse como una suma sobre los operadores para todos los sistemas abiertos (átomos) en una molécula.

$$\delta \dot{W}_{13} = \delta \dot{W}_{12} + \delta \dot{W}_{13}$$

$$\dot{W}_{12} = \sum_{\Omega} \delta \dot{W}[\Omega]_{12}$$

# Reduciendo la química a la física

Richard Bader  
**TCAEM**



## Algunas posturas críticas

Hetema:

TCAEM es ciertamente sensible a la química y por ello juega un importante rol en el desarrollo de teorías químicas.

Ahlstrom:

El enfoque monista de la TCAEM rechaza una visión pluralista de la química, cuyo principal valor reside en la capacidad para realizar predicciones.

Bader, R. F. W. (2009). "Bond Paths Are Not Chemical Bonds" *Journal Physical Chemistry A* **113**: 10391-10396.

Bader, R. F. W. (2011). "On the non-existence of parallel universes in chemistry" *Foundations of Chemistry* **13**: 1137.

Hetema, H. (2013) "Austere quantum mechanics as a reductive basis for chemistry" *Foundations of Chemistry* **15**: 311-326.

Ahlstrom, T. (2016) "The function of the concept of the atom in the molecule" *International Society Philosophy of Chemistry, 20th Annual Symposium*