

MEREOLOGÍA EN QUÍMICA CUÁNTICA: ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

Jesus Alberto Jaimes Arriaga, Sebastian Fortin

Reunión del Grupo de Filosofía de las Ciencias de la UBA
Junio 6, 2018



ESQUEMA DE LA PRESENTACIÓN

1. Mereología y Química

2. La mereología de la Química

A. Mereologías del discurso químico

B. La teoría del orbital molecular (OM)

C. Más lecciones mereológicas de la química cuántica

D. El concepto de “affordance”

3. El átomo cuántico

A. La densidad electrónica

B. Partición del espacio molecular

C. Teorema del virial

D. Definición cuántica de átomo en molécula

E. Aditividad y transferibilidad

F. Átomos moleculares

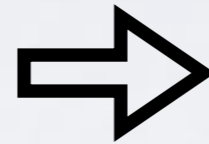
G. Relaciones entre átomos cuánticos

4. Perspectivas filosóficas

I. MEREOLÓGÍA Y QUÍMICA

Mereología

Relación entre las partes y el todo



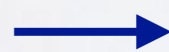
Teoría Química



Filosofía de la química

Breve cronología

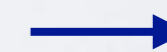
Grecia antigua
Idea metafísica del
átomo



s. XVII
Boyle
Filosofía corpuscular



s. XIX
Atomismo de
Dalton



Bader
Átomo
cuántico

2.LA MEREOLÓGÍA DE LA QUÍMICA

A. MEREOLÓGÍAS DEL DISCURSO QUÍMICO

Elemento

Sentido-M
Materia estifo

Sentido-Z
Número atómico

Mereología Clásica

Principio de
composición única

Principio de
transitividad

Mereología de conjuntos

Transitividad

Composición
irrestricada

Unicidad de
composición

Mereología de
sustancias continuas

- Condición distributiva
- Condición cumulativa

Argumento de Earley
Iones → polifuncionales

Modelos mereológicos de Mulliken

Teoría del OM → Mereología más radical



No hay átomos
en las moléculas

Mereología de
“affordances”

B. TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

No hay átomos en las moléculas



Visión holista de la molécula



Principio de construcción molecular



Órbital molecular



Electrón en un campo de dos o más núcleos y el resto de electrones

Método de fragmentos



Experimento

Arbitrario

CLOA

Localizados
Diamante

Deslocalizados
Metales

Totalidad molecular

¿?

Partes atómicas

Teoría/MC

Átomo

Mulliken
OM

Experimento/
espectroscopía

Mereología arbitraria

Propiedades químicas y observables cuánticos

C. MÁS LECCIONES MEREOLÓGICAS DE LA QUÍMICA CUÁNTICA

Mereología molecular

AIM
Átomos en moléculas

Enfoque Daltoniano

Teoría de EV Pauling

Bader

VS

No hay átomos

Teoría del OM Mulliken

Popelier
Átomos moleculares

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

1. Totalidad (geometría)
2. Partes (funcional, conjunto de bases)
3. Ambiente (método variacional)

Metodológica

Cómo estudiar la ciencia filosóficamente

Niveles de organización

Niveles codependientes

Mereología
Relacionalidad, codependencia y constitución mutua

Mereológica

“affordances”

D. EL CONCEPTO DE “AFFORDANCE”

Gibson

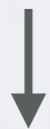
“Nosotros podemos discernir perceptualmente para qué puede ser usado algo”

“Un “affordance” es relativo al contexto, en particular a la interacción específica entre algunos seres humanos y el mundo material”

Química.

“Disposición o capacidad adscrita a cierto ser material para producir un efecto observable cuando actúa de cierta manera. Puede ser una propiedad observable o una entidad.

Falacias Mereológicas



Falacia del falso atributo

Falacia producto-proceso

Affordances constituyentes

Electrones ~~→~~ Átomos

Átomos → Moléculas

Individualidad

Bohr **Órbita**

Modelo icónico

Mulliken **Orbital**

Modelo matemático

3. EL ÁTOMO CUÁNTICO

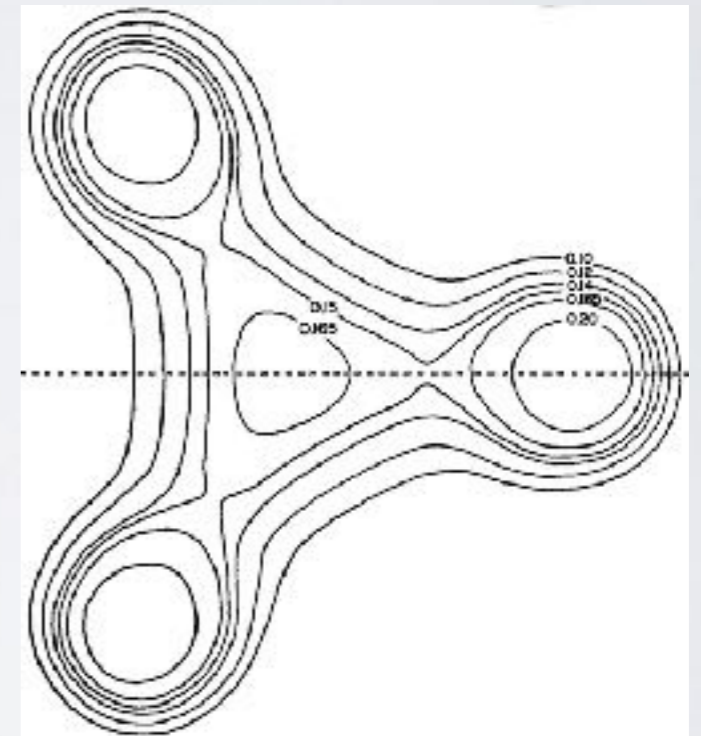
A. LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

“La manera en la cual la densidad electrónica está dispuesta en una molécula no ha recibido la atención que su importancia parece merecer.”

“...muchas de las propiedades observables de una molécula son determinadas, en total o en parte, por la simple distribución tridimensional de la densidad electrónica.” (Bader & Jones 1963: 2791)

“El hecho de que la función de densidad de un electrón predice la distribución de la carga electrónica en el espacio real permite una imagen física directa e interpretación.” (Bader *et. al.* 1967: 3341)

“La densidad de carga y la densidad de corriente,..., son propiedades observables de un sistema molecular. Debido a la relación directa de estas cantidades con el experimento, sería deseable emplearlas en la descripción de un sistema.” (Bader 1972: 3320)

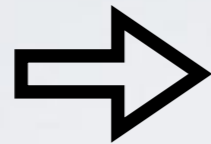


Mapa de contorno de la densidad electrónica para la molécula de amoníaco

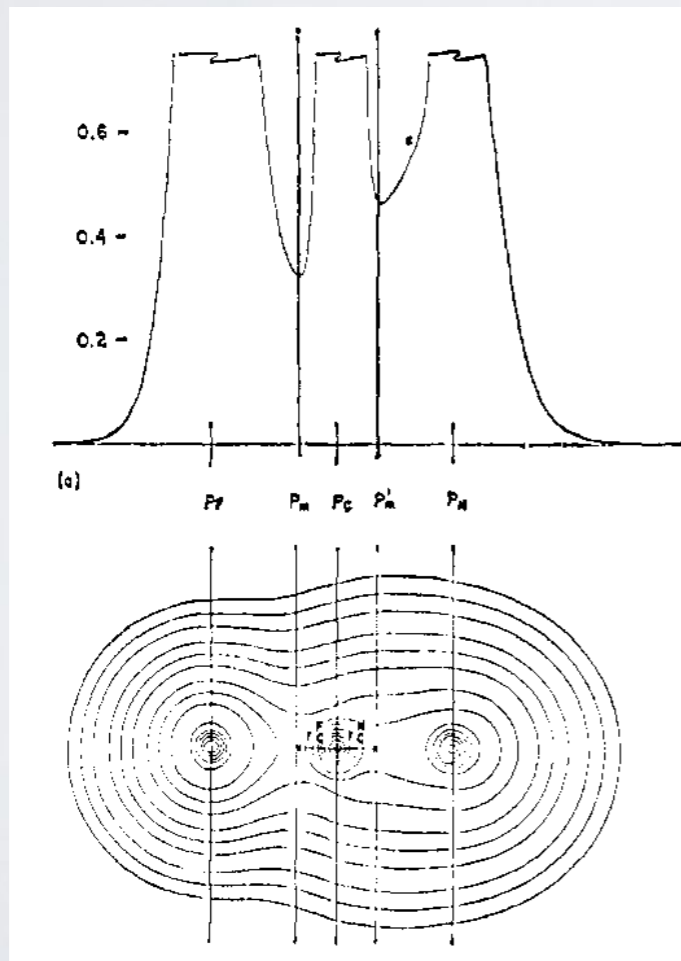
B. PARTICIÓN DEL ESPACIO MOLECULAR

$$\rho(r)$$

- Tránsferencia y redistribución
- Localización o deslocalización



1. Relación directa con las propiedades *medibles* (*calculables*) de la densidad electrónica.
2. Aplicabilidad a cualquier molécula en cualquier estado.
3. Independencia de la forma analítica de la función de onda y del método empleado para su obtención.



Mínimos de la densidad electrónica

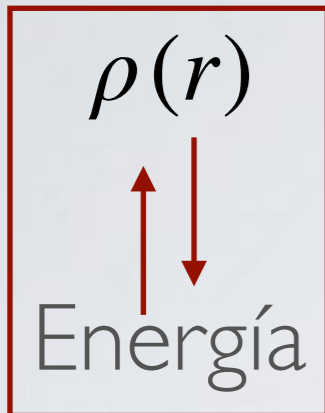


Sensible a la medida en que se transfiere la carga y al grado en el que se localiza en las regiones de los núcleos individuales



Partición “natural” de la distribución de carga total

C. TEOREMA DEL VIRIAL



¿Cuál es la relación entre la densidad de carga y la energía de un sistema?

“...existencia de una relación funcional entre la densidad de carga y el virial total...”

“...es posible particionar la distribución de carga de un sistema total de tal forma que la energía cinética y potencial de los fragmentos resultantes obedecen el teorema del virial.”

“...predecir las propiedades de moléculas grandes a partir de fragmentos mucho más pequeños...”

(Bader 1972: 3320, 3328)

Hohenberg y Kohn 1964

$$E_v[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

Energía es un funcional de la densidad

Teorema del virial

$$-2T(\Omega) = v(\Omega) + L(\Omega)$$

$$K(\Omega) - G(\Omega) = L(\Omega)$$

$$L(\Omega) = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \oint dS(\Omega) \nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r})$$

Superficie de flujo cero $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \longrightarrow L(\Omega) = 0$

$$-2T(\Omega) = v(\Omega)$$

D. DEFINICIÓN CUÁNTICA DE ÁTOMO EN MOLÉCULA

Descripción y definición
mecano cuántica



Subespacios limitados por

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$$

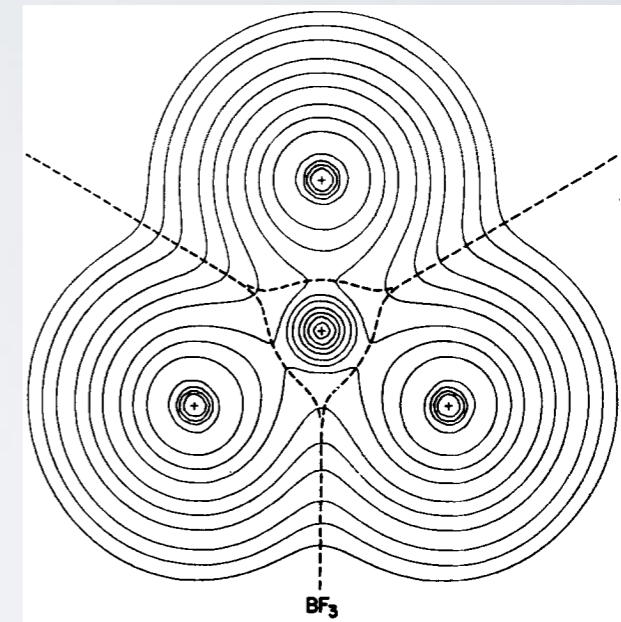


Diagrama de contorno de la distribución de carga electrónica para el BF_3 . Las líneas punteadas representan las superficies de flujo cero.

Principio variacional y el principio
de acción cuántica de Schwinger

“Lo que quizá es remarcable, es que los subespacios definidos por la superficie de flujo cero son inmediatamente identificables como “átomos” en una molécula,...” (Srebrenik et. al. 1978: 3667)

“Uno puede imaginar que, con el advenimiento de la mecánica cuántica y su aplicación a la química, la *teoría atómica de Dalton* habría sido reforzada. Esto no ha ocurrido. ... El entendimiento incrementado que resultaría del descubrimiento de una base teórica firme para la teoría de Dalton no ha sido obtenido debido a la carencia de *una definición cuántica de un átomo en una molécula.*”

(Bader 1994: 131-132)

E. ADITIVIDAD Y TRANSFERABILIDAD

“Una característica sorprendente de las poblaciones [electrónicas] definidas de esta forma es la medida en la que permanecen sin cambios cuando un fragmento de un sistema molecular es colocado en un ambiente enlazante diferente.”

“Hemos propuesto que la aditividad de propiedades, incluyendo la energía total, es un resultado directo de la distribución de carga de un fragmento siendo transferible entre diferentes sistemas con solo alteraciones menores”

(Bader y Beddall 1972: 3322-3323)

“La identificación $E(\Omega)=-T(\Omega)$ satisface de un solo plumazo los dos requerimientos esenciales de los átomos de la “química conceptual” —*la aditividad y transferibilidad de propiedades.*” (Bader 2005: 831)

“Si un sistema molecular es particionado en fragmentos por superficies [de flujo cero en el gradiente de la densidad electrónica], entonces la química del sistema total es reflejada fielmente en las propiedades de los fragmentos individuales—como en química descriptiva donde uno predice, cataloga e interpreta las propiedades del sistema total en términos de las propiedades de sus constituyentes atómicos o grupos funcionales y las interacciones entre ellos.” (Srebrenik *et. al.* 1978: 3668)

F. ÁTOMOS MOLECULARES

“Enlaces y propiedades de enlace nunca son, por supuesto, completamente transferibles y no siempre aproximadamente transferibles.” (Bader *et. al.* 1971: 3106)

“Cada tipo de núcleo aparece dentro de miles de átomos moleculares posibles. De hecho, hay millones de átomos (moleculares) de carbono porque cada átomo es cortado de un ambiente químico molecular particular del cual hay tantos como moléculas hay. Por así decirlo, cada átomo molecular está dotado con propiedades que hereda de la molécula de la cual forma parte. En otras palabras, el átomo refleja las características de su ambiente químico particular.” (Popelier 2000: 35)

“Hay literalmente muchos millones de átomos moleculares porque hay millones de moléculas todas las cuales dan lugar a un conjunto de átomos constituyentes.”

“¿Es posible, entonces, encontrar exactamente el mismo átomo más de una vez viniendo de diferentes moléculas?”

“Este fenómeno sería equivalente a transferibilidad perfecta, lo cual ha sido probado ser un límite inalcanzable. ... Por tanto es imposible transferir perfectamente un átomo de una molécula a otra diferente”

(Popelier 2000: 49)

G. RELACIONES ENTRE ÁTOMOS CUÁNTICOS

Topología de la densidad electrónica

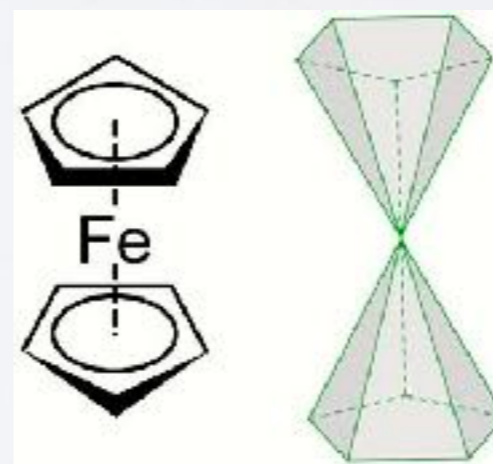
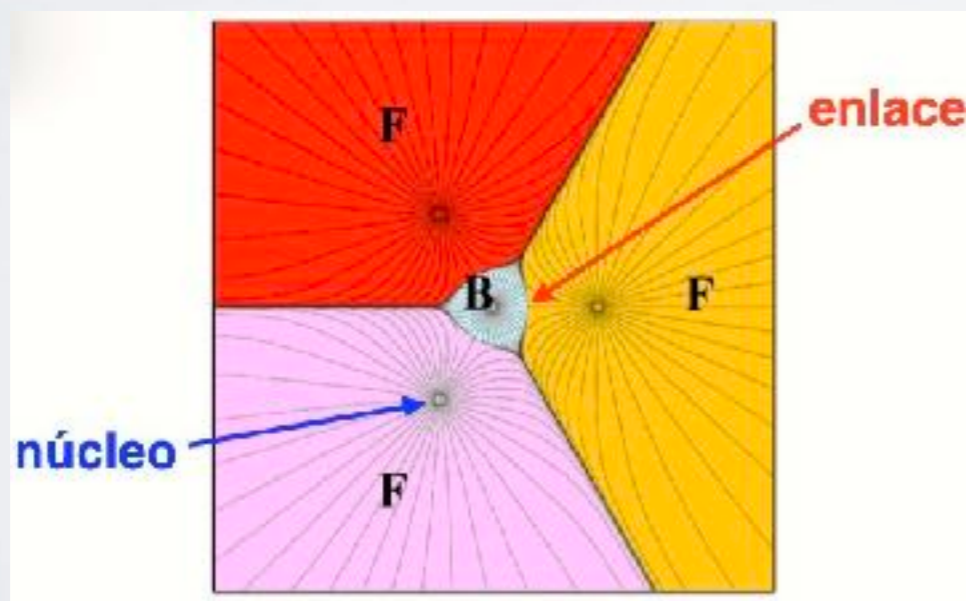
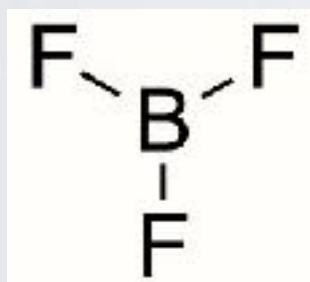
Puntos críticos



- Posición nuclear
- Vía de enlace
- Anillo
- Jaula



Estructura molecular



PERSPECTIVAS FILOSÓFICAS

- Definición de las partes en base a una propiedad medible, la densidad electrónica.
- La topología de la densidad electrónica podría superar el concepto de affordance aplicado a la mereología de la química cuántica.
- Los affordances de átomos serían constituyentes de la molécula y así se salva la 2º falacia mereológica.
- Propiedades químicas y observables cuánticos = nuevo enfoque mereológico de los sistemas químicos (Llored 2010)
- Las partes atómicas de la totalidad molecular se encuentran inter relacionadas a través de vías de enlace.
- Topología podría ser base de una mereología relacional.
- Respecto al isomerismo estructural sería necesario además considerar la geometría.
- En los isómeros ópticos habría transferencia perfecta.