

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS  
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

---

**DISCURSO INAUGURAL**

**DEL AÑO ACADÉMICO 2016-2017**

**LEÍDO EN LA SESIÓN CELEBRADA EL DÍA 26 DE OCTUBRE DE 2016  
POR EL ACADÉMICO NUMERARIO**

**EXCMO. SR. D. JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO**

**SOBRE EL TEMA**

**EL PRINCIPIO DE ESTRUCTURA  
DE LA MATERIA ORDINARIA  
Y PARADOJAS EN QUÍMICA**



**MADRID  
DOMICILIO DE LA ACADEMIA  
VALVERDE, 22 - TELÉFONO 917 014 230**

**[www.rac.es](http://www.rac.es)**

**2016**

ISSN: 1138-4093

Depósito legal: M-23107-2017

ISBN: 978-84-87125-62-1

La publicación impresa de este discurso inaugural ha sido posible gracias a:

Fundación **BBVA**

# ÍNDICE

1. Introducción. Estimados colegas, distinguido público .....	11
2. Significado de la aproximación de Born-Oppenheimer .....	13
3. Paradojas en Química ante el Principio de estructura .....	17
<b>Apartado A: Geometrías Moleculares</b> .....	18
Paradoja 1. Moléculas fluxionales, Invarianza permutacional y paradoja de Gibbs de indiscernibilidad .....	18
Paradoja 2. Quiralidad y paradoja de Hund de estados propios moleculares .	20
<b>Apartado B: Deslocalización de los electrones en las moléculas</b> .....	23
Paradoja 3. Realidad de los orbitales moleculares, principio de realidad eleático y reconstrucción experimental de orbitales.....	23
Paradoja 4. Paradojas del enlace químico. A) Naturaleza del enlace covalente simple y entrada en órbita. B) Par electrónico y su localización en enlaces covalentes.....	26
<b>Apartado C: Movimientos coherentes de átomos y electrones</b> .....	31
Paradoja 5. Paradoja tipo Feynman de la interferencia cuántica entre mecanismos clásicos de colisión reactiva .....	31
Paradoja 6. Reacciones pericíclicas y paradoja de la supresión de la densidad electrónica en la aproximación BO .....	33
<b>Apartado D: Fotones en Química y Biología</b> .....	36
Paradoja 7. Procesos no adiabáticos en Dinámica y Espectroscopía, y paradoja de la aparición de la fase de Berry en la función electrónica.....	37
Paradoja 8. Dinámica molecular en attosegundos y paradoja de una Química sin superficies de potencial en una era post-BO .....	39
4. Digresión sobre el espín en Química.....	43
5. Resumen y valoración.....	45
6. Referencias .....	49



*Nosotros (...) hemos soñado el mundo. Lo hemos soñado resistente, misterioso, visible, ubicuo en el espacio y firme en el tiempo, pero hemos consentido en su arquitectura tenues y eternos intersticios de sinrazón, para saber que es falso.*

Jorge Luis Borges (1932)

*Sólo la teoría decide sobre lo que puede observarse.*

Einstein discutiendo con Heisenberg en Berlín, primavera de 1926

*Por convención, el color; por convención, lo dulce; por convención, lo amargo; en realidad, átomos y vacío; (Hablan los sentidos) Mente infeliz! Tú que obtienes de nosotros tus convencimientos, tratas de acabar con nosotros? Nuestra caída sería tu ruina!*

Fragmento presocrático nº 125, atribuido a Demócrito de Abdera (460-370 a C.)

*Quiero razonamientos que den a la primera en el corazón de la duda.*

M. Montaigne, Ensayos II,10 (1580)

## 1. INTRODUCCIÓN. ESTIMADOS COLEGAS, DISTINGUIDO PÚBLICO:

Según el legado de nuestros mayores, la Química (1), con su faceta fundamental de *síntesis* de nuevas moléculas, crea su propio objeto de estudio (M. Berthelot, 1860) y, dado que no hay saturación de productos en la Naturaleza, es una rival de ésta usando idénticas leyes físicas. En su otra faceta de *análisis*, la Química conlleva cierto *pitagorismo* (“los números enteros son la esencia de las cosas”), que aparece en la discretización de la materia en átomos, en el Sistema Periódico de los elementos, en los índices de las fórmulas químicas, en los números de la simetría molecular y de la espectroscopía, en los grupos puntuales moleculares, etc., manifestación de una matemática con condiciones de contorno y valores propios (Sturm-Liouville, Fourier) más que de una matemática del continuo. La reciente *molecularización* de todas las ciencias experimentales desde la Física (Nanociencia) a la Biología (Biología molecular) al ser accesible experimentalmente el mundo nanoscópico, y no sólo el microscópico, es un aspecto destacado de la investigación y tecnología actuales. Nos movemos entre dos afirmaciones: Por una parte, la Química es fundamentalmente Síntesis (millones de compuestos carbogénicos y nuevos materiales plásticos y cerámicos), siendo la Catálisis y la Ingeniería Química aspectos esenciales, y, por otra, la Química no tiene teorías excelsas como la Física (Electromagnetismo, Mecánica Cuántica, etc.), aunque naturalmente desarrolla teorías sofisticadas (ver p.e. la DFT conceptual) y aún conserva cierta tendencia al empirismo de olores, colores y sabores, lo que ayuda a la percepción gestáltica de la realidad. En efecto, de las siete magnitudes con que describimos el mundo material (longitud, masa, tiempo, etc.) la Química sólo aporta una, la cantidad de materia, cuya unidad es el *mol*, que nos equilibra los balances materiales de los procesos reactivos (Estequiometría), sirve además para conectar el mundo microscópico con el macroscópico, dado el enorme valor de la constante de Avogadro y, finalmente nos da, a través de la constante de Faraday, la magnitud de la verdadera unidad universal de energía, el electrónvoltio, que equivale a casi 100 kilojulios/mol ( $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJulios/mol}$ ).

La materia ordinaria (sólido, líquido, gas) está compuesta por átomos (Feynman: “Todo está hecho de átomos”) y por tanto, dejando aparte la estructura general del espacio-tiempo-materia (H. Weyl, 1918), en Química sólo interesan normalmente tres tipos de partículas: *centros atómicos* (núcleos más electrones de capas internas); *electrones de valencia*, y *fonones de distintas energías*, que median las interacciones entre esos otros tipos. Además, estos balances energéticos están en el estrecho intervalo de unos pocos electronvoltios, que delimitan, por otra parte, las posibilidades de vida en el Universo. La materia ordinaria está descrita hoy día por una teoría de muchos cuerpos y aparece dividida en Química Molecular y Estado Sólido. Obviando las diferencias (el sólido es algo más que una molécula grande porque implica grupos de simetría espaciales, niveles de Fermi, bandas electrónicas, etc.), ambas comparten algo fundamental: 1) Los electrones se mueven a velocidades varios órdenes de magnitud mayores que los centros atómicos y, por tanto, están normalmente relajados a su nivel fundamental y 2) los electrones de valencia explican básicamente las propiedades de la materia ordinaria (estructura, reactividad, etc.). La Química moderna trata más de la estructura molecular de la materia que de su composición elemental. Dentro de los rangos de energía de que hablamos, los cambios químicos al ser cualitativos y no de grado, son más bruscos y llamativos que los cambios físicos.

La palabra *estructura* viene del griego a través del latín, que nos proporciona la raíz “str”, que aparece en innumerables vocablos: construcción, instrucción, estéreo, estrofa, estrato, diastrofismo, maestro, ministro, etc. y viene a significar la disposición dinámica conectiva entre las partes de un todo, constituyendo un aspecto del marco conceptual “estructura-comportamiento (dinámica)-función” que se emplea en muchas disciplinas. En Matemáticas, las estructuras fundamentales, con base en el concepto de grupo (E. Galois, A. Abel), aparecen fundamentalmente en la Topología. En Física hemos señalado la estructura general de H. Weil, mientras que, en Física y Química de la materia ordinaria, la estructura explica la composición de las entidades materiales que definen nuestro universo material (átomos, moléculas, líquidos, cristales). En Geología está muy explícita en estratigrafía, diastrofismo, etc., mientras que en Biología, recibiendo todo el aporte de la Química de macromoléculas, llega hasta el código genético, la Epigenética y la Morfogénesis celular, mutando a conceptos nuevos como la información estructural y la estructura informacional (A. García Bellido).

El principio vertebrador de la Química, a lo largo de su historia, ha sido y es *el Principio de estructura* (Kekulé, Pasteur, van’t Hoff, etc.), diferenciado de los Principios micro y macroscópico de la Física, y centrado más en las conexiones entre átomos que en su naturaleza última física. Así, la *molécula* es una organización estable de átomos ligados en el espacio real por enlaces (F. Frankland, A. Couper, F. Kekulé, A. Butlerov) y, por otra parte, *la reacción química y la catálisis* implican nuevas conectividades de centros atómicos y electrones de valencia. Esta visión estructural no es estática sino dinámica, dado que los electrones que forman los enlaces químicos son indistinguibles y están deslocalizados, lo que es compatible con una descripción topológica de la densidad electrónica. El principio de estructura en Química va más allá de la mera geometría molecular, e implica al menos tres características: a) Estructura molecular espacial y topológica (Estereoquímica, configuración absoluta); b) Dinámica Estructural del movimiento nuclear (Femtodinámica), dada por Espectroscopía y Difracción, y c) Topología y dinámica de la densidad electrónica (Química y Dinámica Cuántica, Fotodinámica de electrones), con base en los principios cuánticos de superposición y (anti)simetría que sustentan todas las propiedades de la materia ordinaria (estabilidad, reactividad, enlaces, etc.). Frente a los dos tratamientos de la Física para la materia ordinaria, el microscópico y dinámico (Mecánica Cuántica), y el macroscópico y estadístico (Termodinámica) y su conexión (Mecánica Estadística), *el principio estructural* (microscópico, pero promediando sobre grados de libertad externos como ocurre en Espectroscopía) informa toda la Química, en la que tiene una base experimental muy sólida, ligada a la estructura recurrente de las bandas de los espectros electromagnéticos de las especies químicas, a los niveles electrónicos y a la reactividad. Este principio se expresa mediante la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer (BO), que define, como vamos a ver brevemente, las ideas de estructura molecular y superficie de energía potencial y avala también el principio de Frank-Condon de transitos electrónicos. No nos referimos exclusivamente a la *molécula aislada*, sino, en la mayoría de los casos, a la *molécula genérica*, es decir, moléculas en un medio o entorno, que interaccionan entre sí y con el medio, con potenciales muy débiles tipo van der Waals y cuyos promedios estadísticos nos dan las propiedades de las sustancias macroscópicas. En Química además, no interesan tanto los estados propios moleculares como las situaciones más o menos estables de facto, tras procesos de decoherencia cuántica, como ocurre en los enantiómeros quirales.

No se puede pasar por alto el hecho de que, desde los años 90 del siglo pasado, haya habido un gran renacimiento de la Filosofía de la Química, pero con cierto retraso respecto a la Física o Biología, tal como se refleja en el boom de revistas aparecidas recientemente: *Foundations of Chemistry*, *Hyle*, *Mathematical Chemistry*, etc., con contribuciones destacadas de autores como E. Scerri, R. Hoffmann, G. Whitesides, R. Hendry, J. M. Lehn, B. Sutcliffe, J. Boeyens, S. Shahbazian, P. Needham, N. Sukumar, P. Popelier, S. Álvarez, A. Zewail, y un largo etcétera, sobre gran variedad de temas, desde estructurales hasta onto y epistemológicos (reduccionismo, emergencia, superveniencia). Obviamente, en esta comunicación no nos vamos a referir apenas a la ontología ni a la epistemología de la Química, sino preferentemente a la metodología de una nueva presentación o a la unificación lógica desde una perspectiva teórica estructural de la misma, expresada en forma de una inspección con *enfoque tutorial*. Presentamos *un escrutinio a vuelo de pájaro, con ejemplos concretos*, sobre aspectos de la Química como teoría de muchos cuerpos de la materia ordinaria, con base en la aproximación BO. Intentamos no tanto encontrar respuestas, como discriminar las preguntas a que responden selectivamente los distintos hechos conocidos (quiralidad, enlaces, reactividad). Preguntas que, en nuestro caso, vienen dadas precisamente por las paradojas que vamos a resaltar. Estas *paradojas* no son, en general, antinomias como en Matemáticas (F. Bombal, 2006), sino sólo aparentes, o sea, sorpresas y perplejidades, que se dan en situaciones contrarias a las comúnmente esperadas, aunque también aparecen paradojas conocidas en Física, como las de Gibbs y Hund, de incertidumbre y no localidad, entrelazamiento, etc. Las paradojas en Química, pero no exclusivas de la Química, surgen porque ésta usa conceptos, ya clásicos (estructura, geometría), ya algo imprecisos (enlace, valencia, orbital) y argumentos de lógica clásica (alibi, localización, etc.) para describir fenómenos que son siempre, y a veces clamorosamente, de naturaleza cuántica.

La dinámica de este acto de inauguración no es la más adecuada para dedicarla a comunicar investigaciones concretas, que se supone es lo más propio de la actividad de la Academia, pero quizás se presta a dar una visión particular, no del todo sistemática sino con anticipaciones y sesgos, del campo de cada uno. Por otra parte, no se pretende que el contenido de la misma sea parte de la literatura científica al uso. Ni tampoco es una explicación del todo, sino un mero tutorial, resaltando aspectos conceptuales de la Química y, aunque se habla de avances históricos, no se buscan tanto certezas, que la historia y la memoria demandan, como más bien generar algún tipo de avance en el conocimiento crítico de los afanes de la Química. En definitiva, se trata aquí de decir lo que se piensa, aparte de pensar lo que se dice, en el espíritu de los Ensayos de M. Montaigne, procurando no aburrir a la concurrencia, porque estamos en un juego más bien ingenuo, que exige cierta gimnasia mental.

## 2. SIGNIFICADO DE LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER (2)

La diferencia de cuatro a cinco órdenes de magnitud entre la masa  $m$  del electrón y  $M$  la de los núcleos (parámetro de perturbación  $\kappa=(m/M)^{1/4} \sim 10^{-1}$ ) indica que hasta el término en  $\kappa^4$  en el hamiltoniano y  $\kappa^2$  en la función de onda total, los electrones se mueven como

si los núcleos estuvieran fijos, es decir la relajación del movimiento de los electrones al de los núcleos es instantáneo, siendo los núcleos los que se mueven en el campo de potencial promedio creado por los electrones (desapareciendo así los grados de libertad electrónicos) y la propia repulsión internuclear. Asumiendo el desarrollo asintótico de la función de onda total, se tiene  $\Psi(r,R) = \sum_j X_j(R) \Phi_j(r,R)$ , donde las funciones nucleares  $X_j(R)$  son los coeficientes de la expansión en funciones electrónicas  $\Phi_j(r,R)$ , parametrizadas a cada valor de  $R$ . Así mismo, dada la instantaneidad del movimiento de los electrones, la dependencia temporal va siempre ligada a las funciones nucleares  $\Psi(r,R,t) = \sum_j X_j(R,t) \Phi_j(r,R)$ . Tomando el Hamiltoniano total de electrones y núcleos  $H = H_e + H_N$  se obtiene para los electrones:

$$H_e \Phi_j(r,R) = E_j(R) \cdot \Phi_j(r,R),$$

y para los núcleos:

$$[T_N + E_j(R) + V_{NN} + W_{jj} - E_{tot}] X_j(R) = -\sum_k W_{jk} X_k(R),$$

donde el término  $W_{jj}$  es el término *vibrónico diagonal* de acoplamiento de los núcleos con el estado electrónico  $\Phi_j(r,R)$ , y los términos del segundo miembro  $W_{jk}$  son acoplamientos *vibrónicos no diagonales* (no adiabáticos) entre los núcleos y otros estados electrónicos  $\Phi_k(r,R)$ . Si despreciamos el segundo miembro, estamos en la aproximación adiabática y si además hacemos nulo el término diagonal  $W_{jj}$  en el primer miembro, tenemos lo que específicamente se llama aproximación Born-Oppenheimer (BO). En caso que haya que incluir el segundo miembro, estaremos en la situación *no adiabática* y en general *no BO* o *más allá de BO*. En la aproximación BO, la estructura electrónica dada por  $\Phi_j(r,R)$  y la nuclear  $X_j(R)$  están estrechamente relacionadas, pero la función electrónica depende sólo paramétrica y no funcionalmente de las coordenadas nucleares  $R$ . La suma  $E_j(R) + V_{NN}$  es lo que se llama *Superficie de Energía Potencial* (SEP),  $U(R)$ , que da la curva de potencial en que se mueven los núcleos y que en moléculas estables contiene un mínimo capaz de albergar al menos un estado estable ligado  $X_j(R)$ , constituyendo este hecho la definición práctica de molécula (Löwdin, 1988). Las SEP avalan las estructuras estables de las moléculas y explican los espectros electromagnéticos de las mismas. Dentro del método tradicional Hartree-Fock (HF) o auto-consistente (self consistent field, SCF), si se incluye además la correlación electrónica, pueden emplearse tratamientos uni-referenciales, como la teoría de perturbaciones Møller-Plesset (MP2 y MP4) y el método de cluster acoplado (coupled cluster, CC), o multi-referenciales, como el autoconsistente (MCSCF), el multi-referencial con interacción de configuración (MR-SDCI) y la teoría de perturbaciones del espacio activo completo (CASPT2), todos los cuales tratan de corregir las limitaciones intrínsecas del modelo del campo medio (del resto de los electrones) para cada electrón. Los métodos HF se basan en la aproximación de partículas independientes, siendo la función electrónica total una combinación de determinantes tipo Slater, es decir  $\Phi_j(r,R) = \sum_k (-1)^k (\Pi_j \phi_j)$ .

Otros métodos más actuales, en concreto el de funcionales de la densidad electrónica (DFT), dan las energías electrónicas en átomos y moléculas en términos de funcionales de la magnitud mono-electrónica  $\rho(r)$ . La energía total electrónica es el funcional Hohenberg-Kohn  $E[\rho]$ , que es la suma de las energías cinéticas electrónicas ( $T[\rho]$ ), la repulsión interelectrónica

( $V_{\text{ee}}[\rho]$ ) que incluye la repulsión coulombiana  $J[\rho]$  más el potencial de canje y correlación interelectrónica  $E_{\text{xc}}[\rho]$ , y finalmente, la interacción con los núcleos  $\int \gamma_{\text{N}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$ , es decir:

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \gamma_{\text{N}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}).$$

La SEP en DFT incluye obviamente los tres últimos términos de la expresión anterior. Si admitimos que la densidad electrónica cumple que  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j^2(\mathbf{r})$ , donde  $\phi_j$  es un orbital mono-electrónico Kohn-Sahm, el potencial efectivo  $\gamma_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  que actúa sobre cada electrón, incluye la interacción con los núcleos (potencial externo  $\gamma_{\text{N}}(\mathbf{r})$ ) en aproximación de BO de núcleos fijos, la variación de interacción coulombiana respecto a la densidad electrónica  $\delta J/\delta \rho$  ( $= \int (\rho(\mathbf{r})/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)d\mathbf{r}$ ), y el potencial de interacción de canje y correlación  $\gamma_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  ( $= \delta E_{\text{xc}}/\delta \rho$ ), es decir:  $\gamma_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \gamma_{\text{N}}(\mathbf{r}) + \delta J/\delta \rho + \delta E_{\text{xc}}/\delta \rho$ , con lo cual aparece la ecuación Kohn-Sahm de un electrón:  $[T_j + \gamma_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \phi_j = \epsilon_j \phi_j$ . La definición de orbitales mono-electrónicos  $\phi_j$  no es igual en HF que en DFT; en HF representan básicamente el comportamiento de un electrón sometido a un campo medio de interacción con el resto de electrones, mientras que los orbitales Kohn-Sahm tienen unas energías muy relacionadas con los potenciales de ionización de cada electrón. Se ha encontrado que la diferencia de energía entre ambos tipos de orbitales varía linealmente con el potencial de ionización (R. Hoffmann).

Resumiendo, la aproximación BO (1927) implica que: 1) Los núcleos se tratan como *distinguidos* (no así los electrones) con lo cual no habría *invarianza de permutación nuclear*; 2) Los núcleos se suponen fijos para calcular la función de onda electrónica, la cual sólo depende paramétrica pero no funcionalmente de las posiciones nucleares; y 3) posteriormente se permite el movimiento de los núcleos (rotaciones, vibraciones) mediante un *tratamiento perturbativo*. Esta aproximación adiabática implica, por lo tanto, despreciar el efecto de los operadores de los momentos nucleares sobre la función de onda electrónica. La aproximación BO de núcleos fijos no es lo mismo que eliminar el movimiento del centro de masas (invariancia translacional), ya que en este último caso se mezclan las coordenadas de núcleos y electrones y todo se complica (Kutzelnigg, Sutcliffe) porque ahora: a) en el Hamiltoniano aparecen nuevos términos de polarización de masas, y de mezcla de las dinámicas de electrones y núcleos; b) hay nuevas dependencias de la función electrónica con las coordenadas nucleares y c) finalmente aparece la necesidad de cambiar la masa electrónica por su masa reducida. Una solución pragmática (N. Handy, 1996) es trabajar con un Hamiltoniano efectivo que sustituya las masas de los núcleos atómicos por las masas atómicas y no eliminar el movimiento del centro de masas. En efecto, los resultados mejoran considerablemente si, en la rotación y vibración, se usan las masas atómicas en vez de las nucleares; la simple intuición avala que en vibración y rotación se mueven todos los electrones del core siguiendo a los núcleos, mientras que los electrones de valencia están desparramados definiendo la SEP, especie de sábana o hamaca estática sobre la que se deslizan los centros atómicos. Se ha comprobado en un cálculo riguroso para el  $\text{H}_2^+$  que en la vibración se deberían incluir en la masa nuclear efectiva el 60% de la masa del único electrón, mientras que en la rotación bastaría con el 30% (Kutzelnigg, 2007).

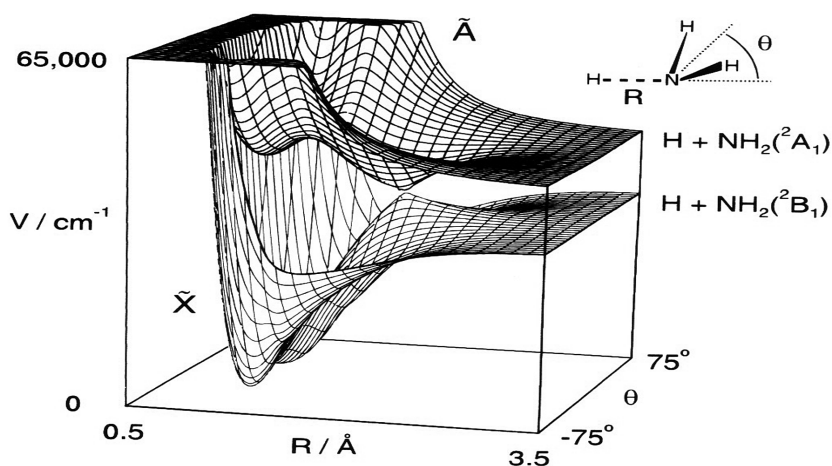
La forma o estructura definida de una molécula aislada no es un atributo intrínseco indispensable, ya que, como destacó N.F. Ramsey, el momento dipolar eléctrico de una molécula



de agua aislada en un estado propio rotacional (rotando libremente) debe ser nulo; otra cosa es considerando el entorno (agua líquida) en cuyo caso, como *molécula genérica*, sí lo posee como reflejan las medidas de rayos X. B. Sutcliffe llama la atención de lo limitado que resulta el tratamiento cuántico de moléculas individuales aisladas. Tampoco, por otro lado, hay una estructura estable en las moléculas fluxionales (no rígidas) como vamos a mencionar más adelante.

Persisten ciertas limitaciones en el tratamiento de BO como señalan varios investigadores. Las funciones nucleares  $X_j(R)$  se obtienen en un sistema de referencia fijo en la molécula (*invarianza rotacional*) que rota con ella (condiciones de Eckart) y la dinámica nuclear se confina sólo a las vibraciones. Según Woolley y Sutcliffe, un tratamiento más riguroso de núcleos fijos en BO se debe basar en un sistema *traslacionalmente invariante* (para asegurar que haya un espectro discreto del operador hamiltoniano unitario), lo cual exigiría separar la rotación en el sistema de referencia, pero dado que la función de onda nuclear debe cumplir con la invariancia rotacional, resulta entonces difícil justificar el tratamiento de BO y extraer la estructura molecular. Por otra parte, el logro de una factorización exacta electrónico-nuclear de la función de onda total, llevada a cabo recientemente por E. K. U. Gross en 2010, diluye el tema de la estructura molecular ya que lleva matemáticamente, por una parte, a que las funciones nucleares sean diferentes entre sí para estados vibracionales distintos y, por otra, a que cada función total tenga distinta función electrónica, lo que no se exige en BO, donde funciones totales distintas poseen muchas veces el mismo estado electrónico.

Desde un punto de vista práctico, el *enlace químico* queda resaltado en la aproximación de BO ya que los electrones, fundamentalmente los de valencia, juegan dos roles: 1) Por un lado, las interacciones coulombianas y de canje-correlación son las responsables de la SEP en que se mueven los núcleos, y 2) al mismo tiempo, unen los núcleos mediante los movimientos globales de rotación y vibración de la molécula. (Ver **Figura inicial**).



**Figura Inicial.** Superficies de potencial  $X \ ^1A_2$  y  $A \ ^1A_2$  del  $NH_3$  con intersección cónica en  $\theta=0$  y  $R=2 \text{ \AA}$ . En ella la fase de Berry vale  $\pi$  (ver Apartado de Paradoja 7).  
(Tomado de R.N. Dixon, *Mol. Phys.* **68**, 263 (1989)).

Por tanto, los cambios en el enlace, los cuales dirigen las reacciones químicas, pueden ocurrir a través de variaciones adiabáticas en la función de onda electrónica al modificarse la configuración nuclear, o bien a través de cambios no adiabáticos entre estados electrónicos, sin olvidar las intersecciones cónicas, en las que el movimiento de los electrones de valencia se ralentiza hasta el de los núcleos, pasando de los attosegundos a los femtosegundos.

### III. PARADOJAS EN QUÍMICA ANTE EL PRINCIPIO DE ESTRUCTURA MOLECULAR

La Mecánica Cuántica define estados cuánticos precisos como coexistencia de posibilidades, que aparentemente son mutuamente excluyentes (*Principio de superposición*), lo cual no va contra el principio de no-contradicción si se admite el carácter no local de los fenómenos. Además, si el principio de superposición se extiende a más de un objeto simple llegamos al *entrelazamiento cuántico*, que es una correlación cuántica no local. Por otra parte, el principio de identidad (o individualidad) aplicado a una partícula y a un conjunto de partículas indistinguibles (simetría o invarianza de permutación) se concreta en el *Principio de antisimetrización*, más estricto de lo que sería la mera individualidad, al tener que introducir un espín de partícula para explicar el comportamiento estadístico dentro de un colectivo. Los principios de superposición y (anti)simetrización son las bases (A. Galindo, F. J. Ynduráin) de las paradojas que aparecen en Física Cuántica (paradoja EPR, desigualdad de Bell, renormalización en Electrodinámica Cuántica, etc.). En Química, las paradojas aparecen en un escalón menos exigente, es decir, con base en la aproximación BO y en el principio de estructura.

Las ventajas que proporciona la aproximación BO son obvias: Avala la estructura geométrica nuclear sin incluir grados de libertad electrónicos; nos da la SEP, aportando las simetrías estructurales y de los movimientos rotacionales y vibracionales; permite visualizar isómeros y enantiómeros, etc. Presenta, sin embargo, serias limitaciones y da lugar a paradojas notables, ya que exige suprimir la invariancia de permutación nuclear e inversión espacial, por demandar núcleos fijos y distinguibles; define el grado de realidad de las funciones de onda electrónicas u orbitales y justifica en parte el enlace químico, pero sin aclarar plenamente su naturaleza; la rotura de la correlación electrónico-nuclear conlleva la supresión de la densidad de corriente electrónica con paradojas tanto en reacciones químicas como en Espectroscopía; las intersecciones cónicas en caso de degeneraciones dan lugar a procesos no adiabáticos, es decir no-BO, y a la aparición de la fase geométrica de Berry; finalmente, hoy día, no puede suponerse instantáneo el movimiento de los electrones, dado que los láseres de attopulsos permiten medir y, a veces, controlar esas dinámicas, y por tanto estamos alumbrando una nueva era post-BO.

*Estructuramos estas Paradojas en cuatro apartados genéricos, pero que abarcan toda la Química: Geometrías moleculares, Deslocalización de electrones en las moléculas, Movimientos coherentes de átomos y electrones en las reacciones químicas, y Fotones (Espectroscopía) en Química y Biología. Incluimos, un tanto arbitrariamente, sólo dos paradojas en cada uno de los apartados, precisamente aquellas que nos han parecido más relevantes.*



## APARTADO A: GEOMETRÍAS MOLECULARES.

*Hay dos situaciones bien llamativas y frecuentes: La fluxionalidad o no-rigidez de estructuras moleculares y la quiralidad en muchas de ellas (paradojas 1 y 2), que resaltan la importancia de los aspectos geométrico y de dinámica estructural del principio de estructura.*

### Paradoja 1. Moléculas fluxionales, invarianza permutacional y paradoja de Gibbs de indiscernibilidad (3)

La forma y geometría molecular aparece en BO porque consideramos los núcleos anclados y los mínimos del potencial nos dan las posiciones de equilibrio de esos núcleos, es decir, la geometría de la molécula. ¿Qué ocurre cuando hay varias configuraciones de equilibrio separadas por barreras de potencial de altura moderada? Que aparecen moléculas no rígidas poniendo en entredicho la idea de estructura definida, yendo más allá de la invarianza permutacional o estructura nuclear anclada. Las moléculas fluxionales, según la IUPAC, son aquellas que sufren rápidas transposiciones de los centros atómicos, detectables por métodos espectroscópicos o difractométricos; son, por tanto, estructuras no rígidas, interconvertibles a temperatura ambiente a través barreras del orden de la energía térmica, que forman un todo, debido muchas veces a hiperconjugación o enlaces multicéntricos. Entre las diferentes situaciones (isomería de valencia, transferencia protónica y electrónica, cambio de hapticidad, pseudorrotación de Berry, etc.) vamos a fijarnos en un ejemplo arquetípico de isomería de valencia, la molécula de bullvaleno,  $C_{10}H_{10}$ , con diez grupos CH indistinguibles, que forman las estructuras cambiantes, en una dinámica imparable, del grupo puntual  $C_{3v}$ , cada una formada por el anillo ciclopropílico de cuyos vértices salen sendas cadenas que confluyen en punto apical (**Figura 1**). La molécula es termodinámicamente estable y se agrega dando un sólido blanco estable hasta los 400 K. Hay en cada molécula un total de 9 enlaces simples y 3 dobles y, por tanto, cuatro carbonos alifáticos y seis olefinicos. El número de *isómeros permutacionales* equivalentes es clásicamente  $10!/3$  ( $=1.209.600$ , la división por 3 la da la simetría del eje ternario), mientras que hay sólo 4 *isómeros posicionales* mono-sustituídos con energías ligeramente distintas, lo cual indica que sólo hay cuatro entornos químicos distintos (el CH apical, los tres CH del anillo, los tres CH contiguos al apical y los otros tres contiguos al anillo), como se pone de manifiesto por RMN del  $^{13}C$  y protón  $^1H$  con desplazamientos químicos en orden creciente (carbonos en posiciones de anillo, apical, contiguos al anillo, contiguos al apical) y multiplicidades 3:1:3:3.. A temperaturas altas, las líneas RMN del C coalescen a una sola, indicando que sólo hay un entorno químico único y todos los CH son equivalentes. En la *topología molecular*, los *grafos de reacción*, que dan la conectividad entre *isómeros posicionales*, hacen cambiar la naturaleza de algunos grupos CH al interconvertirse de alifáticos a olefinicos. La dinámica imparable del bullvaleno queda reflejada en la anchura de las líneas de los espectros RMN, que avalan un doble mecanismo: transposiciones de Cope y saltos triples en torno al eje  $C_3$ . Para el primer mecanismo, la energía de activación es  $E_A \sim 0.6$  eV (para el segundo  $\sim 0.9$  eV), e implica, en cada paso concertado, la transposición grosso modo de tres pares electrónicos (un par desde enlace alifático del anillo a enlace alifático contiguo creando enlace olefinico, otro par desde un olefinico a nuevo alifático creando

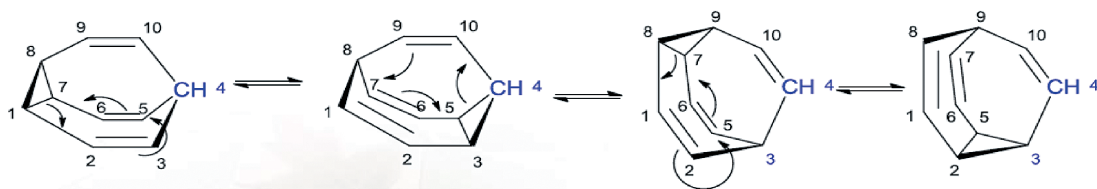
nuevo anillo, y finalmente un par desde olefínico a alifático contiguo) y el cambio de seis enlaces (un alifático se forma mientras otro desaparece, dos alifáticos cambian a olefínicos y otros dos olefínicos a alifáticos) del total de 12 enlaces de los grupos CH de la molécula.

El problema a que vamos a referirnos es la indiscernibilidad de los diez grupos nucleares CH, pues es absurdo mantener la identidad de cada grupo, por ejemplo calculando el tiempo que la molécula tarda en visitar todos los isómeros permutacionales. (Si la constante cinética de las rápidas trasposiciones es del orden de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , el tiempo sería  $(10!/3)/10^4$ ,  $\sim 2$  minutos). Esto es un ejemplo de la *paradoja clásica de Gibbs* que se resuelve corrigiendo el valor de la entropía configuracional, mediante el número de simetría rotacional, en el factor  $R \ln(10!/3)$ . En efecto, los 10 grupos CH a pesar de estar en cuatro entornos químicos distintos son tan indiscernibles como los 10 electrones del átomo de neón. Por tanto, los isómeros permutacionales no son distinguibles, ya que al contar el número de estados del sistema no se deben contar como tales los que resultan de otros estados por intercambio de partículas iguales, de lo contrario se generaría una entropía que dependería de la historia pasada. En toda operación de simetría (p.e. permutaciones) no puede, por su propia naturaleza, cambiar el valor de ninguna propiedad física. La paradoja de Gibbs se resuelve en Mecánica Cuántica mediante las soluciones de las estadísticas cuánticas, según las partículas sean fermiones o bosones. En este caso de núcleos bosónicos (Carbonos) con 10 ( $n$  en general) carbonos idénticos que dan  $10!$  mínimos iguales en la superficie de energía potencial, para obtener las funciones nucleares  $X_j(\mathbf{R})$  debemos proceder como sigue. Si las barreras de energía fueran altas comparadas con  $k_B T$ , las soluciones de la molécula localizada en el pozo  $k$ ,  $X_j(k)$  son soluciones no estacionarias válidas por largos períodos de tiempo. Cuando las barreras no son muy altas, las soluciones estacionarias deben ser no localizadas  $\Theta_j$  y tener las propiedades de simetría adecuadas con respecto al intercambio de núcleos. Esto se hace mediante el *operador de permutación del grupo*  $P_v$ , dando como únicas posibilidades para las funciones no localizadas las siguientes expresiones

$$\Theta_j = 1/(n!)^{1/2} \sum_k (-1)^v P_v X_j(k) \text{ para fermiones}$$

$$\Theta_j = 1/(n!)^{1/2} \sum_k P_v X_j(k) \text{ para bosones}$$

donde el operador  $P_v$  permuta el ordinal de los núcleos  $n$  correspondientes al pozo  $k$  con el ordinal de los núcleos correspondientes a otros pozos y además  $(-1)^v$  es  $+1$  ó  $-1$  según la permutación sea par o impar. Es decir, para cada nivel de energía del pozo localizado existe otro nivel de energía deslocalizado. Al disminuir la barrera por efecto de la temperatura,



**Figura 1:** Estructura fluxional del bullvaleno mostrando transposiciones de Cope degeneradas (*Gold Book* de la IUPAC, 2014).

los valores de las energías cambiarán gradualmente y se darán cambios en la función de partición y en las propiedades termodinámicas, pero no hay ningún cambio en el número de niveles de energía que conduzca a un término  $R\ln(n!)$  en la entropía molar, con lo que se soluciona la paradoja de Gibbs.

La fluxionalidad pura (sin efecto Jahn-Teller) se da en muchas especies como el metano protonado  $\text{CH}_5^+$ , el catión 2-norbornilo  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$  y en una gran variedad de compuestos organometálicos que manifiestan hipervalencia y hapticidad.

## Paradoja 2. Quiralidad y paradoja de Hund de estados propios moleculares (4)

Dentro del apartado central de la isomería, destaca el caso de los isómeros quirales o enantiómeros, que son aquellos que no son superponibles con sus imágenes especulares. La quiralidad, con precedentes en J. B. Biot y L. Pasteur, fue definida con precisión por Lord Kelvin en 1904 para designar a los estereoisómeros, presenten actividad óptica o no. Quiral (ó aquiral en su caso) se refiere a estructuras, mientras que enantiómero alude a la relación entre dos estructuras especulares. La quiralidad aparece en tres situaciones, que corresponden a los casos con centro (ej. C asimétrico), eje (helicidad en bifenilos y alenos), o plano (en ferrocenos y moléculas cíclicas) quiral. Todo objeto que tiene un plano de simetría es *aquiral* y si no lo tiene es *quiral*. La aproximación BO prohíbe el intercambio de núcleos y no acepta la simetría de inversión espacial. Por otra parte, la importancia de la quiralidad en Química y Biología es algo de sobra conocido, como veremos brevemente.

La dinámica cuántica de las moléculas depende no sólo de la estructura clásica BO que se refleja en el hamiltoniano molecular, sino de la simetría de los estados propios que resulten. El hamiltoniano de una molécula depende explícitamente de las distancias internucleares, lo que en el caso de enantiómeros da lugar a dos estructuras químicas distintas. Por tanto, un estado propio del hamiltoniano, que debe ser simétrico o antisimétrico, no corresponde a una estructura clásica concreta, sino que debe ser una combinación lineal (CL) de dos estructuras. Esta paradoja, el porqué aparecen moléculas enantiómeras, llamada *paradoja de Hund* (1927), se expresa diciendo que los enantiómeros o estados quirales  $|L\rangle$  y  $|D\rangle$  son CL (no autoestados) de los estados propios simétrico  $|S\rangle$  y antisimétrico  $|A\rangle$  (**Figura 2**), es decir:

$$|L\rangle = 1/\sqrt{2} (|S\rangle + |A\rangle); \text{ y } |D\rangle = 1/\sqrt{2} (|S\rangle - |A\rangle)$$

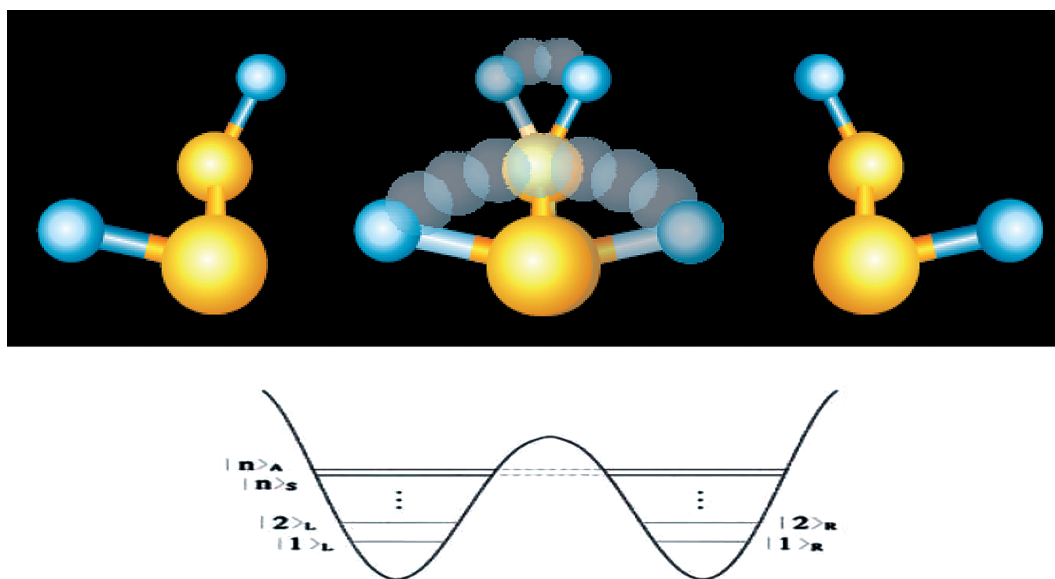
Entonces, ¿por qué en la síntesis química se obtienen los enantiómeros y no los estados propios? La razón es importante desde el punto de vista experimental, porque lo que ocurre es que los químicos preparan sustancias por métodos que seleccionan estructuras particulares estables ( $|L\rangle$  o  $|D\rangle$ ) y no necesariamente estados propios del hamiltoniano. Más aún, los químicos, en la medida en que estos enantiómeros estén separados por barreras altas, y sean por tanto muy estables, están dispuestos a defender que los enantiómeros son sustancias químicas distintas, lo cual es un aspecto notable de la ontología química e incluso puede tener consecuencias legales y deontológicas, basta recordar el caso de la *talidomida* (racemato de dos enantiómeros, donde sólo la forma *levo* tiene efectos teratogénicos). La rapidez del paso del estado  $|L\rangle$  al  $|D\rangle$ , viene dada por un tiempo túnel, el cual aumenta al disminuir

la diferencia de energía entre esas estructuras. La probabilidad de pasar en el tiempo  $t$  del estado  $|L\rangle$  al  $|D\rangle$ , habiendo un desdoblamiento entre ambos de  $\Delta E_{RL}$ , viene definida por

$$P_{LR}(t) = |\langle R | \exp(-\Delta E_{RL} t / \hbar) | L \rangle|^2 = \sin^2 (\Delta E_{RL} t / 2\hbar)$$

lo cual marca un comportamiento oscilatorio, definiéndose un tiempo túnel  $t_{\text{tun}} = 2\pi\hbar/\Delta E_{RL}$  para pasar de una estructura a otra, con lo que cuando la diferencia de energía entre enantiómeros es muy pequeña, el tiempo se hace muy grande adquiriendo gran estabilidad esas estructuras. Cuando tenemos distintos enantiómeros interaccionando con un medio ambiente específico, se produce la relajación, a lo largo de un cierto tiempo de decoherencia, es decir, se produce lo que los químicos llaman *discriminación quiral*, por estabilización colisional con múltiples aplicaciones en Química Orgánica (J. Elguero) e Inorgánica (E. Carmona).

En Física se habla de *paridad* o *no paridad* (más que de quiralidad) respecto a la inversión espacial. Dado que la interacción electrodébil en Física conduce a la violación de la paridad, se supone que esa fuerza es la responsable de las posibles pequeñas diferencias de energía entre estructuras enantioméricas, lo cual aún no se ha probado experimentalmente (M. Quack). Los químicos hablan de y miden por cinética la inversión entre isómeros ópticos por efecto túnel o sobre la barrera. Aceptar que los enantiómeros son especies químicas distintas sería más defendible si admitimos que el origen de su diferencia está en las fuerzas electrodébiles por violación de la paridad, pero esto también supone aceptar que la Química va más allá de ser coextensiva con el Electromagnetismo y pasa a serlo de las fuerzas electrodébiles, que incluyen las electromagnéticas y las nucleares débiles (Weinberg, Salam y Glashow 1968, Nobel 1979), debiendo añadir el masivo bosón Z a las partículas necesarias en Química.



**Figura 2.** Enantiómeros (D y L) del disulfuro de dideuterio  $D_2S_2$  y desdoblamiento quiral de niveles en las proximidades de la barrera intermedia (Tomado de M. Shapiro y col. *J. Chem. Phys.* **119**, 5105 (2003)).

No cabe duda de que los nuevos métodos de síntesis con catalizadores quirales (síntesis asimétrica, etc.) están cobrando mucha importancia (C. Nájera), lo cual es otra manifestación de los problemas estructurales a nivel molecular, pero obviamente no los tratamos aquí (trabajos de R. Noyori, W. Knowles y K. Sharpless, Nobel en Química 2001). Conviene recordar la gran importancia de la quiralidad en el diseño de fármacos, dado que la actividad específica de los mismos está ligada al tipo de isómero (dextro ó levo) de que se trate. Por otra parte, es un lugar común resaltar la importancia de la quiralidad en Bioquímica (aminoácidos) y su implicación (homoquiralidad) en el origen de la vida.

La configuración absoluta (E. Fisher, J. M. Bijvoet) aplicada a los enantiómeros, puede lograrse actualmente, no sólo mediante la síntesis de Patterson, sino por técnicas de explosión coulombiana y por detección en coincidencia del ión y electrones. Así mismo, la quiralidad se evidencia, aparte de en la actividad óptica (que requiere la presencia de un carbono asimétrico) en la diferente absorción de la luz polarizada circular (dicroísmo circular). En este caso, mediante espectroscopía de dicroísmo circular de fotoelectrón se ha discriminado entre los enantiómeros tanto del alcanfor como de la fenchona. En cuanto a la nomenclatura conviene recordar que: D y L se refieren a la quiralidad, en la nomenclatura de E. Fisher, de la rotación derecha-izquierda de la luz polarizada, mientras que la nomenclatura más moderna, R y S (rectus-sinister), en la convención Cahn-Ingold-Prelog, se aplica a la configuración absoluta que no tiene necesariamente que corresponderse con la anterior.

Como colofón de este Apartado de Geometrías moleculares, debemos recordar que éstas caen dentro del tema muy general de la Simetría. Simetría equivale a Invarianza y la invarianza del hamiltoniano conduce a las leyes de conservación (teorema de Noether). Las operaciones que dejan invariante el hamiltoniano, en el caso no relativista, son: 1) Las rotaciones y traslaciones continuas (diferenciales); 2) Las operaciones discretas como la inversión, y 3) Las permutaciones de partículas idénticas. Los grupos de simetría puntuales moleculares tienen su origen en la simetría de permutación (Longuet-Higgins, 1963). Además, las rotaciones moleculares restringen la discusión a estados cuánticos con momento angular definido en el sistema del laboratorio, debiéndose expresar la función de ondas exacta cambiando, mediante los ángulos de Euler, las variables de laboratorio a coordenadas fijas en el cuerpo. Los operadores matriciales de rotación son, por otra parte, generadores de rotación que cumplen las propiedades más generales de los operadores mecanocuánticos, como son la anticonmutatividad y la linealidad. La simetría de los niveles rotacionales determina la simetría de la función de onda total (suponiendo que los estados vibracionales son totalmente simétricos), pero no puede separarse de la simetría de la función de espín nuclear (ver más adelante el apartado de *Digresión sobre el espín en Química*).

Es importante, también, considerar las propiedades de transformación rotacional de los operadores de Mecánica Cuántica, donde por ejemplo, al considerar las interacciones de los campos electromagnéticos con átomos y moléculas, es necesario evaluar los elementos de matriz de operadores tensoriales. [Un tensor (cartesiano o esférico) es un conjunto de operadores, de forma que éstos dan transformaciones rotacionales, las cuales son funciones lineales de esos mismos operadores]. Pues bien, los elementos de matriz de los operadores tensoriales satisfacen, respecto a los estados propios del momento angular del sistema, la

condición de ser el producto de dos factores: Uno, meramente geométrico (coeficientes de Clebsch-Gordan) y otro dinámico con contenido de propiedad física (teorema de Wigner-Eckart). Es decir, la componente de una propiedad tensorial es proporcional, dentro de cada subespacio del momento angular total (no de los operadores), a la misma componente del operador momento angular. Esto tiene múltiples aplicaciones en espectroscopía: cálculo del factor de Landé, efecto Zeeman, acoplamiento espín-órbita, etc.

Todo ello, sin olvidar que el efecto túnel es el proceso cuántico más simple y significativo, que acompaña a la inversión nuclear (por ejemplo, el desdoblamiento por inversión quiral del  $\text{NH}_3$ , que origina el máser de amoníaco). Además, puede existir una relación entre decoherencia y entrelazamiento. En efecto, la discriminación quiral está ligada a la decoherencia o pérdida de superposición coherente (A. Galindo), lo cual implica el entrelazamiento, por dinámica disipativa en presencia de otro sistema (aparato de medida ó medio ambiente). A veces el término decoherencia se aplica sólo a la pérdida de coherencia en fase.

### ***APARTADO B: DESLOCALIZACIÓN (que no ALIBI) DE LOS ELECTRONES EN LAS MOLÉCULAS.***

*Tratamos ahora de paradojas en torno a dos realidades, orbital y enlace químico, manifestaciones de la topología de la densidad electrónica que son centrales en Química (paradojas 3 y 4), y que estudiamos en situaciones estacionarias sin la variable tiempo.*

#### **Paradoja 3. Realidad de los orbitales moleculares, principio de realidad eleático y reconstrucción experimental de orbitales (5)**

El principio de realidad eleático (“ser real requiere tener poderes causales”), enunciado por Platón en su diálogo El sofista, implica que lo real tiene una fuerza o una energía, o, dicho simplemente, lo real debería ser una cosa, lo que etimológicamente remite a “causa”. En la filosofía crítica kantiana, la causalidad y la ordenación espacio-temporal son sólo unas categorías a priori del pensamiento, y la ciencia en general es un modo de objetivar nuestras percepciones a través de esos a priori, pero no conocemos las cosas en sí mismas, sino las cosas en modo objeto en la mente, lo cual hace posible la experiencia. Incluso contra esta visión de la realidad está la Mecánica Cuántica, como consecuencia de los principios cuánticos de superposición y antisimetría, los cuales avalan el principio de incertidumbre (y el problema de la medida o colapso en la interpretación de Copenhagen) y garantizan una explicación completa de la realidad, eliminando las variables ocultas. Lo que ocurre es que la realidad, o mejor la percepción de la realidad, queda ahora referida a una situación de observación; ya no hay procesos objetivos en el espacio-tiempo, sino situaciones distintas de observación que se describen por leyes empíricas probabilísticas (debate de W. Heisenberg con Grete Hermann, 1930-1932). De acuerdo con N. Bohr carece de sentido considerar que una partícula existe antes de ser proyectada a un estado específico por el aparato de medida, es decir, no tiene existencia independientemente de la observación. Más aún, tras los experimentos de A. Aspect, S. Haroche y otros, la función de onda colapsará dentro de



un conjunto de probabilidades asociadas al aparato de medida, es decir, la realidad de esa partícula no es independiente, sino relacional, a un aparato clásico determinado de medida y a la naturaleza del observable medido, o sea, es no local. La Mecánica Cuántica, por tanto, avala que las partículas no son las cosas de la filosofía realista ni de la kantiana, sino que son sólo partes de situaciones de observación. Al desaparecer el principio de causalidad, la MC se reduce a calcular y predecir probabilidades.

A efectos prácticos de la Química, nosotros nos vamos a referir al concepto de orbital molecular (Mulliken, 1932) en Química Cuántica (métodos Hartree-Fock, HF y de funcionales de densidad, DFT), suponiendo válido el modelo de partículas separables, como función matemática real o compleja de descripción exacta de fenómenos. Tanto el método HF que avala que cada electrón se mueve en un campo medio de potencial, como el de DFT, que incluye correlación, admiten ese tratamiento de partículas separables. Ambos casos conducen a orbitales o spin-orbitales individuales, que son, en HF, funciones propias del operador de Fock (que depende de una integral monoeléctronica y de pares de integrales bielectrónicas de Coulomb y canje), y, en DFT, sus energías son muy próximas a los potenciales de ionización.

Ha habido y sigue habiendo muchas polémicas (Ogilvie con Pauling; Scerri; Hendry, etc.), planteadas generalmente por químicos, sobre los aspectos de realidad de los orbitales. La primera objeción elemental es que los orbitales no son observables al ser funciones de onda complejas, pero se resuelve fácilmente al ser experimental (por ejemplo mediante efecto túnel en STM, AFM, etc.) la densidad de carga electrónica, con lo cual  $\phi(r) = \pm (1/e \rho(r))^{1/2}$ . Otro argumento recurrente es que sólo en sistemas de un único electrón, como la molécula ión de hidrógeno  $H_2^+$ , el Hamiltoniano conmuta con el operador de momento angular, y tiene sentido hablar de orbitales, lo cual no ocurre en sistemas plurieléctronicos, debido a la repulsión interelectrónica. Por tanto, los electrones no están en orbitales estacionarios definidos, ni podemos asignar electrones indistinguibles a orbitales individuales. Solamente el átomo o molécula como un todo posee estados estacionarios bien definidos, caracterizados por acoplamientos vectoriales de momentos electrónicos individuales. Esta dificultad es más fuerte en el tratamiento HF, multirreferencial en general, que en DFT. En principio los orbitales son una aproximación lo más adecuada posible, aunque no necesariamente única, a la realidad, y usando siempre el principio variacional. [En HF la energía de un orbital es el valor propio del operador de Fock monoeléctronico, no observable en general, salvo en algún caso (teorema de Koopmans); pero la energía total electrónica de una molécula no es la suma de las energías orbitales, dado que esa suma incluye dos veces la repulsión electrónica]. La conveniencia de una aproximación frente a otras, viene dada muchas veces por las restricciones que impone el entorno a la molécula aislada, transformándola en molécula genérica, cuyas propiedades sirven para explicar la Química consiguiente. También debemos recordar que la aproximación de orbitales electrónicos individuales tiene en cuenta la repulsión de pares electrónicos y explica semi-cuantitativamente el Sistema Periódico. Para la mayoría de los químicos, los orbitales electrónicos en un tratamiento de partículas independientes (HF o DFT) son construcciones matemáticas, mientras que los físicos se preguntan, en general, por la entidad de las funciones de onda globales como representación de lo real.

Mientras dejamos la precedente discusión abierta, vamos a referirnos a resultados más recientes obtenidos bajo otra perspectiva, donde se aborda el problema de *reconstruir* ex-

perimentalmente determinados orbitales en moléculas, siguiendo la idea básica que indican los capítulos introductorios de los textos de Mecánica Cuántica: La función de onda puede obtenerse repitiendo el experimento muchas veces hasta obtener una descripción definida unívoca (Feynman, Merzbacher). Hay dos casos interesantes, ambos discutidos por E. Schwarz: El primero del año 1999, se refiere a la posible observación por difracción electrónica y de rayos X, del agujero del orbital  $d_z^2$  del Cu en el compuesto sólido cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$  y el segundo a la reconstrucción por *tomografía de imagen* del orbital  $2p\sigma_g$  de moléculas alineadas de  $\text{N}_2$ , mediante pulsos láser en Attofísica. En el primer trabajo, los autores (J. Zuo y col.) claman que han observado la forma del orbital  $d_z^2$  desocupado en el  $\text{Cu}^+$ . En el superconductor  $\text{CuO}_2$ , la conductividad viene avalada por pares de agujeros electrónicos en los planos conductores, que están sobre las posiciones del Oxígeno, más que sobre los átomos de Cu, mientras que en la cuprita están sobre el Cu. Es de gran interés, por tanto, el problema de los agujeros, su distribución y periodicidad. En un tratamiento teórico de los orbitales  $3d^{10}$  del  $\text{Cu}^+$ , para explicar el enlace  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  en la estructura tetraédrica del  $\text{Cu}_4$ , no está claro que el agujero  $d_z^2$  excluya otras posibilidades de explicar la estructura total de la cuprita y su conductividad. En resumen, no se rechaza el método de determinar dicho agujero, sino más bien la falta de discriminación del método empleado respecto a otras posibilidades.

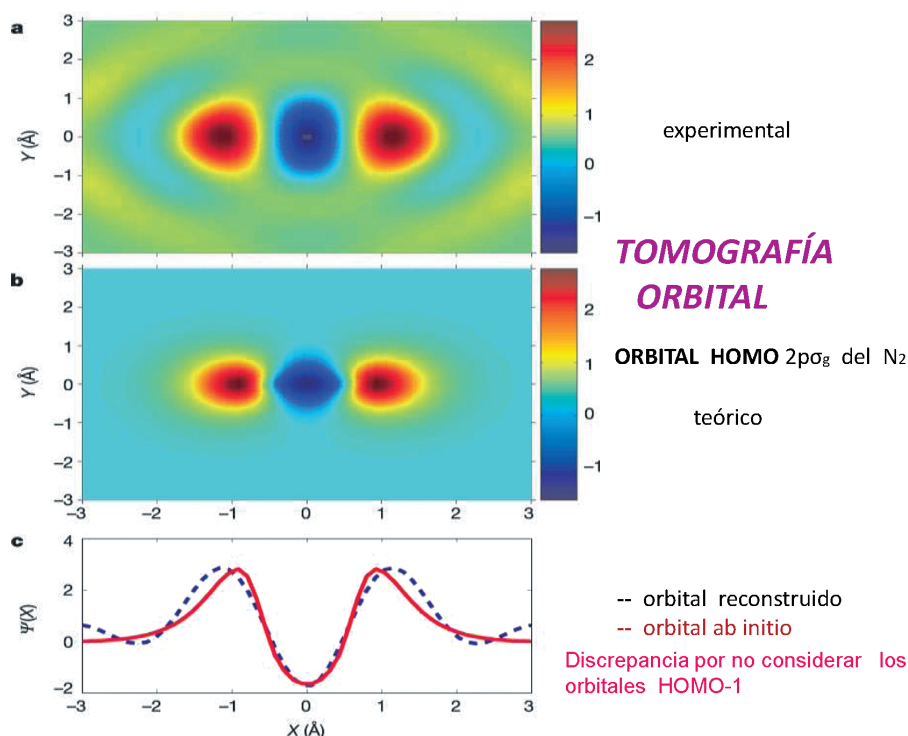
En el segundo experimento del año 2004, más llamativo, se trata de seguir el movimiento de electrones mediante pulsos láser que oscilan al ritmo del giro orbital electrónico. Los pasos consecutivos en el movimiento electrónico son: Ionización túnel, reversión acelerada al invertirse el campo láser, y recoliación electrón-ión con emisión de fotones de altos armónicos, dando la estructura de la nube electrónica mediante autodifracción en la molécula. En este experimento con  $\text{N}_2$ , el electrón en vuelo camino de la recombinación, viene descrito por una CL de la función  $2p\sigma_g$  del  $\text{N}_2$  y  $\phi$ , el paquete de ondas planas  $\exp(ikr)$ . El momento dipolar de la transición  $\mathbf{d}(\omega)$ , que da la emisión de un fotón de rayos X en esa recombinación, es la transformada Fourier del producto del dipolo de transición  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  entre  $\sigma_g$  y el paquete electrónico ( $\mathbf{d}(\mathbf{r}) = \langle \sigma_g | e | \phi \rangle$ ) por la aceleración del dipolo  $\mathbf{a}(t)$  ( $\mathbf{a}(t) = \langle \phi | [(-\delta V / \delta \mathbf{r}) + E \sin \omega t] | \phi \rangle$ ), es decir:

$$\mathbf{d}(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) [\mathbf{d}(\mathbf{r}) \mathbf{a}(t)],$$

con lo cual la intensidad del espectro será  $S(\omega) \sim [\epsilon \cdot \mathbf{d}(\omega)]^2$ . Repitiendo el experimento para diferentes orientaciones (un total de 19) del  $\text{N}_2$  respecto a un campo láser, se puede obtener por tomografía de imagen, aplicando la transformada de Radon, la forma del orbital  $2p\sigma_g$ , en la aproximación de electrón único ionizado. En definitiva, es una especie de dispersión o difracción interna coherente del electrón lanzado sobre el ión central en diferentes orientaciones para obtener así la estructura o forma de la nube electrónica del ión central, que aparece en forma de orbital  $2p\sigma_g$ . (Ver **Figura 3**). Se han hecho tratamientos más refinados, considerando que participan más de un electrón en la ionización, con lo cual las cosas se complican, pero la filosofía se acepta como válida, en el sentido de que una estructura se considera real si está satisfactoriamente descrita por conceptos válidos para esa porción de realidad. De facto, más que reclamar la realidad de estos orbitales, lo que estos experimentos demuestran es cómo las magnitudes medidas en tomografía están conectadas, según una teoría rigurosa (pero con aproximación al momento dipolar de emisión de altos armónicos en coincidencia de fase y ondas planas), con la densidad o energía orbital. Otra cosa es obtener la función exacta de ese orbital HOMO.



No podemos olvidar la frase de Einstein de que sólo la teoría decide sobre lo que puede ser medido, en el sentido de que sólo podemos conocer el mundo por medios especulativos, ni la idea que subyace en la base de su paradoja EPR (“si se puede predecir con absoluta certeza el valor de una cantidad física, entonces existe un elemento de realidad física correspondiente a esa magnitud”). Todavía hay un debate abierto sobre si las medidas tienen un significado ontológico (causal, dado por el principio de identidad) o epistemológico (conceptual, dado por el principio de no contradicción), es decir sobre si describen la realidad exterior o nuestro conocimiento del mundo, aunque en todo caso ese conocimiento resulta ser objetivo y científico. El entrelazamiento, por otro lado, viene dado por el principio de superposición aplicado a sistemas que incluyen más de un objeto o propiedad, y lo que viene a significar, es la inseparabilidad de estados cuánticos entre sistemas una vez puestos en contacto, lo cual implica que el procesamiento cuántico coherente es complicado debido al crecimiento exponencial de la dimensión del espacio Hilbert del producto tensorial.



**Figura 3.a.** Tomografía orbital HOMO  $2p\sigma_g$  de la molécula  $N_2$ . **b.** Comparación con los valores experimentales (caso de un electron individual activo). **c.** Comparación con el caso de dos electrones (HOMO y HOMO-1). (J. Itatami y otros, *Nature* **432**, 867 (2004)).

#### **Paradoja 4. Paradojas en el enlace químico. A) Naturaleza del enlace covalente simple y entrada en órbita. B) Par electrónico y su localización en enlaces covalentes normales (6)**

El enlace químico es el problema central de la Química y se dice que hay enlace de algún tipo, y no solamente fuerzas de van der Waals (como en los clusters), cuando se puede discri-

minar una entidad constituida por la unión estable de varios átomos compartiendo electrones en orbitales más o menos deslocalizados entre esos átomos. Hay una aparente incompatibilidad entre la ontología de los orbitales y la ontología de los enlaces químicos, debido a que los electrones son indistinguibles y deslocalizados (según el principio de superposición, no tiene sentido el alibi clásico para los electrones, ni la idea simplificada de localización espacial de pares electrónicos estáticos de Lewis), mientras que los enlaces están individualizados; pero eso se resuelve diciendo que los enlaces están individualizados por los centros atómicos específicos que unen y por las características topológicas de los mapas de densidad electrónica. Los químicos (A. Savin, B. Silvi, etc.) suelen clasificar los enlaces en dos situaciones según equicompartan (enlaces covalente, dativo, metálico) o no electrones; en este último caso por fuerzas electrostáticas (enlaces iónico, de H y fuerzas de van der Waals) o por deslocalización electrónica (2 centros-3 electrones, desplazamiento de carga). En concreto, es un asunto crucial la explicación del tipo que llamamos covalente normal, con al menos un par de electrones, donde no bastan las fuerzas electrostáticas coulombianas para obtener los mínimos del potencial que se obtienen en la aproximación BO. En efecto, la Mecánica Cuántica lo explica, pero mediante un tratamiento aséptico que debe incluir el canje y la correlación electrónica que nos deja un poco fríos, al resaltar sólo aspectos muy técnicos.

Hay toda una corriente fundamental de pensamiento en MC, iniciada por Dirac (1933) que, partiendo del principio clásico de mínima acción física de Lagrange, busca encontrar la fórmula cuántica de la amplitud de transición entre dos estados, lo que llevó a Feynmann (1948) al desarrollo de la técnica de integrales de camino y a Schwinger (1951) al principio de acción cuántica. Correlativamente, el mismo principio clásico de acción en formulación de Hamilton (1837), reformulado en el teorema de Sturm-Liouville (1841), le llevó a Schrödinger (1926) a proponer su famosa ecuación mecanocuántica. Por otra parte, la dinámica clásica del movimiento ligado de una partícula, producido en un campo de fuerzas centrales ( $V \sim r^{-n}$ ) cumple el teorema del virial  $2\langle T \rangle = -n\langle V \rangle$ , donde  $\langle T \rangle$  y  $\langle V \rangle$  son promedios temporales de la energías cinética y potencial. Slater (1933) obtuvo un teorema similar en MC aplicado a moléculas, llamado *del virial molecular*,  $2\langle \phi | T | \phi \rangle = -\langle \phi | V | \phi \rangle - \sum_{\alpha} R_{\alpha} (\partial E_{\phi} / \partial R_{\alpha})$ , que relaciona el virial de fuerzas, que actúa sobre los electrones y los núcleos, con la energía cinética electrónica. Esto, complementado por el *teorema de Hellmann-Feynman* (1937-39), se aplica al enlace químico, con el siguiente resultado para las variaciones de las energías cinética y potencial media en una molécula diatómica (donde R es la distancia internuclear y U(R) la SEP):

$$\langle \Delta T \rangle = -\Delta U(R) - R(dU/dR), \quad \langle \Delta V \rangle = 2\Delta U + R(dU/dR) \quad (\text{Ver Figura 4a})$$

Cuando el virial de la fuerza de Feynman sobre los núcleos,  $-R(dU/dR)$ , es negativo (atracción entre núcleos),  $\langle \Delta T \rangle$  se hace negativo y  $\langle \Delta V \rangle$  positivo, mientras que si dicho virial es positivo (repulsión entre núcleos) ocurre al revés. El enlace, atracción resultante entre átomos, implica por tanto un aumento global de la energía cinética electrónica y una disminución de la potencial también electrónica. En el caso más sencillo del  $H_2^+$  ( $U(R_e) = 2.79$  eV,  $R_e = 1.06$  Å) donde no hay canje ni correlación, sino sólo compartir el único electrón (hamiltoniano  $H_e = T_e + V_{nn} - V_{en}$ ), se da primeramente una compartición del electrón entre los dos núcleos, con la consiguiente disminución de la energía cinética electrónica, pero a

continuación la localización y polarización (direccionalidad) del enlace hace que la función de onda se haga más compacta, aumentando la energía cinética y disminuyendo la potencial, con el balance final del teorema de Hellmann-Feynman. El efecto extraño o aparente paradoja de disminución inicial de la energía cinética tiene un análogo clásico en los vuelos espaciales. Así para orbitar en torno a la luna y poder alunizar, un cohete que llega de la Tierra debe disminuir la energía cinética mediante un retrodisparo para pasar a una órbita lunar estable (todas tienen energía total tanto más negativa cuanto más bajas, pero a la vez la cinética irá en aumento en esas órbitas por el teorema del virial) e ir bajando sucesivamente a otras inferiores por el mismo mecanismo de disminuir primero su energía cinética (K. Ruedenberg, 1970).

Pasando a moléculas de más de un electrón, y en concreto a enlaces de dos o más electrones, aparece la correlación estática (Fermi) basada en la simetría de permutación y el espín total, y la correlación dinámica (Coulomb) debido a la repulsión interelectrónica. ¿Qué término predomina ahora, la disminución de la energía cinética o el aumento de la potencial negativa? En el enlace homopolar (covalente) predomina la disminución de energía cinética, mientras que en el caso heteropolar (iónico) lo hará el aumento de atracción núcleo-electrones (Ruedenberg, Schwarz). Más aún, ¿cómo se explica el problema de la formación de pares electrónicos de espín contrario y su paradójica localización, teniendo en cuenta el canje y las correlaciones estática (Fermi, con base en el principio de exclusión de Pauli) y dinámica?

El tratamiento DFT parte de la existencia de una relación funcional entre el observable, densidad electrónica, y la función de onda del estado fundamental de los sistemas electrónicos, a través de funcionales de la densidad de energías cinética y potencial. Esta densidad electrónica contiene toda la información del sistema (teorema Hohenberg-Kohn), pero no basta para visualizar el enlace químico, porque no siempre presenta un máximo en la posición de los enlaces, ni da la estructura electrónica en capas de los átomos, ni representa adecuadamente los pares electrónicos, lo cual es necesario para explicar la localización electrónica, el canje y la correlación (agujero de Fermi basado en el principio de exclusión de Pauli). La *función de correlación* par  $g_{\sigma\sigma}(r_1, r_2, t)$  de dos electrones del mismo spin  $\sigma$ , viene definida como la densidad local  $D_{\sigma}(r_1, r_2, t)$  dividida por la densidad media  $[n_{\sigma}(r_1, t) \cdot n_{\sigma}(r_2, t)]$ , o bien, en términos de la *probabilidad condicional*  $P_{\sigma}(r_1, r_2, t)$  o función Lennard-Jones de encontrar un electrón en  $r_2$  sabiendo que el otro está en  $r_1$ , o sea:

$$g_{\sigma\sigma}(r_1, r_2, t) = D_{\sigma}(r_1, r_2, t) / [n_{\sigma}(r_1, t) \cdot n_{\sigma}(r_2, t)] = P_{\sigma}(r_1, r_2, t) / n_{\sigma}(r_2, t) = 1 + h_{\sigma\sigma}(r_1, r_2, t)$$

dando la unidad más el factor de correlación o *función agujero de Fermi*  $h_{\sigma\sigma}(r_1, r_2, t)$ , que siempre es negativo (Savin, Silvi, Popelier). El significado del agujero de Fermi es evidente, pues es una medida de cómo la probabilidad en  $r_2$  se reduce debido al efecto de exclusión desde  $r_1$  de otros electrones con el mismo espín. En vez de usar  $P_{\sigma}(r_1, r_2, t)$ , que es difícil de evaluar directamente, se recurre a su promedio esférico  $P_{\sigma}(s, t)$  en una esfera de radio  $s$  en torno al punto  $r$ . Entonces se puede definir ELF, la *función de localización electrónica* (A.D. Becke y K. E. Edgecombe, 1990) como  $\eta_{\sigma}(r, t) = 1 / (1 + \chi_{\sigma}(r, t)^2)$ , donde  $\chi_{\sigma}(r, t) = P_{\sigma}(s, t) / P_{\sigma\text{gas}}(s, t)$ , sería el núcleo de la laplaciana de la probabilidad condicional  $P_{\sigma}(s, t)$ , escalada a la probabilidad del gas de electrones. Los pares electrónicos están precisamente confinados en

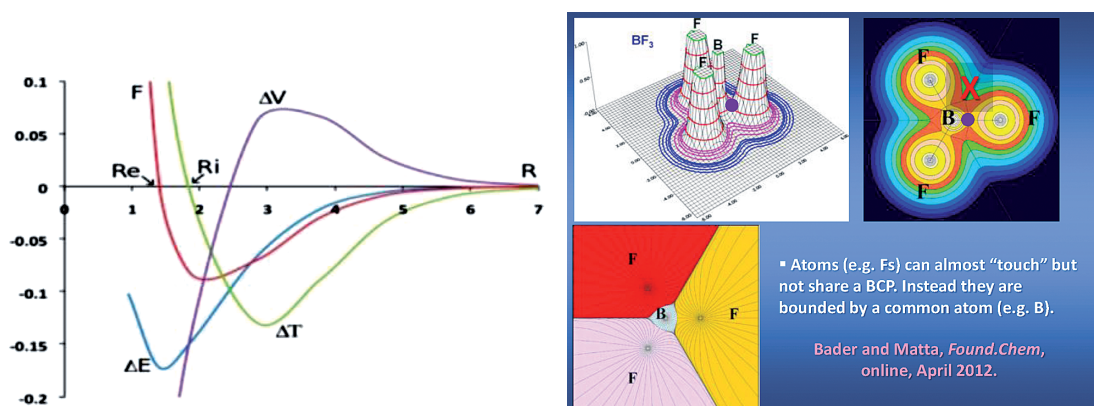
las posiciones de los mínimos (huecos) de esta función, lo que no deja de ser una paradoja. Para funciones de onda mono-determinantales, obtenibles por DFT,  $P_{\sigma}$  puede calcularse explícitamente en función de la densidad de energía cinética y de la densidad de corriente electrónica.

Frente al tratamiento DFT, el modelo de Átomos en moléculas (AIM) de R. Bader es un análisis topológico de las distribuciones de densidad mono-electrónica y por tanto es una teoría más bien a posteriori comparada con DFT. Comienza con la condición topológica de flujo nulo de la densidad de carga [ $\Delta\rho(r)\cdot n(r)=0$ ] como condición de contorno para la aplicación del principio de Schwinger de acción estacionaria en la situación de un sistema abierto, y divide el espacio en átomos topológicos. Aparecen *camino de enlace*, líneas de máxima densidad, que conectan núcleos vecinos en un sistema en equilibrio electrostático, y *puntos críticos* ( $\Delta\rho=0$ ). La laplaciana del punto crítico ( $\Delta\rho$ ) mide una concentración ( $\Delta\rho>0$ , asociada a capa cerrada, como en enlaces iónico, de H y van der Waals) o una disminución ( $\Delta\rho<0$ , enlaces covalente o dativo) de la densidad electrónica (**Figura 4b**). Las representaciones de la densidad electrónica no se ajustan a la descripción de los pares electrónicos de Lewis (1916), pero esta idea de pares va más allá de la localización y ayuda a entender el contenido físico de la correlación electrónica como hemos mostrado. La localización e individualización de pares que sobrevive en las funciones de onda correlacionadas (tratamiento CASSCF) ayuda en efecto a entender la correlación electrónica, en el sentido de que la correlación dinámica produce el agujero de Coulomb, y la polarización dinámica (respiración y distorsión orbitales) provoca la adaptación a una distribución específica. La popular teoría electrostática de repulsión de pares electrónicos (VSREP) de Gillespie (1960), que minimiza la repulsión de pares para explicar la estructura geométrica de las moléculas, no está por tanto reñida con la deslocalización de la función electrónica, antes al contrario, se ve favorecida por ella. Así se han propuesto variados índices numéricos (órdenes de enlace, etc.) con fines estructurales.

En resumen, la formación de pares electrónicos localizados, dada por la función de localización electrónica, ELF, en la teoría DFT, es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli que se manifiesta como hueco de Fermi. Este hueco está localizado al máximo cuando quedan excluidos de una región del espacio todos los otros electrones del mismo espín, mientras que el hueco está desparramado cuando no están localizados los pares electrónicos. La paradoja consiste en que la formación de pares electrónicos individualizados, en localización espacial sólo aparente, no está reñida, por tanto, con la deslocalización de cada uno de los electrones.

Finalmente debemos recordar que en una reacción química incluso elemental, el movimiento de los electrones, puede ser de un sólo electrón (reacciones de radicales), de un par de electrones (reacciones de adición y separación) o movimientos complejos de muchos electrones (reacciones de sustitución  $S_N2$ , pericíclicas, eliminación  $E_2$ ). Además, tenemos el principio de conservación de la simetría orbital, que afirma que un elemento de simetría (p.e. el plano de reflexión) se mantiene a lo largo del camino de reacción (reglas de Woodward-Hoffmann), lo cual permite construir diagramas de correlación, que muestran como se transforman los orbitales y sus energías en las reacciones químicas (p.e. cicloadiciones).

Para terminar este Apartado de Deslocalización de electrones en moléculas, podemos recordar que la *correlación electrónica* es el problema central de la Química Cuántica de átomos, moléculas y sólidos, lo que generalmente se aborda en la aproximación de interacción de configuraciones. La correlación electrónica es el ajuste del movimiento electrónico a las posiciones instantáneas de todos los electrones de una molécula, debido al principio de exclusión (correlación de canje) y a la repulsión electrostática (correlación Coulomb). El método HF describe, como hemos recordado, un sistema de fermiones, en términos de configuraciones, cada una de las cuales es un modelo efectivo de partículas separables. La energía de correlación es la diferencia entre la correspondiente a la función de onda HF y la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no relativista y no es directamente observable. En el tratamiento DFT, la densidad electrónica total se considera como una variable independiente en una teoría plurieléctronica. Para determinar la densidad se necesitan los orbitales monoelectrónicos Kohn-Sahn, que pueden obtenerse a través del potencial efectivo  $\gamma_{\text{eff}}$ . Si en ese potencial se eliminan las contribuciones coulombiana y la interacción electrón-núcleo, se puede hallar, en principio, la interacción de canje-correlación  $\gamma_{\text{xc}}$ , lo cual es un avance significativo en DFT respecto a HF. Sin embargo, los funcionales DFT son incapaces de dar cuenta correctamente de los procesos de transferencia de carga.



**Figura 4. a.** Teoremas del virial y Feynman aplicados al estado fundamental del  $\text{H}_2$ . Fuerza de Feynman  $F(R)$  sobre un protón y variaciones de energía cinética ( $\Delta T$ ), potencial ( $\Delta V$ ) y total ( $\Delta E$ ). (El enlace en  $R_e$  implica, respecto a átomos separados, un aumento de la energía cinética y una disminución doble de energía potencial). (R. Bader, *J. Phys. Chem A* **115**, 12667 (2011)). **b.** Topología de densidad electrónica en  $\text{BF}_3$ , mostrando caminos de enlace y puntos críticos. (R. Bader y col, *Found. Chem.* **15**, 253 (2013)).

Por otra parte, la *correlación* está relacionada con el *entrelazamiento*, el cual indica que el mejor conocimiento del todo no implica el mejor conocimiento de sus partes. Así, un estado puro de un par de sistemas cuánticos está entrelazado si no es factorizable, como en el estado singlete de dos partículas de espín  $\frac{1}{2}$ ,  $[1/\sqrt{2}(|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle)]$ . Por el contrario, un estado mezcla estará entrelazado si no puede representarse como mezcla de dos estados puros factorizables (V. Vedral, M. Plenio, 1997). Por ejemplo, el estado mezcla de un electrón  $1/\sqrt{2}(|\alpha(1)\rangle + |\beta(1)\rangle)$  entrelazado con el estado fijo de otro, mediante p. e. una operación CNOT (controlled NOT gate, en Computación Cuántica), da el estado  $1/\sqrt{2}(|\alpha(1)\alpha(2)\rangle + |\beta(1)\beta(2)\rangle)$ , coherente respecto a los dos estados puros  $|\alpha(1)\alpha(2)\rangle$  y  $|\beta(1)\beta(2)\rangle$ .



$\beta(2)>$ , pero donde cada uno de ellos es no separable ( $|\alpha(1)\alpha(2)>\neq |\alpha(1)>\otimes|\alpha(2)>$ ). Es decir, el estado  $|\alpha(1)\alpha(2)>$  liga el ir a la derecha de la partícula 1 con el ir a derecha de la partícula 2 y el  $|\beta(1)\beta(2)>$  se comporta de la otra manera y consecuentemente no aparece patrón de difracción. Este es un ejemplo donde el entrelazamiento destruye la coherencia, en este caso la interferencia. El entrelazamiento puede, así mismo, usarse como una medida de la correlación electrónica. También se ha estudiado el papel del entrelazamiento electrón-núcleo en la validez de la aproximación BO, con el resultado de la presencia de ese entrelazamiento en las proximidades del cruce de superficies y la total ausencia del mismo cuando la aproximación BO es exacta.

### ***APARTADO C: MOVIMIENTOS COHERENTES DE ÁTOMOS Y ELECTRONES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS (paradojas 5 y 6).***

#### **Paradoja 5. Paradoja tipo Feynman de la interferencia cuántica entre mecanismos clásicos de colisión reactiva (7)**

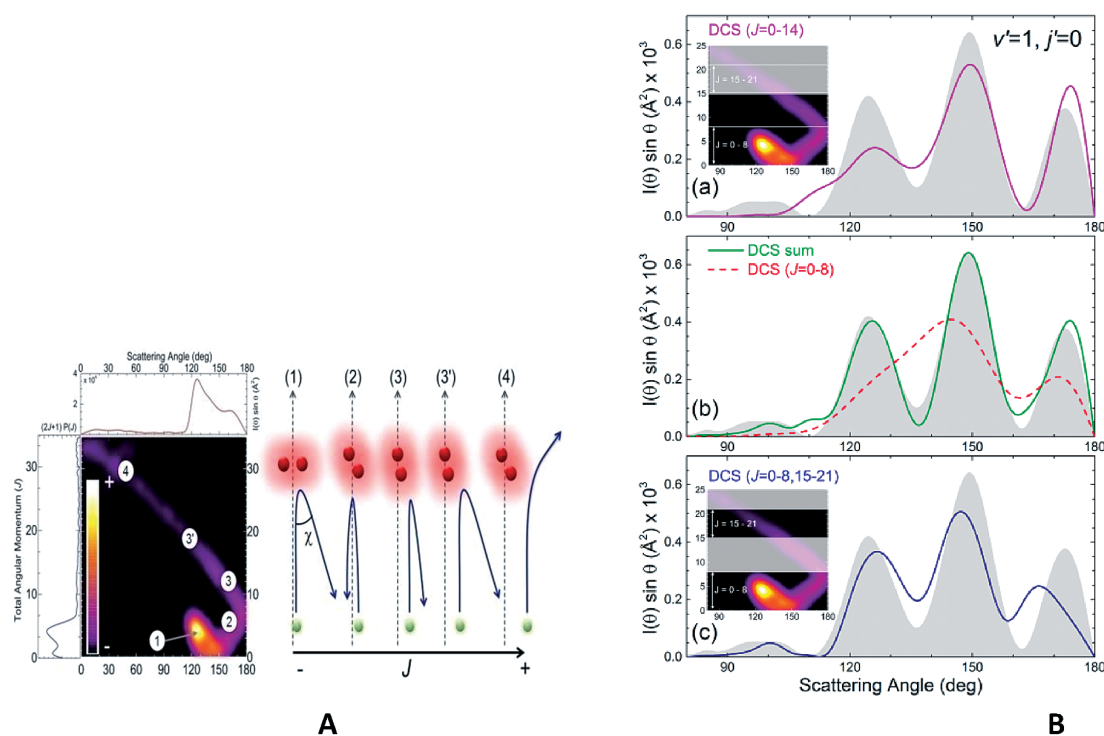
La reacción química, incluso la más sencilla, es un fenómeno complicado porque implica la reordenación de varias partículas, y a la vez es un proceso nítidamente cuántico, donde las condiciones de coherencia son muy exigentes. El tratamiento teórico cuántico conduce al cálculo de la sección eficaz diferencial  $I(\theta)\sin\theta$ , donde

$$I(\theta)=d\sigma/d\omega=1/k^2 [\sum_j(2j+1)d_{m',m}^j(\theta) \cdot S_{(v',j';v,j)}^j(\theta)]^2, \theta \text{ ángulo de deflexión,}$$

siendo  $d_{m',m}^j(\theta)$  la matriz de rotación reducida y  $S_{(v',j';v,j)}^j(\theta)$  elementos de la matriz de dispersión. Sin embargo, incluso en procesos reactivos sencillos de tres o cuatro átomos (tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$ , con 3 grados internos más 2 momentos angulares; ó  $AB + CD \rightarrow AC + BD$ , con 6 grados internos y 3 momentos angulares), se reproduce en general la dinámica estado a estado (secciones eficaces reactivas, distribuciones de energía y angulares de productos), mediante tratamientos clásicos incoherentes (*método de las trayectorias*). Pero eso no ocurre cuando, en el proceso real, es relevante la dinámica por debajo de la barrera clásica (*efecto túnel*), ni tampoco en presencia de *resonancias dinámicas* (estados del continuo con características, como la localización, más propias de estados ligados), ni finalmente en *la dinámica a bajas energías* ( $\lambda_{\text{DBroglie}}$  de partícula  $>$  longitud característica de la superficie de potencial), fenómenos todos ellos no corrientes en colisión reactiva, excepto cuando aparecen partículas pequeñas como el H.

Así, para la reacción experimental de intercambio  $H + D_2(v, j) \rightarrow HD(v', j') + D$ , con  $E_{\text{tot}} = E_{\text{col}} + E_{v,j}$ , y  $J = j + L$  constantes (3 grados internos y dos momentos angulares), el grupo de J. Aoiz en la Universidad Complutense de Madrid ha encontrado que no puede reproducirse adecuadamente, por trayectorias clásicas, la estructura experimental de patrón oscilatorio de picos de la distribución angular de la sección eficaz diferencial. Los resultados mecanocuánticos exactos se han obtenido por métodos independientes del tiempo (J. Z. H. Zahng, 1999). Pero, sorprendentemente, puede lograrse una buena reproducción de la ubicación de los tres picos, en un estudio de coherencia cuántica, mediante interferencia de ondas parciales caracterizadas

por intervalos delimitados de valores del momento angular total  $J$ , concordes con los dos mecanismos clásicos más sobresalientes y característicos de esta colisión, que son el *choque perpendicular* y el *colineal* (**Figura 5**). El primero se caracteriza por un pequeño parámetro de impacto (valores de  $J$  también pequeños), un ángulo de ataque lejos de la colinealidad y un estado de transición en forma de T, mientras que el segundo, más general, muestra una fuerte correlación  $J$ - $\theta$ , un ángulo de ataque casi colineal y un estado de transición colineal. En efecto, sin entrar en excesivos detalles, eligiendo intervalos conjuntos de  $J$  que implican a los dos mecanismos, se puede reproducir sorprendentemente los tres picos más salientes de la sección eficaz. El significado es el siguiente: 1) La superficie de potencial actúa como un interferómetro en que los dos mecanismos de colisión hacen el papel de caminos en un experimento similar al de la doble rendija; 2) La estructura de la distribución angular de los productos está causada por interferencia de ondas parciales provenientes de conjuntos de valores de  $J$  separados, concordes con ambos mecanismos, aunque, en general, las coherencias que se traducen en correlaciones en la sección eficaz, cuando los grupos de valores de  $J$  son muy diferentes, no suelen ser relevantes; 3) La coherencia cuántica juega, a veces, un papel clave en los procesos de dispersión reactiva estado a estado, como era de esperar, dada la naturaleza cuántica de la dinámica microscópica, máxime cuando está implicado el átomo de Hidrógeno (las resonancias dinámicas, tipo Feshbach o de forma, que ocurren entre



**Figura 5. A.** Función de deflexión clásica para la reacción  $\text{H}+\text{D}_2$  ( $v=0, j=0$ ) $\rightarrow$  $\text{HD}(v'=1, j'=0)$  +  $\text{D}$  a  $E_{\text{col}}=1.97$  eV. **B.** Interferencia entre diferentes mecanismos clásicos que, al mismo ángulo de dispersión, producen los múltiples picos observados en la sección eficaz diferencial del HD ( $v'=1, j'=0$ ) (F. J. Aoiz, P. Jambrina, R. Zare y otros, *Nature Chemistry* 7, 661 (2015)).

ondas parciales atrapadas en una barrera centrífuga, explican la estructura de la sección eficaz diferencial). En el tratamiento anterior hemos supuesto que basta con una única superficie de potencial y no se dan intersecciones cónicas ( $E_{\text{col}} > 3.5 \text{ eV}$ ), lo cual es cierto en el bajo rango de energías supersónicas consideradas ( $1.8 < E_{\text{col}} < 2.3 \text{ eV}$ ).

Esta paradójica observación de las interferencias en la distribución angular de los productos, causada por la participación de esos grupos de ondas parciales provenientes de dos mecanismos clásicos diferenciados, es, por tanto, enteramente análoga al experimento *gedanken* de difracción de partículas por dos o más rendijas discutido por Feynman en la década de 1960, que luego se ha materializado muchas veces, y concretamente aquí en la interferencia de átomos en las reacciones químicas elementales.

En este ejemplo de colisión reactiva queda reflejada la información detallada (incluyendo la sección eficaz diferencial) de la reactividad en función de la dirección angular de los productos (ángulo de dispersión), que depende del momento angular total, es decir, se supera ampliamente la mera información sobre la partición de energía (vibracional, rotacional y traslacional relativa) en los productos.

No deja de ser sorprendente, por otra parte, la pervivencia de estructuras dinámicas (órbitas periódicas, etc.) en sistemas físicos, como en el *billar tipo estadio* y similares, que dan estados propios cuánticos con cicatrices para la partícula, que remarcen una propensión clásica del sistema. Esto, por lo demás, es un aspecto del espinoso tema del caos cuántico. Otros temas relacionados (que expresan la paradoja de la correlación entre saber o no por donde pasa la partícula y la no formación o sí de la interferencia) son: la difracción cuántica de partículas grandes (fullerenos); los procesos de decoherencia al pasar del comportamiento cuántico al clásico; la interpretación de Copenhagen de la Mecánica Cuántica; el entrelazamiento cuántico como correlación no clásica entre dos o más subsistemas; etc.

## **Paradoja 6. Reacciones pericíclicas y paradoja de la supresión en la aproximación de BO de la densidad de corriente electrónica (8)**

La aproximación BO rompe la correlación entre los movimientos electrónicos y nucleares, en el sentido de que los electrones se ajustan instantáneamente al movimiento de los núcleos, cesando  $j$ , la corriente electrónica ( $j=0$ ) en ausencia de campos externos, lo que hace que se viole la ecuación de continuidad de la densidad electrónica ( $\partial\rho/\partial t + \text{div}j=0$ ) dando  $\partial\rho/\partial t=0$ . Los electrones de valencia crean un campo promedio que se comporta como una sábana o hamaca sobre la que se deslizan los núcleos. Cuando existe una velocidad nuclear finita (densidad de corriente dividida por la carga) la función de onda electrónica  $\Phi(r,R)$  debe tener la misma velocidad para seguir a los núcleos; sin embargo, si la función es real, la densidad de corriente es cero por definición [ $j = \hbar/2m_e(\Phi^* \cdot \nabla \Phi - \Phi \nabla \Phi^*)$ ], lo cual es una *clara incongruencia*. Por otra parte, esta falta de correlación de movimientos lleva a que en la interacción materia-radiación, formulada en el gauge de la velocidad (formulación  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ ), la parte electrónica no contribuya a la intensidad de líneas del espectro (*paradoja IR*),



lo que se corrige teniendo en cuenta que el momento dipolar electrónico es una función de la distancia internuclear, llegándose a la forma usual de los coeficientes de Einstein. Finalmente, incluso las *frecuencias de las líneas* del espectro no se explican si las verdaderas funciones vibracionales  $X(R)$  no tienen un acoplamiento residual con la parte electrónica.

Estas tres dificultades (incongruencia de la estructura electrónica, paradoja IR y acoplamiento residual) se resuelven de una tacada, como demostró A. Riera en la Universidad Autónoma de Madrid, si se procede a separar, en el hamiltoniano colectivo, el término cinético del centro de masas y a eliminar los términos de polarización de masas, quedando finalmente términos en que las coordenadas nucleares tienen componentes de coordenadas y masas electrónicas (A. Riera, B. Sutcliffe). Esto hace desaparecer las paradojas y recupera la densidad de corriente electrónica, que, ahora sí, sigue la traslación de los núcleos, más que el movimiento de vibración, de manera que las densidades de corriente electrónica y nuclear son lo mismo. De esta forma se explica también los buenos resultados que en BO se logran trabajando con las masas atómicas y no con las masas nucleares (N. Handy).

Como ejemplo, recientemente se ha logrado, por un método mixto experimental-teórico, recuperar la evolución de la densidad de electrones de valencia en la reacción pericíclica (reordenación sigmatrópica de Cope) del semibullvaleno  $C_8H_8$  en el estado electrónico fundamental, que implica, en un proceso concertado (veremos si sincronizado o no), la formación de un enlace C-C simple y la desaparición de otro, junto con el cambio de posición de dos enlaces dobles (6 electrones de valencia activos) todo ello con desplazamientos nucleares. La molécula no plana (grupo  $C_s$ ), formada por dos planos unidos por una charnela y un anclaje, presenta 8 enlaces C-C simples y 2 dobles (24 electrones de valencia en total) y el estado de transición pertenece al grupo  $C_{2v}$  (**Figura 6 A**). En esta reacción, la carga electrónica de valencia transferida entre los átomos es solamente una fracción de la carga de un electrón. Se requiere, en primer lugar, una cámara de pulsos de rayos X que dé resolución temporal en fs (a lo largo del camino de reacción) a añadir a la resolución espacial en fase gas y condensada. En segundo lugar, se necesita una sensibilidad suficiente para poder detectar las contribuciones de los 6 electrones activos, mediante la combinación del análisis estándar del patrón de dispersión total con la reconstrucción por teoría (a baja transferencia de momento) de la contribución de los electrones activos. Así, la variación de la probabilidad de dispersión diferencial para toda transferencia de momento  $Q$  ( $<10 \text{ \AA}^{-1}$ ), es:

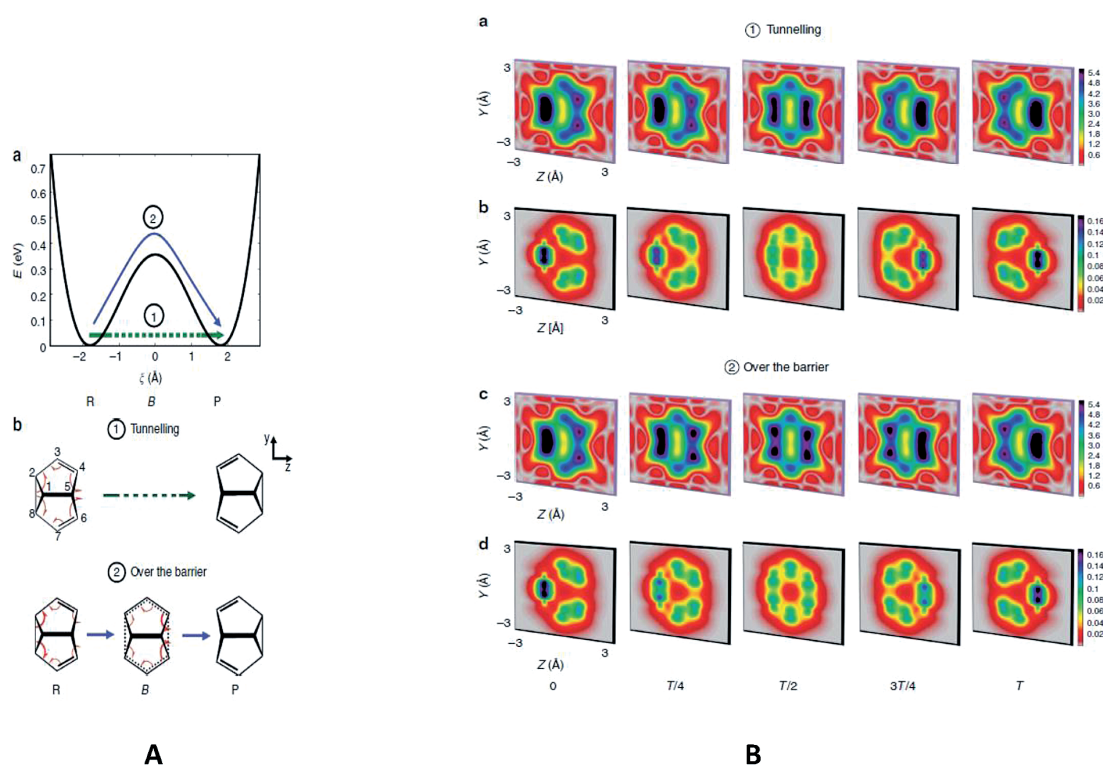
$$dP/d\Omega = (d\sigma_{Th}/d\Omega) \int dt j_x(t) \langle \chi(R, \tau) | \int dr \rho(r, R) \exp iQr | \chi(R, \tau) \rangle$$

( $\sigma_{Th}$ , sección eficaz de Thompson)

La densidad electrónica  $\rho(r, R)$  total se calcula en DFT mediante el método B3LYP (paquete de programa MOLPRO de H. J. Werner) y la función de onda nuclear  $\chi(R, \tau)$  se evalúa resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo a lo largo de la coordenada de reacción en la aprox. BO. A continuación se reconstruye la densidad electrónica de los electrones activos de valencia considerando transferencias de momento bajas ( $Q < 3,4 \text{ \AA}^{-1}$ ) hasta lograr por autoconsistencia la recuperación de la fase de scattering por un algoritmo híbrido de filtrado Fourier (Bredtmann, Ivanov, Dixit, 2014; Manz, Barth, 2013).

En definitiva se ha estudiado la reacción (que presenta una barrera de 0,36 eV entre dos pozos simétricos) en dos situaciones, una a  $E = 1,25$  eV, es decir, por encima de la barrera (con tiempo de reacción,  $t_r = 27,3$  fs) y otra a temperaturas criogénicas por túnel bajo la barrera ( $t_r = 970$  s). Se comprueba que por debajo de la barrera el proceso de flujo electrónico es sincronizado (la formación de un enlace va unida a la desaparición de otro), lo que no ocurre por encima de la barrera, donde a la mitad del tiempo, el flujo electrónico fuera de los enlaces iniciales es más rápido que en el caso túnel (Ver **Figura 6 B**).

En los dos ejemplos descritos, en las paradojas 5 y 6, se describen procesos coherentes en cada molécula dentro de un colectivo en fase gas, más que procesos de molécula única. Procesos de molécula única suelen realizarse con moléculas grandes biológicas (mediante microscopía de fluorescencia, pinzas ópticas, microscopios AFM, etc.) e incluso en fase condensada (en dispositivos electrónicos, y también con microscopios de efecto túnel, donde p. e. una molécula el pentaceno queda localizada en presencia de una red cristalina). Ordinariamente, las reacciones químicas ocurren en reactores, donde se produce la decoherencia por interacción con el medio.



**Figura 6. A.** Reacción periclicla, en el semibullvaleno  $C_8H_8$ , en los casos túnel y sobre barrera. **B.** Densidades electrónicas de valencia (a y c) y periclica (b y d) en los casos túnel y sobre barrera. (T. Brettmann y otros, *Nature Communications*, **5**, 5589 (2014)).

Como complemento de este Apartado de Movimientos coherentes de átomos y electrones en las reacciones químicas, debemos ampliar el tema a las aplicaciones de la Química Teórica (Dinámica Cuántica y Simulación con ordenador) dedicadas al estudio de la Dinámica Molecular de las reacciones químicas de moléculas genéricas, en situaciones coherentes ó no coherentes, mediante los métodos clásicos de simulación de trayectorias en fase gas, y métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular en fases condensadas, así como de métodos cuánticos, como la dinámica de paquetes de ondas (R. Kosloff, 1983) y los métodos de integrales de camino en Monte Carlo, etc. En primer lugar, conviene resaltar, que aunque los métodos dependientes e independientes del tiempo conducen a las mismas función de onda total y secciones eficaces de dispersión, hoy día, los métodos dependientes del tiempo están adquiriendo gran popularidad por su carácter intuitivo, simplicidad y fácil extensión a aproximaciones semiclásicas (D. Tannor, 2007). La aplicación quizás más fructífera, entre Dinámica Cuántica y Simulación con ordenador, ha sido la idea de computar y parametrizar los potenciales de interacción molecular usando los primeros principios de la Química Cuántica numérica, lo que fue llevado a cabo por R. Car y M. Parrinello en 1985. Ellos propusieron un esquema de propagación dinámica donde los orbitales se tratan como campos escalares que obedecen a la Mecánica Clásica. A diferencia del esquema Born-Oppenheimer, ahora no se exige una solución autoconsistente iterativa, dado que los orbitales y la energía potencial evolucionan continuamente en el tiempo, juntamente con el movimiento clásico de los núcleos. De esta forma, las ecuaciones Car-Parrinello reproducen la dinámica de los núcleos sin necesidad de diagonalizar el hamiltoniano en cada paso de la simulación. Incluso el método se puede extender a situaciones no adiabáticas (procesos fotoinducidos que tratamos en el siguiente apartado), aunque también pueden usarse otros procedimientos como el salto entre superficies (J. C. Tully, 1971). Los procesos unimoleculares y de transferencia intramolecular de energía en moléculas poliatómicas (sistemas hamiltonianos no lineales) han recibido también mucha atención (R. Marcus).

La Cinética Química macroscópica está basada en colectivos estadísticos no coherentes de moléculas reactivas (Teoría del Estado de Transición). La coherencia se pierde por fricción y difusión (ecuación de Langevin) dando un coeficiente de transmisión menor que la unidad (ecuación de Kramers).

Los métodos de integración numérica en sistemas hamiltonianos constituyen, por otra parte, un aspecto muy destacado del Análisis Matemático (J. M. Sanz Serna, 2007). Además, queda todo el apartado de sistemas dinámicos, como son los procesos de combustión (A. Liñán), las turbulencias e hidrodinámica (J. Jiménez Sendín), los sistemas altamente no lineales y caos clásico (I. Díaz), etc. Los métodos de simulación, para procesos de sistemas determinísticos, implican obviamente unas estadísticas, generalmente tipo Boltzmann y/o cuánticas, sobre las condiciones iniciales, si se quiere obtener una descripción válida del comportamiento macroscópico real.

## ***APARTADO D: FOTONES EN QUÍMICA Y BIOLOGÍA***

***Finalmente, veamos saltos tipo Frank-Condon y cruces entre superficies de potencial (paradojas 7) y, por último, saltos mortales sin red definida (paradoja 8).***

### Paradoja 7. Procesos no adiabáticos en dinámica y espectroscopía, y paradoja de la aparición de la fase de Berry en la función electrónica BO (9)

La teoría de los estados electrónicos moleculares es lo que se conoce como Química Cuántica, pero no se acaba ahí la Química. La dinámica de estados electrónicos excitados de moléculas poliatómicas implica casi invariablemente la rotura de la aproximación BO adiabática, dando lugar a la presencia de varios estados electrónicos próximos que muchas veces se cortan con aparición de transiciones diabáticas. La fase de Berry (1984) de los electrones es una fase topológica geométrica (no dinámica) entre dos estados electrónicos que se cortan (intersección cónica) y se acoplan (por momentos electrónicos y vibracionales), como consecuencia de la separación del movimiento nuclear y electrónico en el tratamiento de BO. Es, por tanto, una diferencia de fase adquirida en el curso de un ciclo geométrico sobre el espacio de parámetros del hamiltoniano, cuando el sistema experimenta un proceso adiabático. Es decir, la función de onda no retorna a su fase original después que sus parámetros cambien lentamente (adiabáticamente) en un circuito. El fenómeno de la aparición de fases geométricas en situaciones clásicas era bien conocido: comportamientos del péndulo de Foucault en distintas latitudes de la superficie terrestre; traslación paralela de un vector tangente en una superficie esférica; Traslación perpendicular en una banda de Möbius; Desplazamiento de fase de la luz polarizada (fase de Pancharatnam), etc. También aparece en situaciones cuánticas: Rotación de espinores [en la rotación  $\exp(-iS\Delta\phi)$ , con  $S=\sigma/2$  y  $\sigma$  la matriz de Pauli, el período del espinor es dos veces más largo que el período de precesión]; Efecto Aharonov-Bohm, donde la probabilidad de encontrar la partícula en la región de interferencia viene asociada a la fase  $(e/hc)\oint A\cdot dr$ ; efectos Hall cuánticos, entero y anómalo; etc.

Cuando hay dos estados electrónicos adiabáticos ( $\phi_1$  y  $\phi_2$ ) que se cortan, aparece una forma cónica como consecuencia de los elementos no diagonales de la matriz hamiltoniana en una base diabática real ( $\psi_1$  y  $\psi_2$ )

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & \text{sen } \theta/2 \\ -\text{sen } \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

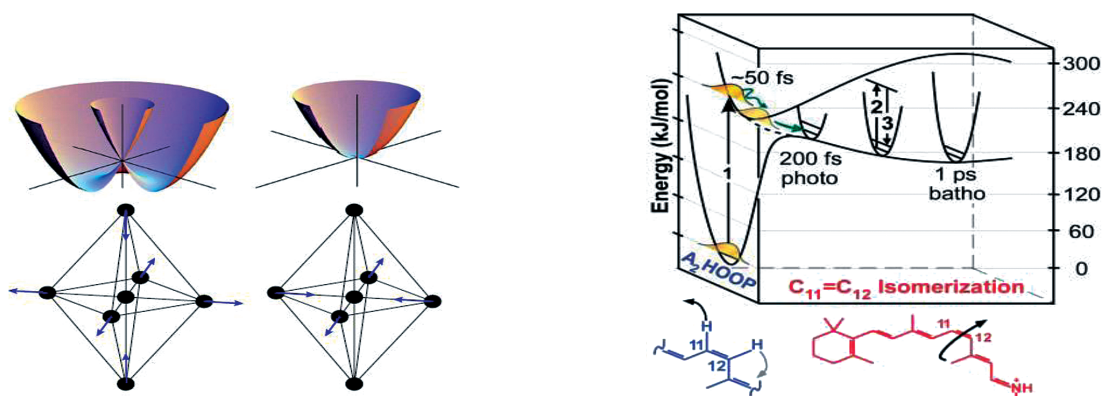
siendo  $\theta$  un ejemplo de fase geométrica. La aparición de la fase de Berry es, por tanto, un claro indicio de intersección cónica de superficies. Por otra parte, es un fenómeno general que los modos normales vibracionales están rotados respecto a los del estado fundamental, para mantener la simetría de la función de onda total (efecto Duschinsky, 1937). Las interacciones entre momentos angulares electrónicos y vibracionales se producen de varias maneras: a) en moléculas poliatómicas lineales (efecto Renner-Teller, 1934) aparece un desdoblamiento del estado electrónico en dos, cuando la molécula se distorsiona por vibraciones de flexión; b) en moléculas poliatómicas (generalmente iones y radicales) no lineales (efecto Jahn-Teller, JT, 1937) el desdoblamiento aparece por vibraciones no simétricas dando dos superficies con mínimos excéntricos respecto al eje de simetría de la molécula (ver **Figura 7a**). Los efectos JT que aparecen en radicales ( $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ) pueden ser de varios tipos ( $E \otimes e$  y  $T \otimes (e + t_2)$ , etc.) según los acoplamientos vibrónicos compatibles con la simetría molecular. Estos efectos JT también son importantes en sólidos para explicar la superconductividad y la magnetorresistencia colosal.

La fase de Berry es una consecuencia directa de la aproximación BO y muchas veces es nula. Su cálculo se hace siguiendo la evolución adiabática (lenta) del estado inicial  $\psi_n(r, t=0)$  a otro estado  $e^{i\theta(t)} \psi_n(r, t)$ , del que difiere en un factor de fase. Aplicando a este estado la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y proyectando sobre sí mismo se obtienen para la variación de fase dos términos:

$$d\theta(t)/dt = i\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle \cdot dr(t)/dt - E_n/\hbar,$$

donde el primero,  $\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle$ , es el vector en el espacio nuclear, y el segundo, el elemento de matriz en la función electrónica, es decir, aparecen dos componentes de la fase, una *dinámica*, asociada al tiempo  $(-1/\hbar\int E_n dt)$  y otra *geométrica* asociada al camino  $(i\int\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle\cdot dr)$ . Aplicando el teorema de Stokes se obtiene para esta última una expresión  $(\oint dS\cdot(\nabla\times i\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle))$  que es la componente normal de un flujo,  $\nabla\times i\langle\psi_n|\nabla\psi_n\rangle$ , integrado sobre la superficie S.

Entre las aplicaciones de la fase de Berry, figura la explicación definitiva del comportamiento en Fotoquímica de las transiciones electrónicas por efecto de la presencia ubicua de las intersecciones cónicas, que forman embudos (funnels) que conectan estados excitados con el estado fundamental de los productos, y donde es la dinámica electrónica la que se ralentiza hasta los tiempos de la dinámica nuclear en la escala de femtosegundos ( $1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$ ). En la intersección cónica del  $\text{NH}_3$  (Figura inicial) la fase de Berry vale  $\pi$ . Así mismo, es importante en los procesos de fotodisociación y fotoisomerización con láser, en la Espectroscopía de fotoelectrón, en las reacciones no adiabáticas de semiconductores (células Grätzel), etc. El *control cuántico* de procesos químicos trabajando con láseres pulsados y toda la *Femtoquímica*, en la medida que trabaja con superficies de potencial en estados generalmente excitados, e incluyendo la coherencia vibracional al propagar *paquetes de onda vibracionales*, cae de lleno en este apartado. Como ejemplo se muestra el proceso de isomerización del retinal, cromóforo de la rodopsina, en el mecanismo de la visión (**Figura 7b**).



**Figura 7. a.** Potenciales adiabáticos del efecto Jahn-Teller  $E\otimes e$  para la molécula  $\text{ML}_6$  distorsionada cargada (izda.) fase de Berry 0 y no distorsionada neutra (decha.) fase de Berry  $\pi$ . **b.** Femtoquímica de isomerización del retinal en el proceso de la visión, fase de Berry  $\pi$  en el cambio de cis a trans.

(R. A. Mathies, *Science* **310**, 1006 (2005)).



En los experimentos unimoleculares de fotodisociación, además de la partición de energía y dispersión angular de los productos (ión y fotoelectrones), puede obtenerse información de la correlación (orientación, alineamiento) entre la polarización del campo láser (en coordenadas de laboratorio) y la velocidad de retroceso de los productos, lo que conduce a las imágenes 2D del mapa de velocidades. Más aún, se puede obtener la polarización del momento angular electrónico, el cual dependerá de las superficies de potencial exploradas, así como de la distribución angular de los fotoelectrones, mediante lo que se llaman microscopios de reacción (J. Ullrich y R. Moshhammer, 1994). Finalmente se puede obtener información en coordenadas fijas en la molécula, más que fijas en el laboratorio, si se trabaja con técnicas de coincidencia ión-electrón.

Debemos recordar, por otro lado, que aunque los experimentos en Femtoquímica implican coherencia cuántica, sin embargo no son experimentos de molécula única (cada paquete del haz molecular pulsado implica normalmente  $\sim 10^{10}$  moléculas, que interacciona con un pulso de luz con un número mucho mayor de fotones, sincronizado con él) pero la imprecisión en la posición de una molécula  $\Delta x$ , respecto a la del grupo  $\langle \Delta x \rangle$  (en relación al impacto con el fotón), suele ser menor que  $0.05 \text{ \AA}$ , algo tolerable con la coherencia en fase. Tampoco son experimentos de colectivo único, dado que a cada tiempo de retardo, en el seguimiento del proceso estroboscópico total de la reacción, corresponde un colectivo distinto (distinto paquete molecular) aunque completamente equivalente a los anteriores y siguientes. Cada punto temporal del camino de reacción corresponde, por lo tanto, a un hecho distinto, que se secuencia únicamente repitiendo el experimento a tiempos consecutivos. Esto es necesario, dado que en la estroboscopia cuántica, la interacción con los fotones modifica por definición el estado de la molécula, lo que no ocurre en la estroboscopia clásica. Por lo demás, en todos estos procesos con haces y pulsos, y en general en todo proceso de difracción, aparece el problema de la sincronización y origen de tiempos.

### **Paradoja 8. Dinámica de electrones en attosegundos y paradoja de una Química sin superficies de potencial en una era post-BO (10)**

Estamos llegando al final de nuestro camino de paradojas. Después de haber construido todo el andamiaje de estructuras químicas, ¿estamos ahora dispuestos a derribarlo o someterlo a un terremoto? ¿Qué ocurre si introducimos una escala fina de tiempos para medir el movimiento de los electrones en la materia ordinaria? Los electrones en átomos y moléculas tienen un movimiento muy rápido pero finito, que debe estar acoplado al movimiento de los núcleos (el período del electrón en la primera órbita de Bohr es del orden de  $152 \text{ as}$ ;  $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ). Para detectar esta dinámica electrónica en la escala de sub-femtosegundos se precisan pulsos de luz de similar frecuencia, que por el principio de incertidumbre implica una energía de unos pocos eV ( $\Delta t \Delta E = \hbar$ ; para  $\Delta t = 10^{-16} \text{ s}$ , resulta  $\Delta E \sim 6 \text{ eV}$ ), la cual cae en la zona de los rayos X y abarca además una amplia banda de estados electrónicos moleculares. Esto supone, en primer lugar, eliminar la limitación de hablar de centros atómicos, abriéndonos a la dinámica de los electrones internos (origen de los rayos X, procesos Auger, etc.). Por otra parte, con campos externos muy grandes, del orden o por encima de las interacciones coulombianas atómicas (densidad de radiación  $> 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), que actúan en procesos fotoinducidos muy

importantes en Química y Bioquímica (Visión, Fotosíntesis, etc.), lo que se obtiene es un *paquete de ondas electrónico* no estacionario o *excitón*. En Femtoquímica teníamos un *paquete de ondas vibracional* en estados electrónicos definidos. Finalmente pues, podemos hablar de *Química sin superficies de potencial* al tener que usar una CL como superposición coherente de un conjunto de estados electrónicos cuasi-degenerados. Esto supondría, en definitiva la superación de la aproximación BO y la imposibilidad de usar la idea de centros atómicos sin explicitar capas electrónicas internas.

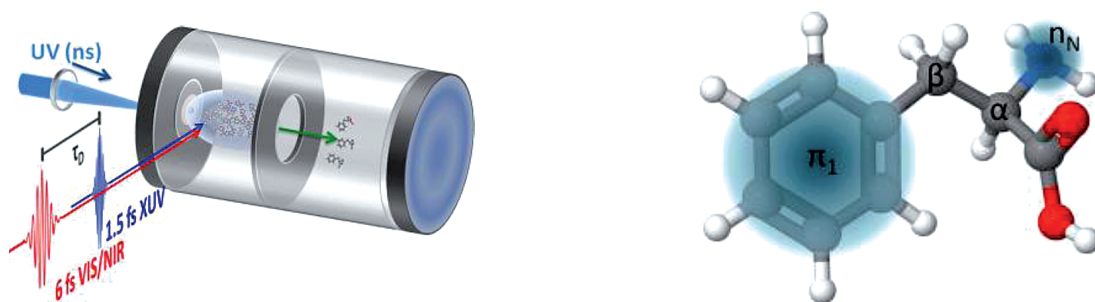
La *Attofísica* es una rama importante de la dinámica electrónica coherente con control del tiempo en procesos de correlación electrónica y de movimiento sincronizado electrón-núcleos (migración de carga, eyección de electrones, efecto túnel, dinámica de la ionización y recolisión, etc.). Su tecnología (P. Corkum, F. Krausz, primeros experimentos en 2001) implica una combinación de los láseres pulsados de femtosegundos con la física de la colisión electrónica en fase gas para generar, por altos armónicos (HHG), pulsos de luz en attosegundos. Los pulsos láser en *Attofísica* son la réplica coherente del pulso electrónico de recolisión electrón-ión, visto a través del momento dipolar de la transición radiativa. En lo que nos interesa, habrá *Attoquímica* si la dinámica electrónica tiene efectos sobre el movimiento de los núcleos y, por tanto, dado que así ocurre, pensamos que tiene sentido en Química una escala temporal electrónica en as (R. Levine). Materializar la idea de que, en la reacción química, son los electrones de valencia (nube de moscas) los que llevan del ronzal a los núcleos (manada de elefantes) a otros escenarios estructurales, supone llegar a la escala de as o al menos de sub-fs y preparar un paquete de estados electrónicos, cuya coherencia se mantenga antes que llegue la relajación vibracional intramolecular (esta última ocurre en la escala de los ps). La localización electrónica que resulta en estos procesos coherentes,  $\Delta x = (p/m)\Delta t$ , [donde  $p/m \approx c\alpha$  ( $2.10^6$  m/s; con  $c$  velocidad de la luz y  $\alpha$ , cte de estructura fina) y  $\Delta t \approx 150$  as], es por consiguiente del orden de  $3 \text{ \AA}$ , lo que indica un desparramo electrónico considerable. La evolución temporal de la coherencia se persigue resolviendo la ecuación Liouville-von Neumann de la matriz densidad ( $i\hbar dp/dt = [H, p]$ ), que en el caso de dos niveles conduce a la representación Feynman-Vernon-Hellwarth (FVH) o ecuación óptica de Bloch para la representación geométrica del ciclo de Rabi.

Los *experimentos* en Attofísica incluyen moléculas pequeñas, pero también biomoléculas, nanopartículas y superficies sólidas (P. Echenique, 2004). Un experimento ideal incluye la secuencia bombeo-sonda de dos pulsos, uno de XUV y otro IR intenso de pocos ciclos (G. Sansone), que conduce a la localización de la distribución de carga en el ión molecular; pero en la mayoría de casos hay que contentarse con un pulso aislado en as, estabilizado por el máximo de la fase envolvente del pulso (CEP) que suministra a través de altos armónicos (HHG), información molecular (M. Lein). Los *cálculos dinámicos* en moléculas de interés bioquímico (aminoácidos) avalan la necesidad de incluir una escala sub-fs en Química para estudiar la migración de carga en situaciones de migración de hueco y electrón (L. Cederbaum, R. Levine, R. Remacle).

Los *fenómenos* que pueden ahora medirse o controlarse son: 1) Fotoemisión de electrones de los orbitales y seguimiento de los paquetes de onda generados, que acompañan a la creación del hueco-electrón y conducen a la migración de carga (Cederbaum); 2) Dinámica

de la fotoexcitación y fotoionización, y la Física de la recolisión; 3) Espectroscopía de la absorción transitoria en attosegundos; 4) Espectroscopía de fotoelectrón; 5) Correlación electrónica y dinámica molecular ultrarrápida con control de la localización electrónica, etc. Las *nuevas temáticas* que parecen, en comparación con la Fotoquímica tradicional, dan información sobre: a) La correlación electrónica y la correlación electrónica-nuclear; b) Los tiempos de desfase, medidos como  $\Delta t = \hbar d\theta/dE$ , para calcular tiempos túnel, fotoemisión, eyección, recolisión, etc; c) Dinámica de los electrones en la materia ordinaria. Todo ello nos hace ver la limitación del teorema de Koopmans (no incluye la reorganización de orbitales por ionización, ni la correlación electrónica por ionización), así como la diferencia entre transferencia (en fs) y migración de carga (en as), los requerimientos de la coherencia en la localización electrónica, etc.

Como ejemplo, se muestra la migración de carga en el aminoácido fenilalanina desde el átomo de Nitrógeno del grupo amino hasta el grupo fenilo a través de un puente de dos átomos de Carbono (ver **Figura 8**), midiendo el rendimiento del ión doblemente cargado en función del retardo entre dos pulsos láser, uno UV y otro IR.



**Figura 8.** Migración de carga (hueco positivo) desde el nitrógeno del grupo amino del aminoácido fenilalanina hasta el grupo fenilo a través de un puente de dos átomos de carbono ( $\alpha$  y  $\beta$ ) en menos de 30 fs usando dos láseres con retardo (L. Belshaw y otros, *Phys. Chem. Lett.* **3**, 3751 (2012)).

Los sistemas más interesantes se refieren al seguimiento conjunto o en coincidencia del movimiento de los núcleos y electrones, dado la dificultad de seguir el movimiento exclusivo de los electrones, por limitaciones del principio de incertidumbre. Así la fotodisociación cis-trans de moléculas anillo con enlaces dobles 1-3 es un paradigma de la evolución electrónica en polienos. Mediante pulsos de rayos X blandos se ha logrado (S. Leone, 2017) seguir la dinámica electrónica de fotodisociación del 1-3 cicloexadieno, desde el estado inicial  $\pi\pi^*$  (60 ps), pasando por un estado intermedio donde el enlace  $\sigma$  se rompe para abrir el anillo (110 fs), hasta el estado final donde aparecen los enlaces  $\pi$  ( $>150$  fs). Mientras, los núcleos se han movido durante sólo 80 fs.

Como complemento de este Apartado de Fotones en Química y Biología, y con el enfoque moderno de lo que se conoce como Ciencias de diseño (con base en la ingeniería y computación), queda por resaltar la importancia y el interés de los métodos de control cuántico coherente mediante pulsos láser en las escala de femto y quizás hasta de attose-



gundos. Toda reacción química a nivel microscópico es una reordenación de centros atómicos y electrones de valencia y, por tanto, la Química está gobernada por la dinámica de partículas eléctricamente cargadas. Esta dinámica se puede controlar fácilmente mediante campos electromagnéticos pulsados, en la práctica por pulsos ultracortos del láser. En todos los casos se necesita al menos dos pulsos láser, bombeo y sonda, el primero para crear un estado superposición cuántico (que no sea un estado estacionario) que evoluciona en el tiempo hasta que el segundo pulso (pulso sonda) lleva al sistema a un estado final estacionario (ligado o continuo). En este esquema estroboscópico, estamos siempre en óptica no lineal (al menos dos fotones y, en general dos paquetes de onda de  $n$ -fotones) donde el requisito más exigente es la coherencia de la fase, que implica coherencia en fase de cada pulso láser, coherencia en fase en el estado superposición de las partículas, sean átomos, electrones, o ambos.

En las dos últimas décadas del siglo pasado, con la llegada del láser de estado sólido Ti:Zafiro, que da pulsos de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) en la zona espectral infrarroja, se pudo prestar atención al movimiento de los átomos dentro de la molécula (vibraciones, rotaciones) dado que el período del pulso está próximo al período de esos movimientos. Además, los retardos controlados entre ambos pulsos de bombeo y sonda, permiten seguir la vida de la entidad química, llamada estado de transición, y por ende la rotura y formación de los enlaces químicos (Femtoquímica). En estos experimentos, así como en los tratamientos teóricos y de simulación, se estudió solamente el movimiento de los átomos sobre superficies de potencial definidas dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, sin atender al movimiento de los electrones, que se mueven con períodos mucho más cortos, del orden de attosegundos ( $10^{-18}$  s). Sin embargo, como hemos dicho, al comienzo de este siglo, con la caracterización de pulsos de attosegundos, usando una tecnología completamente diferente pero manteniendo el esquema estroboscópico (bombeo, sonda), se puede estudiar el movimiento neto de los electrones. De esta manera podemos tener a mano la descripción completa (movimientos coherentes de átomos y electrones) de la reacción química. Sin entrar en los diferentes tipos de control (coherente, óptimo, etc.), ni en el problema general de la controlabilidad, sólo hay que destacar la dificultad de controlar la dinámica electrónica, dado que, como se ha dicho, se precisan pulsos láser en la zona de UV ó de rayos X, que arrastran para  $\Delta t = 10^{-16}$  s, una imprecisión energética de  $\Delta E \sim 6$  eV, a lo que corresponde una deslocalización electrónica muy grande del orden de 2 ó 3 Å. Esto hace que, de momento, la técnica más útil sea la Espectroscopía de fotoelectrón resuelta en el tiempo, que es sensible, a la vez, a las configuraciones electrónicas y a la dinámica vibracional del ión resultante. Las ventajas de esta técnica radican en que carga y masa del ión son fácilmente detectables, y también están bien caracterizados los estados electrónicos más bajos de ese ión. Por tanto, es posible el control cuántico de las dinámicas de ionización, fotoisomerización y de migración de carga, que implican procesos acoplados electrón-núcleo en la zona de subfemtosegundos (sin llegar a attosegundos), pero faltaría el control de la dinámica de electrones en estados ligados moleculares y atómicos, dada la limitación que impone el principio de incertidumbre. No obstante, desde el punto de vista de la Química, tenemos una panorámica bastante detallada del proceso reactivo conjunto de centros atómicos y electrones de valencia, como hemos visto en el caso de la fotoisomerización cis-trans de polienos, lo cual presenta aplicaciones en el diseño de motores moleculares (J. Sauvage, J. Stoddart y B. Feringa) y en electrónica molecular (M. Ratner).

#### IV. DIGRESIÓN SOBRE EL ESPÍN EN QUÍMICA (11)

Aunque en esta comunicación hablamos de paradojas que aparecen como consecuencia del principio de estructura, tal como se refleja en la aproximación BO, resulta claro que el principio de (anti)simetrización se nos cuela, acompañando al principio de superposición, como una consecuencia epistemológica de la no contradicción. En Mecánica Cuántica las partículas idénticas deben ser completamente indistinguibles, ya que no podemos especificar más que un conjunto completo de observables conmutables para cada una de ellas. La indistinguibilidad de partículas viene descrita, en principio, por la *simetría de permutación* del grupo de permutaciones del conjunto de partículas, debido a que se originan *degeneraciones de intercambio* (J. J. Sakurai). Para cualquier clase de representación del grupo de permutaciones, la densidad de probabilidad del conjunto de partículas  $\Psi^2$  ( $\Psi = \langle x_1, x_2, \dots, x_n | 1, 2, \dots, n \rangle$ , donde  $|1, 2, \dots, n\rangle = |1\rangle \otimes |2\rangle \otimes \dots \otimes |n\rangle$ , es decir, producto tensorial de estados individuales o estados producto) es un invariante de ese grupo en cualquier permutación del mismo. Así para un sistema de 3 partículas idénticas, que definen el grupo  $S_3$ , incluyendo las tres transposiciones binarias  $P_{12}$ ,  $P_{13}$  y  $P_{23}$  y las permutaciones cíclicas  $P_{123}$  y  $P_{132}$ , es decir  $S_3 = \{E, P_{12}, P_{13}, P_{23}, P_{123}, P_{132}\}$ , la tabla de multiplicación del grupo origina  $3!$  estados o kets posibles. De estos seis kets sólo dos son totalmente simétricos (signo +) o antisimétricos (signo -), y los podemos definir por CL como:

$$|\text{ket}\rangle = 1/\sqrt{3!} \{ [ |123\rangle \pm |213\rangle ] + [ |231\rangle \pm |321\rangle ] + [ |312\rangle \pm |132\rangle ] \}$$

que son eigenkets simultáneos de  $P_{12}$ ,  $P_{13}$  y  $P_{23}$ , pero quedan, por consiguiente, otros cuatro que no son totalmente simétricos y no pueden existir por el principio de Pauli: “Los únicos estados posibles de un sistema de  $n$  partículas idénticas con espín  $s$ , son aquellos en los que la función de onda total es simétrica para los valores de  $s$  enteros y antisimétrica para valores semienteros,  $P_{ij}\Psi = (-1)^{2s}\Psi$ ”. Por tanto la conservación de la densidad de probabilidad no exigiría la simetría de la función de onda y, en consecuencia, el principio de exclusión de Pauli es un requerimiento de base exclusivamente experimental más estricto que la invarianza de permutación o degeneración de intercambio. La conexión entre el valor del espín (estadísticas de espín de bosones y fermiones) y la simetría de permutación de la función de onda todavía se desconoce, y por este motivo Messiah (1962) introdujo explícitamente el Principio de Simetrización, independiente del principio de superposición de la MC, con el enunciado: “Los estados de sistemas de partículas idénticas deben ser simétricos o antisimétricos bajo la acción de operadores de permutación”. En este sentido, la simetría de la función de onda conlleva la indistinguibilidad, pero no al revés.

Las implicaciones filosóficas son interesantes y se han originado intensos debates sobre el significado de las nociones de identidad, individualidad e indistinguibilidad. Así, respecto a la identidad, el principio clásico de Leibniz de *identidad de indiscernibles* que impide la existencia de objetos distintos si tienen todas las propiedades en común, se viola en MC, ya que aunque sean idénticos son numéricamente distintos. La individualidad, entendida como localización espacio-temporal excluyente de otras partículas, plantea problemas, como el llamado agujero de Fermi. Por ejemplo, en el caso de los dos electrones del helio, las funciones de onda totales deben ser antisimétricas ( $s=1/2$ ), lo que se consigue como productos

de funciones espaciales (una simétrica y otra antisimétrica) y de espín (una antisimétrica y tres simétricas) en la forma

$$\Psi_{\text{singlete}} = 1/\sqrt{2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{\text{triplete}} = 1/\sqrt{2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \{ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \text{ ó } \alpha(1)\alpha(2) \text{ ó } \beta(1)\beta(2) \}.$$

La individualidad excluyente de los electrones está en entredicho cuando la densidad de probabilidad de intercambio o canje  $[\varphi_a^2(1)\varphi_b^2(2)\varphi_a^{*2}(2)\varphi_b^{*2}(1)]$  no es despreciable, lo que sucede en el estado singlete, mientras que en los estados del triplete los electrones se evitan espacialmente y el término de densidad de probabilidad de intercambio es despreciable. De todo esto da cuenta el operador de Fock en el tratamiento HF, donde el término de intercambio depende de la simetría del estado. Por supuesto que existe la interacción espín-espín pero es muy pequeña en comparación con la de intercambio. Cuando en un átomo tenemos  $n$  electrones externos, los valores del número cuántico  $S$  pueden ser  $S=n/2, n/2-1, \dots, 1/2$  ó  $0$ , lo que determina la conocida ley de alternancia de multiplicidad de espín  $(2S+1)$  en los diferentes grupos del Sistema Periódico. Finalmente, la individualidad entendida como independencia incluso entre partículas muy alejadas, está reñida con la conservación de la simetría como ya resaltó N. Bohr al resolver la paradoja EPR (1935) en versión D. Bohm de partículas de espín  $1/2$ , o más en concreto con la correlación de espines en el entrelazamiento cuántico (J. Bell, 1964).

La limitación que impone la simetría conduce sin embargo a una complejidad inusual si la comparamos con una Química hipotética sin espín electrónico ni nuclear. En efecto, el espín de las partículas (electrones, núcleos) es el causante de la estructura fina (acoplamiento espín-órbita) e hiperfina (acoplamiento espín nuclear  $\mathbf{I}$  con el momento angular electrónico  $\mathbf{J}$ ) de los espectros electrónicos atómicos y moleculares, así como, en presencia de campo externo, del efecto electrónico Zeeman anómalo ( $S \neq 0$ ), y del nuclear Zeeman (RMN). Conviene tener en cuenta los muy distintos órdenes de magnitud de estos desdoblamientos: en estructura fina,  $\approx 10^{-4}$ - $10^{-1}$  eV; en hiperfina,  $< 10^{-10}$  eV; en RMN,  $< 10^{-8}$  eV; etc; así como su ubicación en zonas muy alejadas unas de otras en el Espectro electromagnético. Más importante que estos desdoblamientos es el efecto de la simetría de la función de onda; sabemos que la simetría limita el número de estados electrónicos posibles, así por ejemplo, en el átomo de N ( $Z=7$ ) en la configuración  $1s^2 2s^2 2p^3$  el número de estados electrónicos es solamente 20, que se agrupan en los términos electrónicos  $^4S_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2,3/2}$  y  $^2P_{3/2,1/2}$  debido a que hay tres electrones  $p$  equivalentes (dos números cuánticos  $n$  y  $l$  iguales); si los orbitales  $p$  no fueran equivalentes originarían hasta 132 estados. Por otra parte, la simetría da origen a dos estadísticas poblacionales muy distintas (Bose-Einstein y Fermi-Dirac), donde los números de ocupación vienen dados por  $n_i = 1/((\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) \pm 1)$ , siendo  $\mu$  el potencial químico ó nivel de Fermi, con consecuencias muy llamativas, baste recordar el fenómeno de la condensación de Bose-Einstein. En un sistema macroscópico, p.e. un mol de espines, no conocemos el estado promedio (estado mezcla) y debemos contentarnos con un operador promedio, la matriz densidad,  $\rho = \sum w_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ , donde  $w_i$  es la probabilidad (para espín  $1/2$ ,  $1/Z \exp(-\beta \hbar \omega/2)$ ;  $Z = \text{tr}(\exp(-\beta H))$ , función de partición). Además, debemos recordar que las aplicaciones, con sentido químico más significativo, son las que usan las técnicas de RMN multidimensional de pulsos, como brevemente indicamos al final de esta comunicación, así como las de RPE.

Si hablamos de procesos coherentes, debemos recordar que el experimento Stern-Gerlach representa el primer ejemplo de control cuántico de un proceso microscópico. La quiralidad también aparece en el espín: Aplicando pulsos de luz polarizada circular, se pueden generar haces de electrones con polarización de espín, efecto que se produce debido al acoplamiento espín-órbita.

En Química se suelen cometer errores conceptuales asociados al espín, como si la energética de espín fuera una interacción muy fuerte, alguno de los cuales hemos indicado en el caso de moléculas fluxionales, origen del enlace químico, etc. Entre ellos destacan el suponer que: 1) El enlace químico sea debido a la energética de espín entre dos electrones, cuando hay enlace incluso con un único electrón y es debido a fuerzas electrostáticas; 2) La repulsión entre átomos no enlazados se deba a que los electrones con espín paralelo se repelan, cuando, como hemos dicho, es debido a la simetría de la parte espacial de la función de onda del par electrónico, es decir a la densidad de probabilidad de intercambio o canje; 3) la separación en energía entre singletes y tripletes sea debida a la energética de espín, cuando es debida a la densidad de energía de probabilidad de intercambio en la parte espacial; 4) La existencia de estados de alto y bajo espín en los metales de transición, sea debida también a la energética de espín, cuando es debido a la simetría; 5) Las susceptibilidades paramagnéticas vengan dadas por la energética de espín, lo cual tampoco es cierto; 6) Las densidades de espín vengan dadas por la energética de espín, sino por la simetría; 7) El espín se deba conservar en las reacciones químicas, cuando sabemos que el momento angular de espín total  $S$  no es un buen número cuántico; 8) El mecanismo de muchas reacciones venga dado por la energética de espín, sino por la intersecciones cónicas; 9) En el curso de una reacción química Singlete  $\leftrightarrow$  Triplete, ocurra una transición electromagnética de espín como en RMN, cuando lo que ocurre es un cruce no radiativo; 10) Las transiciones electrónicas (de dipolo eléctrico) entre estados de diferente espín estarían prohibidas porque el espín no interacciona con el campo eléctrico, cuando en realidad es debido a la simetría, al conmutar  $S^2$  con el hamiltoniano (regla de Laporte, prohibición de la transición singlete-triplete); etc.

## V. RESUMEN Y VALORACIÓN (12)

En esta comunicación hemos hablado principalmente de las primeras paradojas básicas de origen microscópico, que aparecen en Química Cuántica a la luz del Principio de estructura con base en la aproximación Born-Oppenheimer, las cuales tienen repercusiones en la geometría molecular, estructura electrónica, dinámica reactiva y espectroscopía molecular. Hemos visto, en primer lugar, cómo el anclaje de los núcleos debe ser eliminado para permitir la permutación nuclear en las moléculas fluxionales, lo cual no supone aumentar la entropía del sistema (paradoja 1). También la quiralidad, propiedad estructural clásica, se explica por CL de estados propios simétricos y antisimétricos (paradoja 2, paradoja de Hund). A continuación hemos discutido tres problemas: El grado de realidad de los orbitales moleculares y su construcción (paradoja 3); después la naturaleza del enlace covalente y la localización de pares electrónicos (paradoja 4), y, finalmente, el comportamiento de la colisión reactiva en procesos de interferencia de caminos clásicos (paradoja 5, paradoja de

Feynman). Luego, hemos discutido la incongruencia que supone la supresión de la densidad de corriente electrónica en la aproximación BO, que se resuelve eliminando en el Hamiltoniano el término cinético del centro de masas y los términos de polarización electrónica, e introduciendo las masas de los átomos en vez de las de los núcleos (paradoja 6). El estudio de la dinámica de los estados electrónicos excitados, lleva, debido a la factorización de la función de onda total (nuclear y electrónica), a la aparición de la fase geométrica de Berry, con el surgimiento frecuente de intersecciones cónicas entre superficies electrónicas (paradoja 7), lo que por otra parte explica muchos problemas de la moderna Fotoquímica, y es tenido siempre en cuenta también en Femtoquímica. Finalmente, los nuevos avances en dinámica electrónica (Attofísica) introducen una nueva escala temporal de los electrones en la materia ordinaria y en particular en los procesos químicos (migración de cargas, etc.), lo que supone ir más allá de la propia noción de estructura únicamente nuclear en Química y entrar en una nueva era post-BO (paradoja 8, Química sin superficies de energía potencial y Attoquímica).

No hemos hablado de la extensión natural del principio de estructura a las macromoléculas (p.e. los diferentes tipos de estructuras de las proteínas); zeolitas (A. Corma) y catalizadores en general (A. Romero, A. Corma), etc., ni a la Química Supramolecular y Biología Molecular (p.e. Epigenética). Tampoco hemos hablado de las estructuras de los sólidos (M. Elices, M. Alario) y superficies (J. Rojo), ni de sus comportamientos magnéticos (A. Hernando) y electrónicos (P. Echenique). Hemos dejado también fuera el campo de la Nanociencia (F. Briones) y el del posible servicio de la Química al diseño de computadores cuánticos (I. Cirac). No se acaban, sin embargo, ahí todas las paradojas de la Química, dado que existen además, la Química Mesoscópica y la Química Macroscópica. En la primera sobreviven, en aparente paradoja, efectos cuánticos debidos a procesos de coherencia y entrelazamiento, como son: la fluorescencia de pulsos en moléculas pigmento; transferencia coherente de energía en los agregados moleculares implicados en los mecanismos de visión y fotosíntesis; procesos túnel coherentes de electrones (redox) y protones (catálisis enzimática); magnetorrecepción por pares de radicales en criptocromos de proteínas (brújula de aves migratorias); etc. Los estudios teóricos se hacen, en general, a través del operador cuántico de la matriz densidad. Lo clásico, por otra parte, no es equivalente a lo macroscópico; la clasicidad aparece como propiedad emergente por supresión de las correlaciones cuánticas debido a las interacciones con el medio ambiente (A. Galindo). En la Química Macroscópica Clásica se mantienen, para salvar la indiscernibilidad, las propiedades de simetría en las estadísticas de espín de las partículas de la muestra (Bose-Einstein y Fermi-Dirac), que indican condiciones más exigentes que las de la estadística clásica de boltzones. Hemos recordado que la energética que se asocia al espín, se explica mayoritariamente en términos de la simetría de la parte espacial de la función de onda. Queda además toda la Química mojada (*wet Chemistry*), el problema de la estructura de los líquidos, las transiciones de fase, transiciones orden-desorden, fenómenos críticos, formación de micelas, etc. En los fenómenos críticos subyace la estructura de las numerosas escalas de longitud basada en el Grupo de Renormalización de K. Wilson, con muchas aplicaciones en la Química de disoluciones. Los modelos de interacción entre partículas contiguas (tipo Ising) dan también una aproximación a la estructura y propiedades de las fases condensadas. Los métodos de simulación clásicos (Monte Carlo y Dinámica Molecular) y Cuánticos (Car-Parrinello) abordan, por otra parte, el problema

de la conexión de lo micro con lo macroscópico. Esta complejidad del comportamiento de la materia ordinaria, surge sin tener en cuenta explícitamente la diversidad de familias de partículas elementales, que aparecen en unas escalas de tamaño y energía muy alejadas de las que aquí hemos tratado (M Aguilar).

La actividad fundamental del químico es la síntesis de nuevas moléculas y poder predecir a priori una relación cuantitativa “estructura-propiedades” partiendo de la fuente inextinguible del Sistema Periódico de los elementos. Predecir y racionalizar las propiedades moleculares podría hacerse desde el conocimiento de las potencialidades de los átomos, pero se hace más bien al revés: Llegamos al conocimiento de esas potencialidades atómicas, a base de conocer cómo se comportan las moléculas generadas con características específicas por presencia de grupos funcionales, aromaticidad, etc. Es decir, lo más determinante en Química es hacer cuantitativa la relación entre propiedades estructurales dinámicas (momento dipolar, dureza y suavidad, conformación, aromaticidad) y actividad (reactividad), de manera similar a lo que indica el lema bien hallado en Bioquímica, “Estructura-Dinámica-Función”. La teoría DFT, que tiene adecuadamente en cuenta la correlación y el canje electrónicos, avala que la densidad electrónica en cada punto determina las propiedades del sistema molecular y permite unas definiciones precisas de conceptos químicos. La energía electrónica de una molécula es un funcional de la densidad electrónica a través del número  $N$  de electrones y del potencial externo de los núcleos  $\gamma_N(r)$ ,  $E[N, \gamma_N(r)]$ , es decir, podemos definir las propiedades moleculares en cascada de derivadas sucesivas, mediante lo que se llama *Análisis de sensibilidad de carga* (Nalewajski, 1997) dentro de la teoría “DFT conceptual”. Así las dos primeras derivadas de  $E$  son: una global respecto a  $N$ , llamada *potencial químico electrónico*  $\mu = (\partial E / \partial N)_v$  ( $= -\chi$ , electronegatividad cambiada de signo) y otra local llamada *densidad electrónica local*  $\rho(r) = (\delta E / \delta \gamma_N(r))$ . Por derivación sucesiva, las tres derivadas segundas que aparecen son: una global, llamada *dureza química*  $\eta = (\partial \mu / \partial N)_v$  (o su inversa *la suavidad*) que es la resistencia del potencial químico a cambiar el número de electrones según la acidez o basicidad presente; otra local, la *función de respuesta lineal*  $\chi(r, r') = (\delta \rho(r) / \delta \gamma_N(r'))_N$  y, finalmente, otra mixta, la *función electrónica de Fukui*,  $f(r) = (\delta \mu / \delta \gamma_N(r))_N = (\partial \rho(r) / \partial N)$ , que es una generalización del concepto de orbital frontera (HOMO, LUMO de Fukui, 1952). Se puede también evaluar la *función de Fukui nuclear*, que nos da la variación del potencial químico electrónico en función de la distancia internuclear, o, lo que es lo mismo, la fuerza de Hellman-Feynman causada por la función de Fukui electrónica. Puede, por tanto, estudiarse el comportamiento de grupos funcionales, las propiedades moleculares (conformación, aromaticidad) y la reactividad. En definitiva, tenemos un esquema riguroso de aproximarnos al comportamiento químico molecular.

Pero debemos terminar recordando que el problema más relevante de la Química es la dilucidación del enlace químico (Popelier, Bader, Elguero, Carmona, Hoffmann, Álvarez), de su naturaleza cuántica y topológica (conectividad interatómica), y de su carácter muchas veces direccional y anisotrópico. Química y Topología tienen una larga historia en común: Relación de la topología con la densidad electrónica y su laplaciana en la teoría AIM de Bader; fase topológica de Berry; topología del campo de Madelung en compuestos polares; topología y estructura: enlaces topológicos en catenanos, etc. La topología, frente a la geometría, sólo nos da los puntos críticos de enlace y el modo cómo están ligados, pero no la



posición, longitud y forma de los enlaces, aunque nos facilita la comparación dentro de las distintas familias de compuestos químicos.

De todas las técnicas que usa la Química en sus investigaciones, no son los métodos de difracción (Rayos X y electrones pulsados dependientes del tiempo), que son *Eldorado* de los métodos físicos, sino técnicas espectroscópicas como la Espectroscopía de fotoelectrón y, más aún, una técnica muy distinta, como la Espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear, la cual es quizás la que mejor se adecúa a la búsqueda topológica de la “entelequia” (que según Aristóteles significa “aquello que tiene propósito o finalidad en sí mismo”) del enlace químico, o, si se quiere, a la búsqueda de la máscara de la muerte roja de E. A. Poe, pues para algunos el enlace químico no es algo real, sino una quimera (Ch. Coulson, 1951), lo que hemos tratado en la paradoja 4. En efecto, esta técnica se acomoda perfectamente a la búsqueda de la topología del enlace químico, en situaciones como la hiperconfiguración o hipervalencia, que aparecen en enlaces multicéntricos y hasta en las superficies hidrofóbicas. El acoplamiento escalar directo dipolo-dipolo entre espines nucleares se promedia generalmente a cero en líquidos isótropos y, por tanto, fue una sorpresa comprobar, desde el principio de la técnica RMN, que aparecía dicho acoplamiento, lo cual sólo puede ocurrir no a través del espacio, sino debido al efecto de los electrones que enlazan dichos núcleos, lo que se llama *acoplamiento indirecto espín-espín*. Este acoplamiento indirecto proviene de las perturbaciones de la densidad electrónica inducidas por los momentos magnéticos nucleares. Es una propiedad molecular de segundo orden, que implica derivadas segundas de la energía respecto a los momentos magnéticos. Según la teoría no relativista de Ramsey (1953) aparecen varias contribuciones al acoplamiento indirecto espín-espín debidas a la interacción hiperfina magnética de los núcleos con el movimiento orbital y de espín de los electrones (Helgaker, 2008; Autschbach, 2007). La primera, se llama orbital o acoplamiento espín-orbital (SO) y representa la interacción de los núcleos con los electrones que se mueven en un potencial vector generado por los núcleos, y tiene una contribución diamagnética (DSO) generalmente despreciable, excepto para el acoplamiento H-H ( $J_{HH}$ ) del agua, y otra paramagnética (PSO), que es negativa. La segunda interacción es con el espín electrónico y viene determinada por el campo magnético nuclear e incluye un término dominante, el contacto de Fermi (FC), que proviene de la polarización de espín de los electrones en las posiciones de los núcleos, y otro término con la interacción restante a otras distancias, llamada de espín-dipolo (SD), que es despreciable excepto para enlaces consecutivos y para acoplamientos a largas distancias, lo cual da un término cruzado con el anterior (FC-SD) que se anula en caso isotrópico. La evolución del acoplamiento J en un estudio de pulsos consecutivos implica la conmutación de operadores  $2I_{1y}I_{2z}$  con operadores  $I_{1x}$ ,  $I_{2x}$ ,  $I_{1y}$  e  $I_{2y}$ , dando relaciones de conmutación cíclica conocidas. Los cálculos perturbativos se hacen generalmente en DFT y es necesario incluir estados excitados u orbitales vacantes para provocar que exista corriente electrónica orbital. Actualmente uno de los campos más activos de investigación, aparte de la aplicación de pulsos RMN en Computación Cuántica, es la variación de los valores de estos acoplamientos indirectos en enlaces consecutivos de Hidrógeno de cadenas moleculares en Química y Biología. Y todo ello, en un esfuerzo de aproximación asintótica al meollo del enlace químico, de una manera similar a lo que indica la célebre paradoja de Zenón de Elea, donde aparentemente observamos la perpetua carrera de Aquiles tras la tortuga, sin llegar nunca a alcanzarla.



En este año de efemérides cervantinas, se nos ha recordado cómo Cervantes inventó la novela moderna, sirviéndose del artificio de hacer desfilar bajo distintos géneros literarios a la pareja dialogante de D. Quijote y Sancho ante la mirada irónica del lector moderno, que ya no cree en el principio de autoridad como norma de verdad (M. Bajtin, G. Lukacs, E. Auerbach). La Ciencia moderna, y más la Ciencia post-ilustrada, está basada en el principio de que “todo sistema científico empírico es susceptible de refutación por la evidencia experimental” (K. Popper), lo cual supone admitir que no hay dogmas inmutables y que la duda razonable es el motor del avance científico, orientado a la explicación de una realidad cada vez más compleja. Más aún, como resaltó C. P. Snow en 1959, se impone la superación de la fractura entre las dos culturas (ciencias y humanidades), como se evidencia en los nuevos estudios sobre el cerebro (C. Belmonte, J. Ávila), el lenguaje, la Genética, etc. que avalan la aparición de propiedades emergentes al crecer el grado de complejidad de los sistemas. La cita inicial de Borges es la plasmación literaria de la postura científica conocida como convencionalismo (Duhem, Poincaré, Kuhn), pero hay otras varias (positivismo lógico, realismo crítico, etc.). Quedaría aún por desentrañar el sentido del fragmento de Demócrito: Cómo mediante las percepciones sensoriales de la materia ordinaria, se construye el sujeto consciente, y cómo, en intersubjetividad con otros sujetos, hemos construido un mundo objetivo, sustentado en los principios de identidad (incluyendo la indiscernibilidad), no contradicción (extendido hasta la superposición lineal), causalidad, emergencia, y forma (estructura). De momento podemos decir que la Química constituye un peldaño firme entre la Física y la Biología, sin olvidar las Neurociencias y el Medio Ambiente, en ese camino siempre perfectible de buscar una explicación de la Naturaleza, y de nuestro papel y sentido en ella.

### ***Agradecimientos.***

Debo expresar mi reconocimiento agradecido a los Profesores Ignacio Solá y Javier Aoiz del Departamento de Química Física I de la Universidad Complutense, que han contribuido, con sus comentarios críticos, a mejorar esta comunicación. También agradezco la atenta lectura del Profesor Pascual Román del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco, por las correcciones sugeridas tanto materiales como de estilo. Finalmente, agradezco a todos los que se han interesado por el contenido de esta presentación.

## **VI. REFERENCIAS**

A continuación se dan algunas citas, en las llamadas a referencias del texto, solamente a título tentativo y orientativo para resaltar el enfoque de esta comunicación.

1. M. Weisberg y otros: *Philosophy of Chemistry* en *Stanford Encyclopedia of Philosophy* <http://plato.stanford.edu/archives/win2011/entries/chemistry/>; D. Andler y otros: *Philosophie des Sciences* (Gallimard, 2002); P. Wagner (ed.): *Les Philosophes et la Science* (Gallimard, 2002). R. Hendry, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **41**, 183 (2010); R. Woolley, *J. Chem. Education* **62**, 1082 (1985); E. Matyus y otros, *J. Chem. Phys.* **135**, 204302 (2011).

2. Trabajos originales de M. Born y R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 456 (1927); M. Born y K. Huang : *Dynamical Theory of crystal lattices* (Oxford UP, 1954); B. T. Sutcliffe y R. G. Woolley: *J. Chem. Phys.* **137**, 22A554 (2012); *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* **27**, 3 (2013); J. T. Hynes y col.: *Frontiers in Chemistry* **2**, 1 (2014); W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **90**, 909 (1997); *Ibid.* **105**, 2627 (2007). Reviews recientes sobre DFT: R. O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 897 (2015); K. Capelle *Brazilian J. Phys.* **36**, 1318 (2006).
3. M. L. McKee: *Fluxional Molecules* en *WIREs Computational Molecular Science* **1**, 943 (2011); M. K. Gilson y K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. B* **114**, 16304 (2010); J. Santamaría, G. Alvarez Galindo, R. Escribano y G. S. Ezra, *J. Mol. Structure* **142**, 529 (1986). Sobre bulvaleno, ver trabajos de Z. Luz y H. Zimmermann en la Revista *JACS* entre 1992 y 1996. Sobre el  $\text{CH}_5^+$ : S. Schlemmer y col., *Nature Chemistry* **2**, 298 (2010), *Science* **347**, 1346 (2015).
4. F. Hund, *Z. Physik* **43**, 805 (1927); R. S. Berry: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 447 (1960); Z. Slamina, *Comput. Maths. with Appls.* **12B**, 585 (1986); E. B. Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 5 (1979); I. Alkorta, O. Picazo y J. Elguero, *Current Organic Chemistry* **10**, 695 (2006); S. J. Weininger, *J. Chem. Education* **61**, 939 (1984); H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism* (Springer, Berlín 1983).
5. J.M. Zuo, M. O’Keeffe y J.C. H. Spence, *Nature* **40**, 49 (1999); S. G. Wang y W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1757 (2000); J. Itatami, P. Corkum y otros, *Nature* **432**, 867 (2004); W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1008 (2006).
6. Ver artículos sobre enlace químico en los números especiales de *J. Comput. Chemistry 2007: 90 years of Chemical bonding* y en *Faraday Discussions 2007: Chemical Concepts from Quantum Mechanics*.  
K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962); T. Bitter, K. Ruedenberg y W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chemistry* 2006; R. Bader y otros, *J. Comput. Science* **28**, 4 (2006); P. Needham, *Studies in History and Philosophy of Science* **45**, 1 (2014); P. Popelier, *Chem Inform* **37**, 1 (2005); J. Andrés y otros, *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1239 (2014).  
Sobre la función de localización electrónica (ELF) ver: A. Becke y K. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990); A. M. Pendás y otros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1087 (2007); A. Castro, E. Gross y otros, en *Springer Series in Chemical Physics* **87**, chapter 6 (2007); R. Bader, *Festschrift special issue J. Phys. Chem. A* **115** (2011).
7. J. Aoiz, P. Jambrina, R. Zare y otros, *Nature Chemistry* **7**, 661 (2015); *PNAS* **111**, 15 (2014); *Chemical Sci.* 2015 (DOI 10.1039); H. Heller y S. Tomsovic, *Phys. Today* **46**, 38 (1993); M. Arndt, A. Zeilinger y otros, *Nature* **401**, 680 (1999); W. Zurek, *Los Alamos Science*, **27**, 1 (2002).
8. A. Riera, *J. Chem. Phys.* **99**, 2891 (1993); S. Patchkovskii, *J. Chem. Phys.* **137**, 084109 (2012); L. A. Nafie, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7826 (1997); I. Barth, J. Manz y otros, *Chem. Phys. Lett.* **481**, 118 (2009); T. Bredtmann, M. Ivanov y G. Dixit, *Nature Communications* **5**, 5589 (2014); T. Bredtmann y J. Manz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12652 (2011).  
D. Tannor, *Quantum Mechanics. A time-dependent perspective* (US B, Saulalito, CA, 2007); R. M. Benito y J. Santamaría, *J. Phys. Chem.* **92**, 5028 (1988); I. Solá, C. Muñoz Crego, R. Muñoz Sanz y J. Santamaría, *J. Chem. Phys.* **106**, 445 (1997).
9. C. Witigg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6409 (2012); M. Domcke, D. R. Yarkony y H. Köppel, *Conical Intersection: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy* (World Sci. Syngapore, 2004); M. V. Berry, *Proc. R. Soc. Lond.* **A392**, 45 (1984); K. Takasuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012); C. A. Mead y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **70**, 2284 (1979). G. A. Worth y L. S. Cederbaum, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127 (2004)).

- A. Douhal y J. Santamaría, (eds.), *Femtochemistry and Femtobiology. Ultrafast Dynamics in Molecular Science*. (World Scientific, Singapore, 2002); L. Bañares y J. Santamaría (ed.), *The Madrid Conference on Femtochemistry*, *J. Phys. Chem. A*, **116** (22 marzo, 2012).
10. S. R. Leone, M. J. Vrakking y otros, *Nature Photonics* **8**, 162 (2014); F. Lepine, M. Ivanov y M. Vrakking, *Nature Photonics* **8**, 195 (2014); G. Sansone, F. Martín, A. L'Huilier, M. Vrakking y otros, *Nature* **465** 763 (2010); F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009); R. Remacle y R. Levine, *PNAS* **103**, 6793 (2006); R. Remacle y R. Levine *J. Chem. Phys.* **110**, 5089 (1999); D. Geppert, P. v.den Hoff y R. de Vivie-Riedle *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 074006 (2008); D. R. Yarkony, *Chem. Rev.* **112**, 481 (2012). P. Echenique y otros, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004); I. R. Sola, B. Y. Chang, J. Santamaría, V. S. Malinovsky, J. L. Krause, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4241 (2000). J. González-Vázquez, I. R. Sola, J. Santamaría, V. S. Malinovsky, *Chem. Phys. Lett.* **431**, 231 (2006).
11. S. French y D. Rickles: *Understanding Permutation Symmetry*, en *Symmetries in Physics: Philosophical Reflexions* (E. Brading y E. Castellani eds., CUP, 2003); S. Saunders: *Indistinguishability* en *Oxford Handbook in Philosophy of Physics* (R. Batterman ed., OUP, 2013); F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 3525 (1970); I. G. Kaplan, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 2858 (2012).
12. P. Geerling, F. DeProft y W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **193**, 1793 (2003); R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1983); I. J. Quantum Chem. **61**, 181 (1997); A. Galindo, *Quanta y vida*, Discurso de Ingreso en R. A. Medicina (2011); I. D. Brown, *Struct. Chem.* **13**, 339 (2002); T. Helgaker y otros, *Prog. NMR Spectroscopy* **53**, 249 (2008); J. E. Del Bene y J. Elguero, *Adv. Quantum Chem.* **50**, 23 (2005); J. Autschbach y B. LeGuennic, *J. Chem. Education* **84**, 156 (2007).