



La idea de enlace químico

The idea of chemical bond

Manuel Cruz López¹ y Angel Ignacio Pineda Jaimes²

- (1) Departamento de Matemáticas, Universidad de Guanajuato, Jalisco S/N Mineral de Valenciana, Guanajuato, Gto. 36240. Tel: 473 11 03 083, e-mail: manuel.cruzlopez@gmail.com
- (2) Posgrado Centro de Investigación en Matemáticas, Jalisco S/N Mineral de Valenciana, Guanajuato, Gto. 36240. Tel: 473 74 04 440, e-mail: angel69mate@gmail.com

Resumen

En este artículo hacemos una breve descripción de la idea de enlace químico por medio del estudio de la función de densidad electrónica asociada a un sistema molecular. A esta función se le asocia su campo gradiente y su gráfica molecular correspondientes.

Palabras clave: Densidad electrónica, Campo gradiente, Gráfica molecular, Enlace químico.

Abstract

In this paper we describe the basic ideas of chemical bond through of the study of the electronic density function associated to a molecular system. To this function is associated its gradient field and its corresponding molecular graph.

Keywords: Electronic density, Gradient field, Molecular graph, Chemical bond.

1. Introducción

En este breve artículo mostraremos algunas de las propiedades de la llamada función de densidad electrónica asociada a un sistema molecular, lo cual nos llevará a analizar una noción de enlace químico, según la teoría desarrollada de manera muy completa por el químico canadiense Richard F.W. Bader (1931 –2012), cuyo texto fundamental es la guía a lo largo del escrito (Bader, 1994). Para esto, es importante revisar algunas de las ideas que dieron origen a la Teoría de Átomos en Moléculas, así como las propiedades de la densidad de carga, el papel que ésta desempeña en el análisis de la estructura de las moléculas y la interpretación de su

correspondiente flujo gradiente y gráfica molecular asociados. En el trabajo (Pineda Jaimes, 2012) se puede consultar un desarrollo detallado de estas ideas.

Una interrogante fundamental es cuestionar sobre la existencia de átomos en moléculas. Esto es equivalente a plantear una pregunta que es propia de la Mecánica Cuántica: la función de estados $\psi(x, t)$, que contiene la información que es posible conocer de un sistema, ¿predice una única partición de una molécula en subsistemas? Si es así, ¿es posible definir los observables, valores promedio y ecuaciones de movimiento para cada subsistema?



Los subsistemas cuánticos son sistemas abiertos definidos en el espacio real y sus límites se encuentran determinados por propiedades de la densidad electrónica, lo cual conduce directamente a la definición de átomo, enlace y estructura molecular. Así, mientras la teoría tiene su origen en la Mecánica Cuántica, los resultados se expresan por medio de la densidad de carga. Mencionaremos algunas características de la densidad electrónica y

2. Antecedentes

Los trabajos de Ernest Rutherford (1871 – 1937), como el experimento de difracción de rayos X, confirmaron que la mayor parte de la masa y la carga positiva de un átomo se concentra en un conglomerado químicamente estable llamado núcleo; debido a esto, la fuerza de atracción nuclear entre electrones es la fuerza dominante en un sistema molecular. Más aún, fue posible obtener la densidad electrónica a partir estos datos experimentales. Como consecuencia, un núcleo determina las propiedades topológicas de una

veremos cómo asociarle un sistema gradiente y una gráfica molecular. Esto nos permitirá aproximarnos a una noción de enlace químico.

Las imágenes presentadas en este escrito fueron generadas con el programa AIMII el cual se encuentra contenido en el paquete de programas AIMPAC (Bader, 2012):

<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac.htm>

distribución de carga molecular. De esta manera, la identidad química de un átomo define su densidad electrónica, la cual es un observable de la Mecánica Cuántica.

La definición de enlace atómico y de un átomo en una molécula, debe ser de tal forma que sea posible definir todas sus propiedades promedio. Una primera consideración importante es suponer que los átomos son subconjuntos del espacio real tridimensional \mathbb{R}^3 .

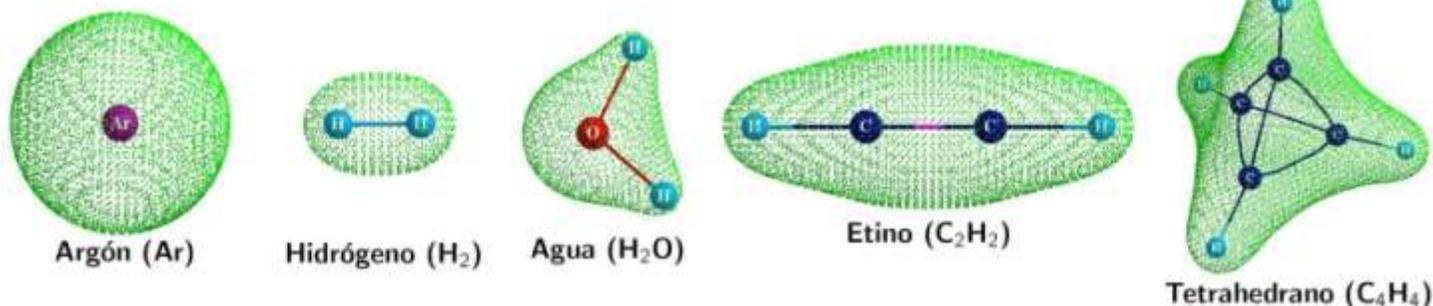


Fig. 1: Superficies de nivel de la densidad electrónica de algunas moléculas.

muestras idénticas de materia poseen propiedades idénticas. Si un átomo es idéntico en dos sistemas distintos, entonces éste debe contribuir en cantidades iguales a las propiedades totales de los

sistemas a los que pertenece. En una molécula, los valores atómicos de alguna propiedad determinada deben proporcionar el promedio de esa propiedad molecular, es decir, las propiedades atómicas deben



ser aditivas en el sentido anterior para asegurar que los átomos y sus propiedades sean transferibles entre las moléculas, dando lugar a los sistemas de aditividad.

En un sistema dado, la distribución de la carga de un átomo es constante y determina la constancia de sus respectivas propiedades, así, es posible identificar un átomo en distintos sistemas por medio de la relación que existe entre su forma espacial y sus propiedades. Las propiedades de un átomo cambian en proporción directa al cambio de su forma; esto es, la distribución de carga de un átomo cambia cuando éste se transfiere de un sistema a otro, por lo que, su contribución a la energía total será diferente en ambos sistemas; sin embargo, es posible relacionar el cambio en su energía al cambio en su distribución de carga inducida por el nuevo entorno.

3. La densidad electrónica

Para lograr una teoría de la estructura molecular libre de supuestos arbitrarios, la única información que debe considerarse es la que proporciona la función de onda ψ , que en nuestro caso, es una función de las coordenadas electrónicas y de espín $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$, de las coordenadas nucleares \mathbf{R} y del tiempo t . En lo sucesivo sólo consideraremos sistemas cuyas propiedades son constantes en el tiempo.

Sea $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R})$ una solución de la ecuación de Schrödinger para una solución fija de un átomo con N electrones y denotemos por $\bar{\psi}$ a la función conjugada compleja de ψ . Entonces, la probabilidad de encontrar cada uno de los N

En 1964 Walter et al mostraron que en un sistema electrónico, en el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo $v(\mathbf{r})$, es decir, la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información del sistema electrónico.

Un gran número de trabajos confirman que la teoría de los átomos en las moléculas describe las propiedades de los átomos obtenidas experimentalmente, lo cual proporciona una justificación adecuada para pensar que los átomos existen en las moléculas por separado, como piezas definidas del espacio real, y que sus propiedades están descritas por la Mecánica Cuántica.

En el trabajo de Phillip Coppens (Coppens 2013) se puede observar cómo se relacionan las propiedades experimentales con los resultados de la teoría de átomos en moléculas, en particular con la densidad de carga electrónica.

electrones en un determinado volumen $d\mathbf{r}_i = dx_i dy_i dz_i$, con coordenada de espín σ_i , para una configuración del núcleo \mathbf{R} , es:

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Es posible descartar el espín del electrón que se encuentra en $d\mathbf{r}_i$: al sumar la probabilidad anterior para todos los posibles estados de espín de los N electrones se obtiene la probabilidad de encontrar simultáneamente cada electrón en el volumen correspondiente, sin considerar el espín:

$$\sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \sigma_i}} \bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Así, la probabilidad de encontrar un electrón en el volumen $d\mathbf{r}_1$ se obtiene al integrar la expresión



anterior sobre las coordenadas espaciales de $N - 1$ electrones, independiente de las posiciones de los electrones restantes:

$$\sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \sigma_i}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Al multiplicar la probabilidad anterior por el número de electrones N se obtiene la probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones en $d\mathbf{r}_1$. La correspondiente densidad de probabilidad se llama **densidad electrónica**, la cual se denota por $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Esto es,

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau,$$

donde τ denota las coordenadas Cartesianas y de espín de $N - 1$ electrones. Para simplificar la notación, la densidad de carga se escribe como $\rho(\mathbf{r})$, por una configuración nuclear fija o promedio. Bajo esta suposición, la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ es una función real cuyo dominio es \mathbb{R}^3 , es decir, $\rho: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$.

Dado que ρ está definida por la solución de la ecuación de Schrödinger para una posición fija del átomo con N electrones, esto induce las propiedades de regularidad de ρ : existen sus primeras y segundas derivadas parciales y son continuas¹. Más aún, debido a que la fuerza de atracción nuclear de electrones es la fuerza dominante en un sistema molecular y con base en los resultados experimentales obtenidos a partir del estudio de difracción de los rayos X en cristales, se sabe que la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ exhibe **máximos locales** sólo en las posiciones de núcleo (Bader, 1994).

Así, mediante la densidad electrónica es posible determinar la estructura y las propiedades del sistema. Sin embargo, esta información es insuficiente para caracterizar la forma tridimensional de un sistema, por lo que es necesario estudiar la naturaleza de los puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, es decir, puntos del espacio tridimensional donde la derivada de ρ se anula.

Supongamos ahora que tenemos un sistema molecular con densidad de carga $\rho: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$. Como ya se mencionó, por la regularidad de ρ , es posible calcular su matriz de segundas derivadas parciales. Esta matriz se llama la matriz **Hessiana** de ρ . Es un hecho matemático bien conocido que si \mathbf{r}_0 es un punto crítico de ρ , la matriz Hessiana $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ tiene sus valores propios reales, lo cual implica que $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ es una matriz real y simétrica. Los valores propios de $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ son números reales c_1, c_2, c_3 para los cuales existen vectores $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3 \in \mathbb{R}^3$, llamados vectores propios, tales que $H_\rho(\mathbf{r}_0)(\mathbf{v}_j) = c_j \mathbf{v}_j$, para cada $j = 1, 2, 3$.

La mayoría de distribuciones de carga de moléculas sólo tienen puntos críticos de rango 3; esto es, los valores propios de $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ son distintos de cero, por lo cual los elementos de la estructura molecular se definen en términos de éstos. Un punto crítico de rango menor que 3 se llama **degenerado**; tal punto crítico es inestable en el sentido de que una pequeña perturbación en el desplazamiento de los núcleos, puede cambiar el número de puntos críticos, y con ello la estructura de ρ . En el siguiente ejemplo podemos observar el comportamiento general acerca de la naturaleza de los puntos críticos de la densidad de carga molecular.

¹ De hecho, ρ exhibe propiedades de regularidad más generales, pertenece al espacio de Sobolev $\mathcal{H}^1(\mathbb{R}^3)$ (Lieb, 1983)



Ejemplo 3.1: Sea ρ la densidad de carga de la molécula del tetrahedro C_4H_4 y denotemos por ρ_{xy} a la restricción de ρ al plano xy . En la siguiente figura podemos observar que:

- i). Los máximos de ρ se encuentran en las posiciones de los núcleos, donde $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ tiene los tres valores propios negativos. Estos se llaman **puntos críticos nucleares** (3,-3)(NCP: nuclear criticalpoint).
- ii). Los puntos críticos para los cuales $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ tiene dos valores propios negativos y uno positivo (**puntos verdes**) se encuentran entre cada par de núcleos que se consideran unidos por una fuerza electrostática. Esta clase de puntos se denominan puntos

críticos de enlace (3, -1) (BCP: Bond Critical Point).

- iii). Los puntos críticos, para los cuales $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ tiene un valor propio negativo y dos positivos (**punto rojo**), se genera debido a la interacción de núcleos y de puntos críticos de enlace en una molécula. Estos se denominan **puntos críticos de anillo** (3,+1) (RCP: Ring Critical Point).
- iv). Por último, los mínimos de ρ son puntos críticos en donde $H_\rho(\mathbf{r}_0)$ tiene los tres valores propios positivos (**punto azul** en el centro de la molécula de tetrahedro) se generan debido a la interacción de puntos críticos de enlace y de anillo. Estos se denominan **puntos críticos de caja** (3,+3) (CCP: Cage_Critical_Point).

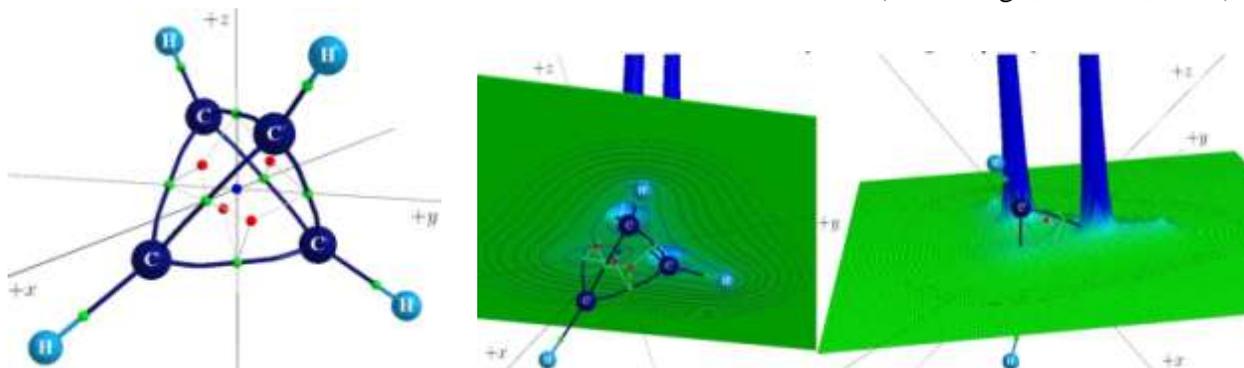


Fig. 2: Curvas de nivel y gráfica de ρ_{xy} de la molécula del tetrahedro C_4H_4 . Los máximos locales se exhiben en los núcleos de carbono e hidrógeno.

El ejemplo anterior ilustra una propiedad general: las principales características topológicas de una densidad de carga pueden obtenerse clasificando sus puntos críticos. El número y tipo de puntos críticos que pueden interactuar en una molécula se encuentra regido por el teorema de Poincaré—Hopf, el cual establece:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1,$$

Donde n_i denota el número de puntos críticos del tipo i . El conjunto $\{n_{NCP}, n_{BCP}, n_{RCP}, n_{CCP}\}$ se conoce como el conjunto característico de la molécula (Bader, 1994, pág 37).

Para hacer explícitas las asociaciones cualitativas de las características topológicas de ρ con los elementos de la estructura molecular se requiere analizar el sistema gradiente asociado a ρ ,



y posteriormente definir los elementos de la estructura molecular a partir de la topología de la

4. El sistema gradiente asociado a ρ

Los sistemas gradientes son fundamentales en el estudio de la estructura topológica de la densidad de carga en un sistema de átomos en moléculas. Una propiedad muy importante de los sistemas gradientes es que son estructuralmente estables, es decir, el comportamiento topológico de sus órbitas no cambia cualitativamente bajo pequeñas perturbaciones del sistema. Se recomienda consultar (Hirsh et al, 2004) para información general más completa sobre sistemas gradientes, y (Palis et al, 1970) para estabilidad estructural.

Sea $U \subset \mathbb{R}^3$ un subconjunto abierto y r tal que $1 \leq r \leq \infty$. Un **campo vectorial** de clase C^r en U es una aplicación $X: U \rightarrow \mathbb{R}^3$ de clase C^r que asocia a cada punto $\mathbf{r} \in U$, un vector $X(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}^3$. Una **curva integral del campo** X es una solución de la ecuación diferencial

$$\dot{\mathbf{r}} = X(\mathbf{r}), \quad (\mathbf{r} \in U). \quad (4.1)$$

- i). $\varphi(t, \mathbf{r}) = \mathbf{r}$ para toda $\mathbf{r} \in U_{\mathbf{r}_0}$, y
- ii). $\varphi(s, \varphi(t, \mathbf{r})) = \varphi(s + t, \mathbf{r})$, si $\varphi(t, \mathbf{r}) \in U_{\mathbf{r}_0}$ y $s, t, t + s \in I_{\mathbf{r}_0}$.

Supongamos ahora que ρ es la densidad electrónica de un sistema molecular. El **sistema gradiente**² asociado a ρ en $U \subset \mathbb{R}^3$ es una ecuación diferencial de la forma

$$\dot{\mathbf{r}} = \text{grad}(\rho(\mathbf{r})),$$

donde $\dot{\mathbf{r}} = \text{grad}(\rho(\mathbf{r})) = (\partial\rho/\partial x, \partial\rho/\partial y, \partial\rho/\partial z)$, en cualquier punto $\mathbf{r} = (x, y, z) \in U$.

Una primera observación importante es que los puntos críticos de ρ corresponden a los puntos de equilibrio del sistema gradiente. Esto permite establecer una correspondencia entre las propiedades topológicas de ρ y las propiedades dinámicas del sistema gradiente asociado. Recordemos que un punto de equilibrio \mathbf{r}_0 de

densidad de carga.

Si $\varphi: I \subset \mathbb{R} \rightarrow U$ es una solución de la ecuación (4.1), entonces

$$\dot{\varphi}(t) = X(\varphi(t)), \quad (t \in I).$$

Un punto $\mathbf{r}_0 \in U$ se llama **punto de equilibrio** de X si $X(\mathbf{r}_0) = 0$; en caso contrario se dice que \mathbf{r}_0 es un **punto regular** de X .

El Teorema de Existencia y Unicidad de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias garantiza la existencia de soluciones $\varphi: I_{\mathbf{r}_0} \rightarrow U_{\mathbf{r}_0}$ que pasan por puntos regulares $\mathbf{r}_0 \in U_{\mathbf{r}_0}$, donde $I_{\mathbf{r}_0} \subset \mathbb{R}$ es un intervalo abierto y $U_{\mathbf{r}_0} \subset U$ es una vecindad abierta de \mathbf{r}_0 . La imagen de una curva solución se llama **órbita**, **trayectoria** ó **curva integral**. Además, la aplicación $\varphi: I_{\mathbf{r}_0} \times U_{\mathbf{r}_0} \rightarrow \mathbb{R}^3$ dada por $\varphi(t, \mathbf{r}) := \varphi_{\mathbf{r}}(t)$ es de clase C^r y satisface las condiciones del flujo local. Esto es,

²En la teoría clásica de ecuaciones diferenciales se acostumbra definir el sistema gradiente asociado a una función ρ como $\dot{\mathbf{r}} = -\text{grad}(\rho(\mathbf{r}))$.



un campo vectorial es **estable** si existe una vecindad pequeña centrada en el punto que permanece invariante bajo la aplicación del flujo. El punto es **inestable** si no es posible encontrar tal vecindad.

El siguiente resultado resume algunas de las propiedades de los sistemas gradientes, las cuales son muy importantes en la teoría de átomos en moléculas.

Teorema 4.1:

- i). Si \mathbf{r}_0 es un punto máximo aislado de ρ , entonces \mathbf{r}_0 es un punto de equilibrio estable del sistema gradiente.
- ii). Si c es un valor regular de ρ , entonces el campo vectorial $grad(\rho(\mathbf{r}))$ es ortogonal a las superficies de nivel $\rho^{-1}(c)$.
- iii). \mathbf{r}_0 es un punto estable del sistema gradiente si, y sólo si, \mathbf{r}_0 es un máximo relativo de ρ .
- iv). \mathbf{r}_0 es un punto inestable del sistema gradiente si, y sólo si, \mathbf{r}_0 es un mínimo relativo de ρ .
- v). \mathbf{r}_0 es un punto silla del sistema gradiente si, y sólo si, \mathbf{r}_0 es un punto silla de ρ .

5. La idea de enlace químico

Debido a que la fuerza de atracción nuclear entre electrones es la fuerza dominante en una molécula, es necesario que los núcleos atómicos (máximos locales de ρ) estén asociados a nodos estables en el sistema gradiente de ρ . De acuerdo con el teorema 4.1 se tienen las siguientes relaciones:

Sistema gradiente de ρ	Punto crítico de ρ
punto estable	máximo
punto inestable	mínimo

En el siguiente ejemplo se puede observar la naturaleza de los puntos críticos de la densidad de carga electrónica mediante el retrato fase del sistema gradiente asociado a ρ .

Ejemplo 5.1: En la siguiente figura se pueden observar las curvas de nivel de ρ_{xy} y curvas integrales del sistema gradiente asociado a ρ_{xy} de las moléculas de hidrógeno H_2 , agua H_2O , óxido de etileno C_2H_4O y tetra-hedrano C_4H_4 , respectivamente.

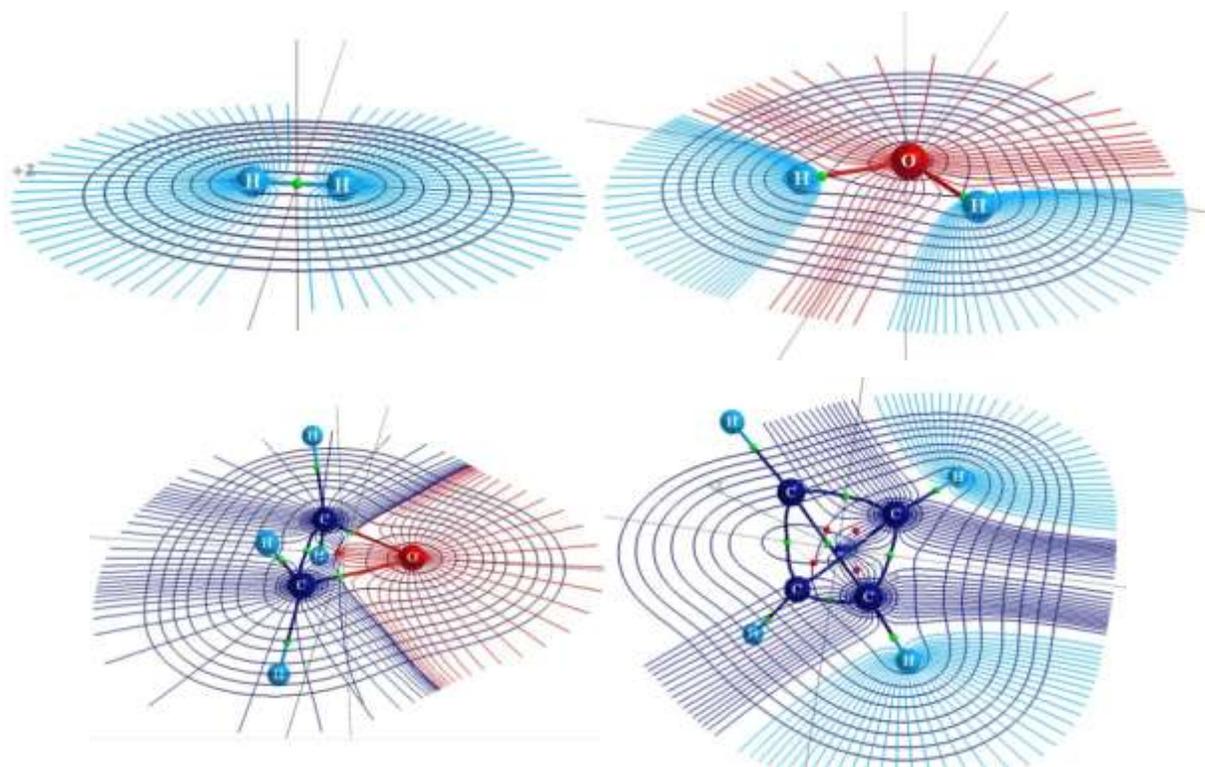


Fig. 3: Curvas de nivel de ρ_{xy} y curvas integrales del sistema gradiente de ρ_{xy} de la moléculas de hidrógeno H_2 , agua H_2O , óxido de etileno C_2H_4O y del tetrahedrano C_4H_4 , respectivamente.

Notemos que:

- i). Los puntos estables del sistema gradiente corresponden a máximos de ρ que se encuentran en las posiciones de los núcleos (3,-3).
- ii). Los puntos silla del sistema gradiente de ρ son los **puntos rojos** y **puntos verdes** los cuales corresponden a puntos críticos de anillo (3,+1) y puntos críticos de enlace (3,-1) de ρ , respectivamente.
- iii). Los puntos inestables (**punto azul** en el centro de la molécula del tetrahedrano) del sistema gradiente de ρ corresponden a mínimos de ρ o, equivalentemente, a puntos críticos de caja (3,+3).

- iv). Las curvas de nivel de ρ son ortogonales a las curvas integrales del sistema gradiente asociado a ρ .

Por lo establecido con anterioridad, un máximo \mathbf{r}_0 de ρ es un punto de equilibrio estable del sistema gradiente asociado a ρ . De hecho, \mathbf{r}_0 es lo que se llama un punto **atractor**. Esto se puede expresar de la siguiente manera: existe un número real $\delta > 0$ tal que el conjunto

$$B_\delta(\mathbf{r}_0) = \{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3 : \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0\| < \delta\},$$

es una vecindad de \mathbf{r}_0 , la cual es invariante bajo el flujo del sistema gradiente de ρ ; i.e., los puntos en el interior de $B_\delta(\mathbf{r}_0)$ permanecen en $B_\delta(\mathbf{r}_0)$ cuando se aplica el flujo. La vecindad $B_\delta(\mathbf{r}_0)$ se llama



componente (cuena) de atracción de \mathbf{r}_0 . Con estas nociones podemos dar una definición importante:

Definición 5.2: Un **átomo**, dependiente de la molécula a la cual pertenece, se define como la pareja $(\mathbf{r}_0, B_\delta(\mathbf{r}_0))$.

Esto es, un átomo es un punto atractor del sistema gradiente y su componente de atracción.

Observación 5.3: Bajo ciertas circunstancias es posible que existan máximos locales de la densidad electrónica de una molécula en posiciones no nucleares, conocidos como atractores no nucleares NNA lo cual se puede encontrar en (Bader 1994,

ii). Análogamente, el **subespacio inestable** del sistema $\dot{\mathbf{r}} = H_\rho(\mathbf{r}_0)\mathbf{r}$ es

$$E^u = \text{Span}\{\mathbf{v}_j; c_j > 0\}.$$

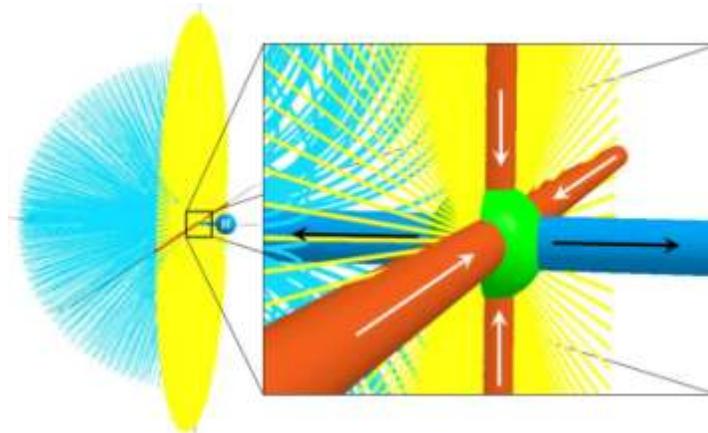


Fig. 4: *Subespacio estable (plano amarillo) y el subespacio inestable (segmento azul) en el punto medio del eje H—H, el cual es un punto silla de ρ , en la molécula de hidrógeno.*

Sea \mathbf{r}_0 un puntocrítico de enlace de ρ situado entre los núcleos A y B en una molécula. La **superficie interatómica** S_{AB} , es la superficie estable del sistema gradiente asociado a ρ en \mathbf{r}_0 ; i.e., S_{AB} es la superficie tangente a E^s en \mathbf{r}_0 . La **línea de interacción atómica** es el segmento que une a los núcleos A y B . Notemos que la línea de interacción

pág. 43); sin embargo, los puntos atractores en este trabajo se consideran sólo en las posiciones nucleares, es decir, los NCP's.

Sea \mathbf{r}_0 un punto crítico de ρ y c_j los valores propios de $H_\rho(\mathbf{r}_0)$. Si \mathbf{v}_j denotan los correspondientes vectores propios asociados a los valores propios para cada $j = 1, 2, 3$, definimos:

i). El **subespacio estable** del sistema $\dot{\mathbf{r}} = H_\rho(\mathbf{r}_0)\mathbf{r}$ como:

$$E^s = \text{Span}\{\mathbf{v}_j; c_j < 0\},$$

donde $\text{Span}\{\mathbf{v}_j; c_j < 0\}$ es el conjunto generado por los vectores \mathbf{v}_j para los cuales $c_j < 0$.

atómica es un subconjunto de la línea inestable del sistema y las superficies interatómicas son las fronteras de las componentes de atracción de cada núcleo. En el caso en que el átomo A interactúa con más de un átomo, la unión de todas las superficies interatómicas que aparecen en cada enlace se llama



la **superficie atómica** de A y se denota por S_A ; esto es,

$$S_A = \bigcup_B S_{AB},$$

donde la unión se toma sobre todos los átomos que se consideran unidos al átomo A por una fuerza electrostática

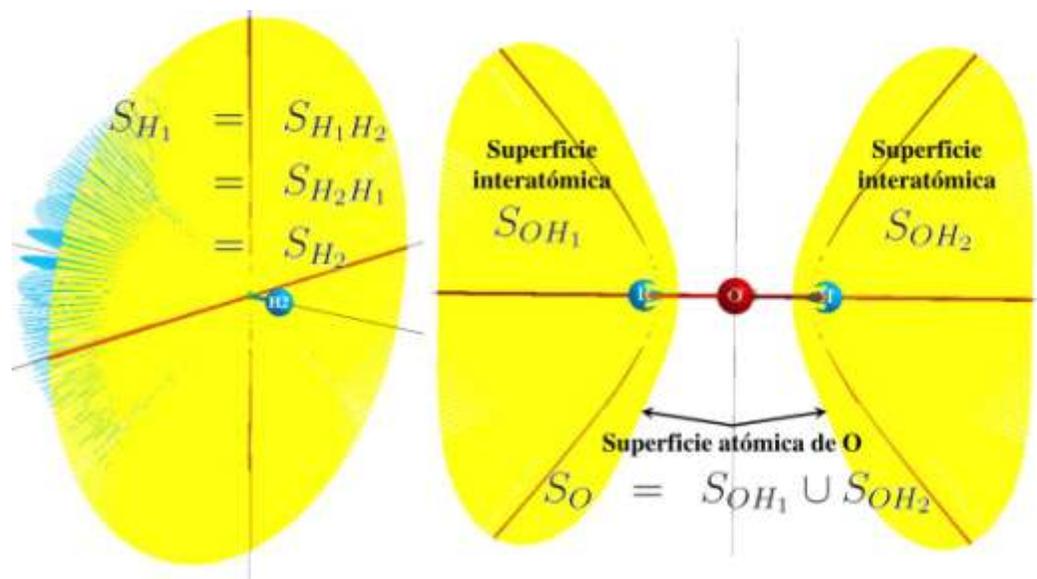


Fig. 5: Superficie atómica de la molécula de hidrógeno y agua, respectivamente.

Observación 5.4:

- i). La existencia de un punto crítico de enlace de ρ y su correspondiente línea de interacción atómica indica que la carga eléctrica se está acumulando entre los núcleos que une.
- ii). Esta acumulación de carga eléctrica genera el equilibrio óptimo entre las energías internucleares de separación que posee una molécula.

En virtud de la observación anterior, la línea de máxima densidad de carga que une los núcleos se llama **trayectoria de enlace**. Una **gráfica molecular** se define como la unión de las cerraduras de las trayectorias de enlace o líneas de interacción atómica. En otras palabras, la gráfica

molecular es la **red de trayectorias** de enlace que une los pares de componentes de atracción nucleares vecinas; en la gráfica molecular es posible observar las interacciones entre los átomos presentes en una molécula. Además, la gráfica molecular muestra las principales características topológicas de la distribución de carga de un sistema: Los máximos locales se producen en las posiciones de los núcleos definiendo de esta manera los átomos. También, los puntos críticos de enlace se encuentran entre los átomos que se suponen unidos entre sí sobre la base de consideraciones químicas.

Observación 5.5: Es importante destacar que una trayectoria de enlace sólo indica que la carga electrónica se está acumulando alrededor de los



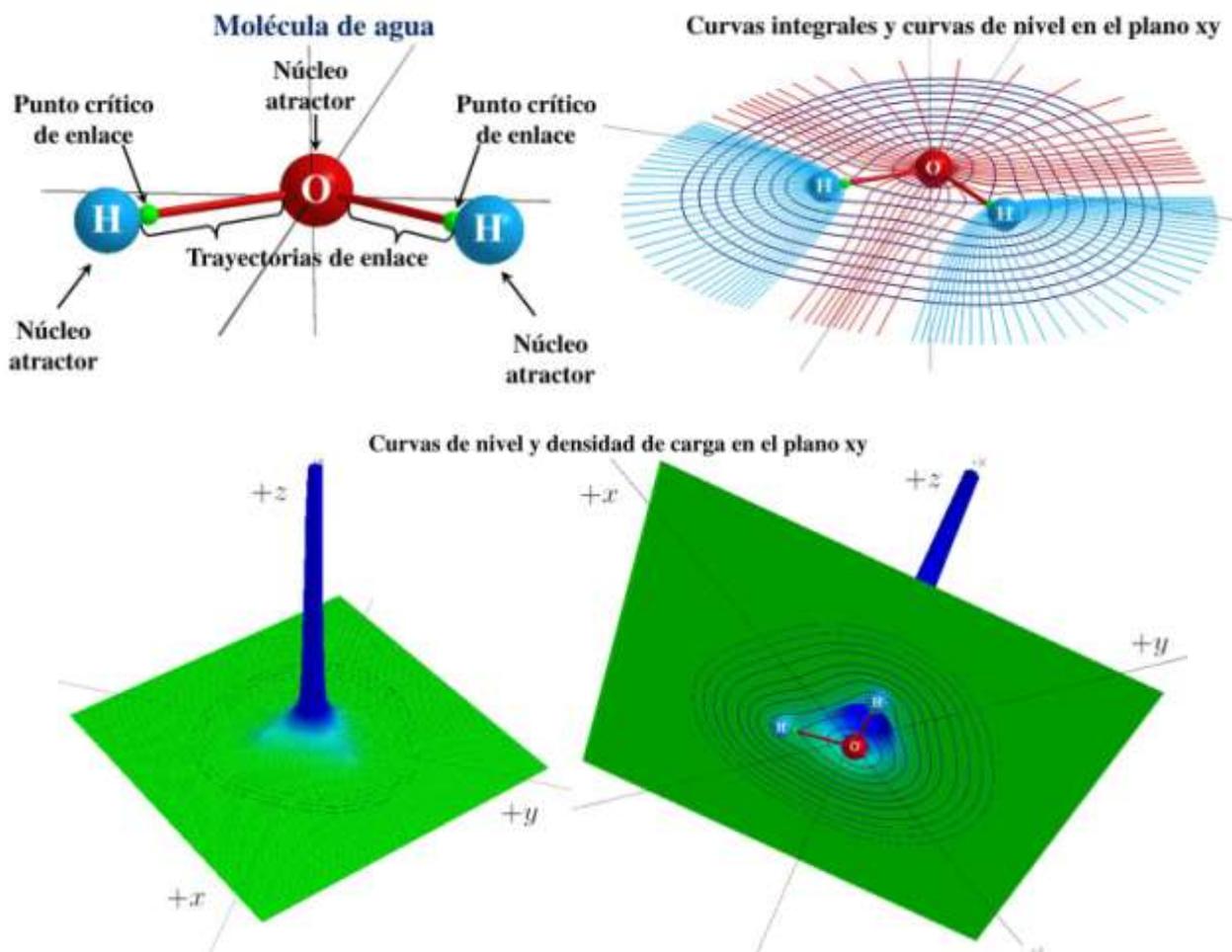
correspondientes átomos: no debe entenderse como el enlace en sí.

El comportamiento dinámico de las gráficas moleculares, como el causado por los movimientos relativos de los núcleos, forma la base para la definición de la **estabilidad de moléculas** y la descripción analítica de los mecanismos de cambio estructural.

Intuitivamente, la estabilidad estructural de moléculas se refiere a los posibles movimientos o reacomodos permitidos para que una molécula mantenga sus propiedades topológicas, es decir, para que el número y tipo de puntos críticos de la correspondiente densidad de carga permanezca constante.

En el ejemplo de la siguiente sección presentamos un resumen de los conceptos ilustrados previamente.

6. Un ejemplo: La molécula del agua



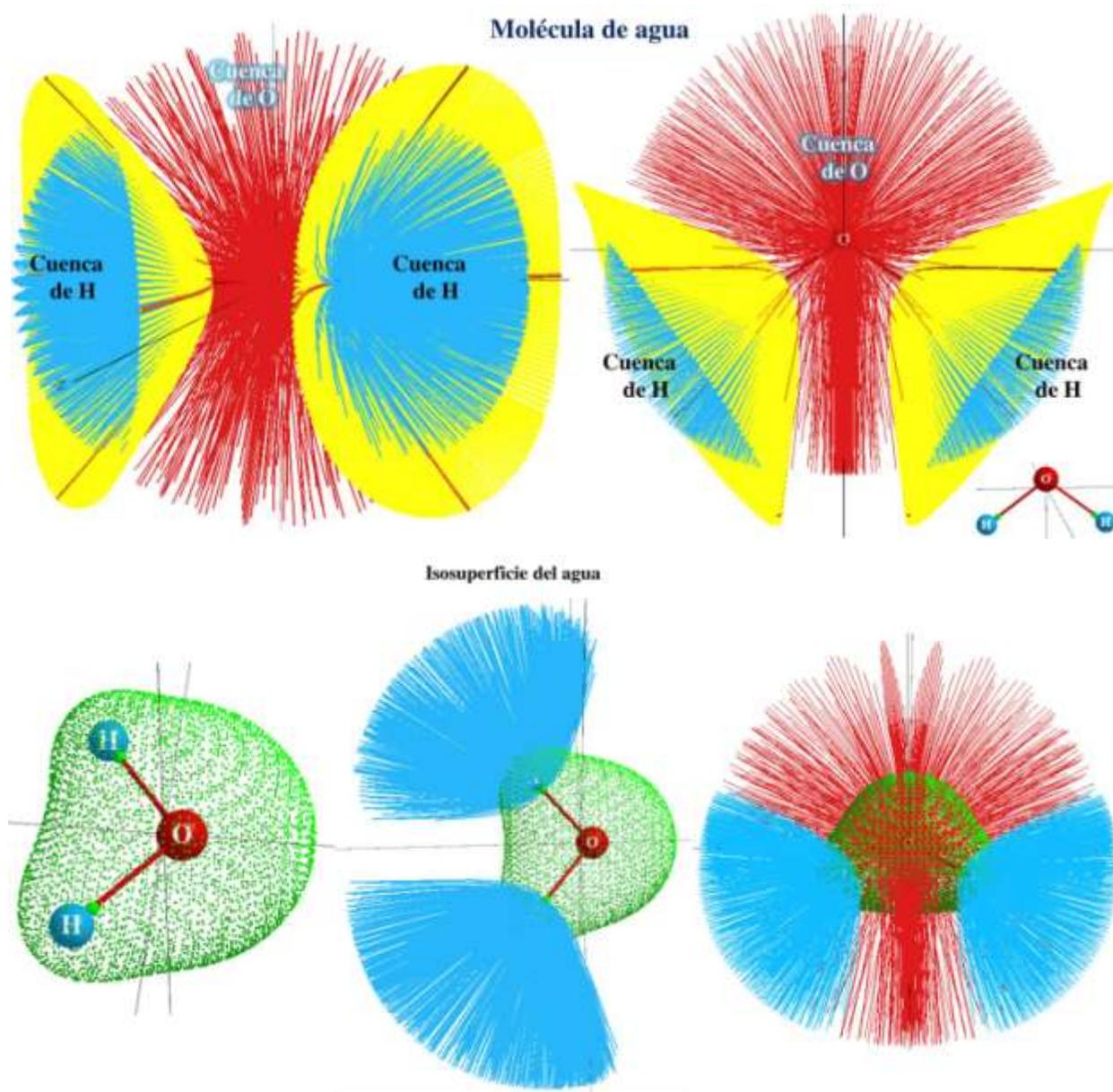


Fig. 6: La *isosuperficie* del hidrógeno es la superficie de nivel de ρ para $c = 0.1u_a$. Se observa que las curvas integrales son ortogonales a las isosuperficies (superficies de nivel).

El **agua** H_2O es un compuesto químico formado por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno; en la molécula del agua, los núcleos de hidrógeno se encuentran unidos al núcleo de oxígeno de manera que las trayectorias de enlace forman un ángulo de 104.5° . Esto se debe a que el

oxígeno tiene 8 electrones de los cuales sólo 2 intervienen en el enlace, uno por cada átomo de hidrógeno, quedando 3 pares de electrones libres que se repelen entre con una fuerza mayor que los pares de electrones enlazantes (Cruz-Chamizo et al, 1987).



7. Comentarios finales

En este escrito se describieron algunas de las propiedades de la llamada densidad de carga electrónica, su sistema gradiente asociado y la gráfica molecular. Esquemáticamente, la correspondencia asociada es:

$$\{\text{Densidad electrónica}\} \rightarrow \{\text{Sistema gradiente}\} \rightarrow \{\text{Gráfica molecular}\}.$$

Una pregunta natural que interesa saber es ¿cuándo las configuraciones nucleares son estructuralmente estables? Intuitivamente, decir que una configuración nuclear es estructuralmente estable significa que el correspondiente campo vectorial gradiente no cambia topológicamente bajo

pequeñas perturbaciones. Es importante resaltar que la estabilidad aquí mencionada es de carácter topológico y no energético.

A partir de los trabajos de J. Palis y S. Smale (Palis-Smale, 1970), se sabe que los sistemas gradientes son estructuralmente estables. Esta propiedad se induce en las correspondientes gráficas moleculares. Una pregunta que nos parece interesante es saber ¿bajo qué condiciones las correspondencias anteriores se pueden revertir? Es decir, si se inicia con una gráfica molecular dada y se hace un estudio de perturbaciones, ¿las propiedades resultantes se verán reflejadas en los correspondientes sistemas gradientes y funciones de densidad.

Referencias

- [1] **R. Bader** (1994). *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*. Calderon Press, Oxford.
- [2] **R. Bader** (2012). Program AIMPAC: <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac>
- [3] **D. Cruz-Garriz, J. A. Chamizo y A. Garriz** (1987). *Estructura atómica un enfoque químico*. Addison – Wesley.
- [4] **P. Coppens** (2013). [The interaction between theory and experiment in charge density analysis](#), *Phys.Scr.* **87** 048104.
- [5] **M. W. Hirsch, S. Smale and R. L. Devaney** (2004). *Differential Equations, Dynamical Systems and An Introduction to Chaos*. Elsevier Academic Press.
- [6] **E. H. Lieb** (1983). *Density Functionals for Coulomb Systems*. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. XXIV, 243 – 277.
- [7] **J. Palis and S. Smale** (1970). *Structural Stability Theorems*. In *Global Analysis, Proc. Symp. PureMath.*, vol. 14, 223 – 231, AMS.
- [8] **A. I. Pineda Jaimes** (2012). *Enlace Químico: La Teoría de Átomos en Moléculas*. Tesis de Licenciatura, Unidad Académica de Matemáticas Chilpancingo, Universidad Autónoma de Guerrero.