

El papel de la Química Cuántica en la Química Moderna

(The role of Quantic Chemistry in Modern Chemistry)

Fernández Rico, Jaime
Universidad Autónoma de Madrid
Dpto. Química Física Aplicada,
Ciudad Universitaria
28049 Madrid

BIBLID [1137-4411 (1997), 4; 177-182]

Se pone de relieve que la química es la ciencia que más favorablemente incide en nuestra vida cotidiana y nuestro bienestar. Se hace un breve resumen de la evolución histórica de los conceptos y técnicas que condujeron al nacimiento de la Química como ciencia a finales del siglo XVIII. A partir de entonces se distinguen dos períodos separados por la aparición de la Mecánica Cuántica. En el primero se establecen conceptos y modelos sobre bases puramente empíricas. En el segundo se dispone de una teoría potencialmente capaz de explicarlas. Finalmente, se resalta que el esfuerzo invertido en la interpretación de los conceptos y relaciones empíricas mediante esa teoría ha sido insuficiente, en claro contraste con el invertido en sus desarrollos formales y de cálculo.

Palabras Clave: Conceptos químicos. Evolución histórica. Química estructural empírica. Química Teórica.

Kimika gure eguneroko bizitzan eta ongizatean ondoriorik mesedegarriena eragiten duen zientzia dela adierazten da lan honetan. XVIII. mendearen amaieran kimika zientzia gisa sortzera eraman zuten kontzeptu eta tekniken bilakabide historikoaren laburpen txikia egiten da. Mekanika Kuantikoa agertzean, Kimikaren historia osoa bi alditan bereizi zen. Bietako lehenean, kontzeptuak eta modeloak oinarri guztiz enpirikoan gainean eraiki ziren. Bigarren aldian, horiek azal ditzakeen teoria bat eskuratu da. Azkenik, nabarmendu egiten da teoria horren bidez kontzeptu eta erlazio enpirikoan interpretazioan burutu lana ez dela nahikoa izan, garapen formalean eta kalkuluetan egindako lanaren aldean.

Giltz Hitzak: Kontzeptu kimikoak. Bilakabide historikoa. Egitura-kimika enpirikoa. Kimika teorikoa.

On mets en relief que la Chimie c'est la science qui influit plus favorablement sur notre vie quotidienne et notre bien-être. On fait un bref résumé de l'évolution historique des concepts et techniques qui conduissent au naissance de la Chimie comme une science à la fin du XVIIIème siècle. A partir de cette époque-là on distingue deux périodes séparables pour l'apparition de la Mécanique Quantique. Dans le premier on établis des concepts et des modeles sur des bases purement empiriques. Dans le deuxième on dispose d'une théorie potentiellement capable de les expliquer. Finalment, on rebondis que l'effort investi dans l'interpretation des concepts et rapports empiriques selon ceten théorie a été insuffisant.

Mots Clés: Concepts chimiques. Evolution historique. Chimie structurale empirique. Chimie théorique.

INTRODUCCION

Según la definición más extendida *“la Química trata de la composición y propiedades de la materia y las transformaciones que ésta experimenta, tanto espontáneamente como bajo la acción del calor, la luz, u otras fuentes de energía”*

El hombre es un ser material que precisa para su desarrollo y subsistencia un entorno adaptado a sus necesidades. De acuerdo con este punto de vista, está claro que desde la Química le deben llegar las soluciones a sus problemas primarios, vitales, y por tanto, de ella va a depender en gran medida su supervivencia y su bienestar.

Es un hecho indudable que la Química es la Ciencia que más incide en nuestra vida cotidiana: en nuestra alimentación (producción, transformación, conservación, presentación de alimentos...), en nuestro calzado y vestido (cauchos sintéticos, fibras,...), en nuestra vivienda (materiales de construcción, pinturas, calefacción,...), en nuestra salud (medicinas, vitaminas, drogas,...), en nuestro transporte (materiales para vehículos, combustibles,...), en nuestra higiene (jabones, detergentes, cosméticos,...), etc. Es prácticamente imposible citar un aspecto de nuestra actividad habitual en el que el desarrollo de la Química no haya incidido de una manera decisiva.

A pesar de esto la Química no goza de una popularidad especial. Emparedada entre la Física y la Biología, carece de la capacidad de éstas para competir con la Filosofía y la Religión a la hora de responder a las grandes preguntas transcendentales sobre el origen del mundo y su desarrollo, sobre el sentido y la dirección de la vida, etc.

Los éxitos de la Química son más modestos y están ligados, simplemente, a una mejor comprensión del mundo que nos rodea y al logro, a través de ese conocimiento, de un entorno material en el que la vida pueda transcurrir de manera más fácil y agradable.

Este aspecto positivo de la Química queda claro a lo largo de todo su desarrollo histórico, que comentaré brevemente en el siguiente apartado. En él se verá como sin perder su carácter empírico va ganando consistencia y rigor, tendiendo a poseer una sólida base formal sustentada por la Teoría Cuántica.

Curiosamente, los aspectos positivos de la Química no son los que suelen presentar los medios de comunicación, donde ésta aparece casi siempre asociada con las catástrofes provocadas por la contaminación del aire, el agua y la propia tierra, y con el incierto futuro del planeta que puede derivar de estas desgracias. Claramente, estos son aspectos negativos del uso de la Química, no achacables a esta Ciencia, sino a la avaricia e imprudencia humana.

En esta charla señalaré también las posibilidades que ofrece la Química computacional, nacida del desarrollo de la Química Cuántica, a la hora de conciliar los intereses económicos y el bien común en la previsión de estas desgracias.

La mayor popularidad de otras Ciencias frente a la Química es un ejemplo del condicionamiento al que está sometido el desarrollo científico. El análisis crítico de la trayectoria de la Química Cuántica, presentado al final de esta exposición, permite analizar este importante problema de la Ciencia actual sobre un caso particularmente sencillo y claro.

BREVE HISTORIA DE LA QUIMICA

Período de las artes prácticas

Caracterizada por la búsqueda de técnicas para la obtención de productos útiles y duraderos, Este período ocupa los 10 milenios que van desde el comienzo del Neolítico ((10.000 a.C.) al florecimiento de la Cultura Griega ((600 a.C.).

Se desarrollan: la Cerámica (vasijas, ladrillos, azulejos, objetos rituales,...), la Metalurgia (aprovechamiento de metales libres: Oro, Plata, Hierro meteórico etc ((3.000 a.C.), Bronce ((2.000 a. C.), Hierro ((1.200 a. C.)), tratamiento de alimentos (salazones, ahumados, productos fermentados,...) y otras habilidades (curtidos, fibras naturales, drogas, esencias,...).

Período de la Ciencia Griega

Su primera fase corresponde a la cultura Greco-Romana y se extiende a lo largo del milenio que va desde el florecimiento de la cultura Griega ((600 a.C.) hasta la caída de las Academias Platónica y Alejandrina ((500 d.C.).

Junto al lento perfeccionamiento de las artes prácticas se produce un cambio radical en la forma de entender el mundo. La escuela Jónica (naturalista) da prioridad a la observación (no experimentación) y a la inferencia como métodos para comprender la realidad. La escuela Eleática (racionalista) sostiene que esta comprensión se debe alcanzar mediante el razonamiento deductivo. Finalmente se establecen las leyes de la Lógica y se sintetizan los dos puntos de vista.

En Química el avance conceptual llega hasta el enunciado del principio de conservación de la materia y el establecimiento de teorías sobre su estructura y propiedades. Estos avances se resumen en: enunciado del principio de Conservación de la materia ("Puesto que los átomos son eternos,..., la cantidad total de materia debe ser siempre la misma (Lucrecio, 60 a.C.)), la descripción de las formas primarias (estados) de la materia (Tierra (sólidos), Agua (líquidos), Aire (gases), Fuego (plasmas) y Éter (vacío), Empedocles (483-423 a.C.), Aristóteles (384-322 a.C.), teoría de armónicos (Explicación ondulatoria de los fenómenos naturales), la descripción matemática de la Naturaleza (Pitágoras, 572-497 a.C.) y la teoría atomista (visión corpuscular de la materia, Demócrito 460-370 a.C., Lucrecio 95-55 a.C.)).

La segunda fase se asocia con el milenio siguiente y se corresponde, aproximadamente, con la etapa medieval europea. El brusco retroceso cultural del comienzo, se va poco a poco paliando con el redescubrimiento de las obras griegas, mantenidas vivas en el mundo árabe. Al final, (Renacimiento) se lleva el pensamiento griego a sus últimas consecuencias y se sientan así las bases de la Ciencia Moderna.

En Química, este periodo está dominado por la Alquimia, lo que supone un notable retroceso conceptual frente a las ideas del período clásico, junto a numerosos avances técnicos. Los hitos más importantes son: introducción de la Alquimia (Zosimo.350-420), desarrollo de la Ciencia Hispano-Árabe (Geber, 720-813), la escuela de Traductores de Toledo (1.100-1.200), la creación de las primeras Universidades (París, Bolonia, Oxford, Salamanca,..., 1.200-1.300) y el enunciado del método experimental (confrontación de la teoría con el experimento), para la comprobación de inferencias (Bacon 1.214-1.294, Occam 1.300-1.394).

Período de transición

Se extiende desde el final de la Edad Media al comienzo de la Contemporánea ((1.800). En lo conceptual se caracteriza por la pervivencia de la Alquimia junto al renacimiento de los

puntos de vista griegos sobre la estructura de la materia (teoría atomista) y la aparición de las primeras teorías racionales sobre el cambio químico. En lo técnico tienen lugar rápidos avances, se emplean nuevos métodos, se descubren y estudian nuevas sustancias.

Su final coincide con el nacimiento de la Química como Ciencia y entre sus logros más interesantes destacan: el renacimiento del punto de vista corpuscular (Sennet, 1.570-1.630), la teoría de la fuerza vital (Van Helmont, 1.577-1.644), las leyes de compresibilidad de los gases (Boyle, 1.627-1.691), la teoría del Flogisto ((1.700), la teoría de la Afinidad Química, la Tabla de Afinidades (Geoffrey, 1.718), la teoría del Calórico ((1.780) y el desarrollo de la Estequiometría (1.790-1.800).

QUIMICA ESTRUCTURAL EMPIRICA

Se acepta que la Química se separa de la alquimia y adquiere carácter de Ciencia a partir del trabajo de Lavoisier *Traité elementair de Chimie*, publicado en 1.789. Su desarrollo inicial estuvo basado en el concepto de *sustancia* y se centró en la identificación de las distintas sustancias puras contenidas en una sustancia compuesta y en el estudio de sus proporciones relativas. Este estudio condujo rápidamente (Dalton, 1.808) a la interpretación microscópica de la composición de la materia en términos de átomos, a los que se consideraba unidades indestructibles y dotadas de propiedades características.

A partir de ese momento su desarrollo conceptual fue relativamente lento y consistió, sobre todo, en la búsqueda de un lenguaje químico (un sistema de signos y reglas de combinación) útil para describir la composición de las sustancias y sus transformaciones o reacciones.

Hacia la mitad del siglo pasado esta situación cambió radicalmente con la introducción de la hipótesis estructural, por van't Hoff, el padre de la Estereoquímica. Ésta centra su atención en el concepto de molécula, a la que considera como un objeto material de tamaño microscópico consistente en una colección de átomos distribuidos en el espacio físico formando una estructura casi rígida, cuyas propiedades dependen de los átomos que la componen y de sus disposiciones relativas.

Los éxitos de los modelos estructurales en los años finales del siglo pasado y en los comienzos de éste (interpretación de la isomería, del movimiento browniano, de las propiedades de difracción de rayos X, etc.) llevaron a la aceptación generalizada de esta hipótesis entre la comunidad química.

La hoy denominada Química Estructural Empírica se completó con el descubrimiento del sistema periódico (Mendeleev 1.887), y ya a comienzos de este siglo, con el enunciado (Lewis, 1.916 y 1.921) de las reglas que racionalizaban las propiedades de combinación de los átomos, llamadas ahora reglas de valencia o de Lewis.

Coincidiendo con estos últimos desarrollos conceptuales de la Química, los físicos comienzan a estudiar la materia a un nivel microscópico, llegando a concluir que los átomos poseen cierta estructura interna y que ésta se puede conocer resolviendo un problema de Mecánica.

La historia de este enfoque es bien conocida y no va a ser repetida aquí. Simplemente señalaremos que condujo al desarrollo de la Mecánica Cuántica y que fue rápidamente aplicado al estudio del problema básico de la Química Estructural: *las fuerzas de enlace*, es decir, las responsables de mantener juntos los átomos en las moléculas. El primer trabajo publicado sobre este tema por W. Heiter y F. London (*Z.Phys.*44, 455, 1.927) se considera el punto de partida de la Química Cuántica.

LA QUIMICA CUANTICA

En la aplicación de la Mecánica Cuántica a la Química existen dos enfoques bien diferenciados: el *riguroso* y el *cualitativo*. El primero es propio de la Física Molecular, que centra su interés en la medida de los observables característicos de los fenómenos químicos.

Según él, cualquiera de estos fenómenos se puede describir teóricamente examinado como evolucionan los estados iniciales del sistema bajo la perturbación asociada al fenómeno.

Así, por ejemplo, la descripción formal de la evolución de un átomo o molécula en presencia de la radiación electromagnética permite analizar los fenómenos de absorción, emisión o dispersión de luz y conocer las propiedades de los estados excitados y, en consecuencia, explicar o predecir los resultados de las distintas técnicas espectroscópicas.

La descripción formal de las colisiones entre átomos o moléculas constituye otro ejemplo especialmente importante para el químico, ya que permite determinar los observables asociados con las reacciones químicas y los procesos de transferencia de energía.

En todos estos casos, la simulación formal del experimento procede, en líneas generales, de manera similar al tratamiento clásico de un problema mecánico.

En efecto, recordemos que en éste se define el espacio de las fases asociado al sistema, se fija el punto correspondiente al estado inicial y se plantea la ecuación de movimiento que determina la trayectoria del punto representativo en ese espacio. En el tratamiento cuántico, se define el espacio de Hilbert asociado al sistema, se fija el vector correspondiente al estado preparado inicial y se plantea la ecuación de movimiento que determina paramétricamente la evolución de ese vector a lo largo del tiempo que transcurre hasta la realización de una medida sobre el sistema.

Las dificultades que presenta la aplicación práctica de este sencillo esquema teórico (obtención de autoestados del Hamiltoniano asintótico, elementos de matriz de los operadores de perturbación, resolución de sistemas con infinitas ecuaciones diferenciales acopladas, etc.) son bien conocidas y no voy a tratarlas aquí con detalle. No obstante, debe quedar claro que son de naturaleza técnica y que, por tanto, desde el punto de vista de la Física Molecular la teoría necesaria para la interpretación y predicción de los fenómenos químicos parece bien establecida. Este hecho fue puesto de relieve por Dirac, ya en 1.929, en su conocido enunciado: *"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of... the whole of chemistry are thus completely known, and the difficult is only that the exact application of these laws lead to equations much too complicated to be soluble"*.

Es este enfoque, el problema básico es el desarrollo de métodos de cálculo para el estudio de la estructura electrónica molecular. En segundo lugar se considera el cálculo de los elementos de la matriz de los operadores de perturbación que intervienen en los distintos fenómenos y la resolución de las ecuaciones que aparecen en los estudios dinámicos.

Su desarrollo comenzó a finales de los cincuenta con la aparición de los primeros ordenadores para cálculos científicos y ha crecido de tal manera hoy que se puede afirmar que, en gran medida, la realización de estudios teóricos sobre los fenómenos químicos solo depende de la posibilidad de emplear métodos de cálculo existentes.

Debido al papel crucial que desempeñan los métodos de cálculo de la estructura electrónica, se ha invertido un enorme esfuerzo en su desarrollo y optimización, esfuerzo que permite elegir hoy entre una variedad de versiones realmente amplia.

A lo largo de los años 80, estos métodos se comenzaron a recoger en paquetes integrados, preparados para ser usados como *"cajas negras"* por no especiales, En ellos, a partir

de una sencilla entrada de datos, el usuario puede elegir entre una serie de métodos que permiten resolver problemas conformacionales, espectroscópicos, de reactividad química, etc...

Como segundo paso, al comienzo de los años 90, se desarrolla el concepto de simulación global. La idea básica consiste en incluir en el mismo paquete de programas, métodos cuánticos, estadísticos, de fluido dinámica, etc, acoplados de manera que los resultados del cálculo al nivel más bajo entren como datos al siguiente nivel. Claramente, este es un paso decisivo hacia la consecución plena de los objetivos planteados en el enunciado de Dirac.

EL ENFOQUE CUALITATIVO

La consideración de la Química únicamente desde el enfoque de la Física Molecular es un claro ejemplo de reduccionismo, similar al que se daría considerando la Biología como Química o la Sociología como Biología.

En efecto, la Química no consiste en una colección de técnicas experimentales y datos, ya que posee una teoría propia, desarrollada buscando relaciones empíricas entre éstos. Ésta le es tan consustancial que constituye el soporte de su propio lenguaje. Así, el mismo nombre químico de una sustancia (p.e. etanol) la relaciona con otras muchas (alcoholes) y lleva implícito el hecho de que comparten un gran número de propiedades.

Como consecuencia existe un segundo enfoque de las relaciones de la Mecánica Cuántica con la Química, que se puede denominar Química Cuántica Cualitativa, en el que la primera se emplea par justificar relaciones empíricas o buscar otras.

Dentro de este enfoque, el interés suele centrarse en los problemas relacionados con la estabilidad de las conformaciones moleculares y con la reactividad Química. En sus estudios es característico el uso de sistemas modelo (obtenidos mediante simplificaciones efectuadas según reglas empíricas) y de descripciones teóricas cualitativas o semicuantitativas en las que aparecen frecuentemente magnitudes no observables.

Como ejemplos, mencionaré los estudios teóricos de reacciones que se realizan empleando los miembros más sencillos de las "familias" involucradas, o sustituyendo grupos complicados por otros *semejantes* y más simples (tales como H o CH₃); los éxitos de los métodos de cálculo más sencillos (p.e. Hückel) en la explicación de relaciones empíricas (estabilidad o reactividad de anillos aromáticos) y el amplio uso de inobservables orbitales de varios tipos (híbridos, de enlace moleculares, etc.) en la deducción de reglas (teoría del enlace (Pauling), reglas de simetría (Woodward y Hoffmann), teoría de los orbitales frontera (Fukui), etc.) capaces de racionalizar un buen número de hechos experimentales.

A pesar de estos ejemplos, la Química continúa siendo una ciencia eminentemente empírica. Sin embargo, se debe ser consciente de que su avance hacia el rigor conceptual y formal debe pasar necesariamente por el desarrollo de un lenguaje que permita enunciar sus conceptos y leyes empíricas en el marco de la Mecánica Cuántica y de que, en gran medida, de este desarrollo va a depender el de la propia Química. Ciertamente ese debería ser el principal objetivo de la Química Cuántica. Es claro, sin embargo que el esfuerzo invertido en este sentido ha sido notablemente inferior al invertido en el computacional.

Reflexionar sobre el por qué de este hecho puede llevar a cuestionar muchos aspectos de la organización actual de la investigación científica y a aclarar el papel de los intereses económicos y políticos en el desarrollo del conocimiento científico.