

# Historia de la Química Teórica en España

Joan Bertran

**Resumen:** Se presenta una visión histórica de la Química Teórica en España. Se consideran tres etapas: inicios, expansión y madurez. Tanto en la introducción como en el último apartado, sobre el futuro, se propone una perspectiva más amplia.

**Palabras clave:** Química teórica, química computacional, química cuántica, mecánica estadística, química teórica española.

**Abstract:** A historical vision of Theoretical Chemistry in Spain is presented. Three stages are considered: beginnings, expansion and maturity. A more large perspective is adopted in the introduction and in the last paragraph on the future.

**Keywords:** Theoretical chemistry, computational chemistry, quantum chemistry, statistical mechanics, Spanish theoretical chemistry.

## Introducción

En el real decreto de 17 de diciembre de 1922 sobre los planes de estudio en las facultades de Ciencias, publicado en la Gaceta de Madrid el 20 de diciembre, se menciona la química teórica como asignatura de la sección de Químicas. En realidad, se trata de un sinónimo de la química física, lejos del contenido específico que tiene en la actualidad.

Inicialmente la química teórica se identifica con la química cuántica. Esta nace en las Navidades de 1925 en una pequeña villa de Suiza, en la que Schrödinger formula su famosa ecuación.<sup>1</sup> La resolución aproximada de esta ecuación para la molécula de hidrógeno en 1927 mediante el método de enlace de valencia por Heitler y London,<sup>2</sup> y en 1928 mediante el método de orbitales moleculares por Hund<sup>3</sup> y Mulliken,<sup>4</sup> marcan el auténtico inicio de la química cuántica. La euforia de estos años queda reflejada en unas palabras escritas en 1929 por Dirac: "Las leyes básicas necesarias para entender el conjunto de la química se conocen. La dificultad radica en el hecho que la aplicación exacta de estas leyes requiere la utilización de ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas. Es deseable que se desarrollen métodos aproximados que sean prácticos para aplicar la mecánica cuántica y que permitan explicar los rasgos principales de los sistemas atómicos complejos sin necesidad de grandes cálculos".<sup>5</sup> La primera respuesta a estas palabras fue el método de Hückel en

1931, que permite estudiar el sistema  $\pi$  de electrones de una molécula plana.<sup>6</sup> Posteriormente, a finales de los cuarenta y principios de los cincuenta, a partir de este método se definieron índices estáticos y dinámicos de reactividad que permitieron interpretar y predecir a un nivel cualitativo la reactividad de muchas moléculas de interés químico. En una perspectiva más cuantitativa, la aproximación de Hartree-Fock en la que el movimiento de cada electrón está gobernado por el campo promedio creado por los restantes electrones, conocida también como del campo autoconsistente, juega un papel decisivo.<sup>7,8</sup> Las ecuaciones de Roothaan, obtenidas al expresar cada orbital molecular, función monoelectrónica, como combinación lineal de funciones atómicas, permiten obtener una eficiente evaluación de la función de onda molecular como producto antisimetrizado de orbitales moleculares.<sup>9</sup> El cálculo preciso de todas las integrales implicadas en estas ecuaciones es la base del denominado método *ab initio*. Cuando se introducen aproximaciones en la evaluación de estas integrales se tienen los métodos semiempíricos, ampliamente usados en el estudio de sistemas de interés químico.

Coulson, autor de *Valence*,<sup>10</sup> uno de los libros que más popularizó la química cuántica, en una famosa charla después de cenar en la conferencia *Boulder* de 1960, clasificó los químicos teóricos en dos grupos. El primer grupo estaba formado por aquellos químicos teóricos preocupados en hacer cálculos precisos de moléculas con pocos, digamos 20 electrones. El segundo grupo estaba preocupado por recuperar los conceptos fundamentales de la química. Después de haber estado inicialmente en el primer grupo, en 1960 se colocaba decididamente en el segundo. Creía que la comunicación entre los dos grupos se había roto y que no tenía sentido reunirlos en un mismo congreso. Para él la química es una materia experimental cuyos resultados se interpretan a partir de unos pocos conceptos elementales. El papel de la química cuántica es entender estos conceptos y mostrar cuales son las pautas fundamentales del comportamiento químico. En 1965, Mulliken afirmaba que cuanto más precisos eran los cálculos más se desvanecían los conceptos en el aire.<sup>11</sup> Sin faltarles parte de razón, el desarrollo posterior no ha confirmado estos temores. Ha aparecido cierta continuidad entre ambos grupos y la separación ha resultado no ser tan profunda como se había anticipado. El uso de potentes ordenadores ha permitido



J. Bertran

Dpto. Química, Facultad de Ciencias  
Universitat Autònoma de Barcelona  
08193 Bellaterra  
C-e: [bertran@klingon.uab.cat](mailto:bertran@klingon.uab.cat)

**Recibido: 13/10/2010. Aceptado: 11/01/2011.**

explorar nuevos horizontes y a partir de los resultados obtenidos se han desarrollado nuevos conceptos químicos. En la función de onda está toda la información que se puede tener de un sistema, pero no siempre se es capaz de extraerla y de descodificarla. Se han desarrollado distintas estrategias para ello, como son análisis de poblaciones, análisis topológicos, particiones de energía, cálculo de los valores esperados de diferentes observables, etc.

En la década de los sesenta se produce la proliferación de los centros de cálculo en una primera explosión de la informática. Esto permitió dar dos pasos definitivos en la química cuántica. En primer lugar, ya se ha dicho que en el campo autoconsistente los electrones se mueven en el campo de potencial promedio creado por los electrones restantes. Esto es, obviamente, una aproximación, ya que el movimiento de los electrones depende de la posición instantánea de los otros electrones, es decir, su movimiento está correlacionado. La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía límite de Hartree-Fock. Existen diversos métodos que introducen la correlación electrónica. Los métodos convencionales parten de la función de Hartree-Fock y, por ello, se denominan métodos post-Hartree-Fock. De entre estos métodos, los más habituales son: el método variacional de interacción de configuraciones,<sup>12</sup> el método perturbacional de Moller-Plesset<sup>13</sup> y el método Coupled Cluster.<sup>14</sup> Pople es una de las figuras relevantes en este desarrollo metodológico y en su implementación en eficientes programas de cálculo.<sup>15</sup> Otra opción para introducir la energía de correlación son los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad.<sup>16</sup> Estos métodos por su precisión a un coste computacional bajo son ampliamente usados en la actualidad. Además, la teoría conceptual del funcional de la densidad ha permitido recuperar gran parte de los índices estáticos de reactividad de los años cincuenta.<sup>17</sup>

El segundo paso importante fue poder optimizar las geometrías de las diferentes especies químicas. Ello requiere evaluar para una determinada geometría no sólo la energía sino también sus derivadas primeras y segundas respecto a las coordenadas nucleares. El concepto de superficie de energía potencial surge de la separación Born-Oppenheimer entre los movimientos nucleares y electrónicos.<sup>18</sup> Es un concepto aproximado, pero muy potente para la química. De tal forma que se puede decir, sin exagerar, que la química es un ejercicio sobre estas superficies de potencial. Las estructuras se determinan a partir de posiciones de mínimo en la superficie de potencial, la espectroscopia de vibración viene determinada por los alrededores de estos mínimos, la espectroscopia electrónica proviene de saltos entre diferentes superficies a partir de estos mínimos y las reacciones químicas, por lo que respecta a su mecanismo y a su velocidad, se pueden determinar a partir de la localización de estructuras de transición y trazar desde ellas caminos de reacción, que permiten ir de un mínimo a otro. La dinámica molecular sobre estas superficies permite el estudio de las trayectorias reactivas y no reactivas.

La química teórica no se limita a la química cuántica. La mecánica estadística forma parte también de ella y permite pasar del microcosmos al macrocosmos. Su uso es totalmente imprescindible en el estudio de sistemas en fase condensada. Este componente de la química teórica está íntimamente relacionado con el problema de la modelización. Todo modelo

presupone siempre una cierta simplificación de la realidad. A este propósito Warshell, pionero de los métodos híbridos de mecánica cuántica y mecánica molecular (QM/MM),<sup>19</sup> suele repetir que en el estudio de muchos sistemas es más importante incluir todos los factores de una forma ponderada que la evaluación muy precisa de un determinado factor. Las simulaciones de Monte Carlo y de Dinámica Molecular son verdaderos experimentos numéricos con ordenador.



Figura 1. W. Kohn y J. A. Pople, premios Nobel de Química en 1998.

La Academia de Ciencias Sueca al otorgar el premio Nobel de Química en 1998 a W. Kohn por el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad y a J. A. Pople por sus aportaciones al desarrollo de los métodos basados en la función de onda, afirmó que la química ha dejado de ser una ciencia puramente experimental. En la actualidad, la química teórica es uno de los motores fundamentales en diferentes campos de la química. Ello ha sido posible no sólo por los avances metodológicos sino también por el asombroso crecimiento de la potencia de cálculo. En la actualidad la informática está invadiendo todos los campos científicos y profesionales, pero esto es especialmente relevante en el campo de la química, ya que la química teórica ha podido desplegar todas sus posibilidades gracias a la explosión de la potencia de cálculo de los modernos ordenadores. No es de extrañar que los químicos teóricos sean los principales usuarios de los Centros de Cálculo. Para subrayar este aspecto fundamental de esta especialidad, frecuentemente, a la química teórica se la denomina química computacional.

## Inicios

Llegados a este punto de nuestra historia debemos preguntarnos por los inicios de la química teórica en España. En realidad pasaron varias décadas antes de que la química cuántica apareciera en nuestras universidades. Dos figuras pioneras, José Ignacio Fernández Alonso y Salvador Senent la introdujeron en las universidades de Valencia y Valladolid, respectivamente.

Hacia el año cincuenta José Ignacio Fernández Alonso hizo una estancia en el *Centre de Chimie Théorique de France*. Este centro fue creado por Raymond Daudel en 1944 bajo el patrocinio de prestigiosos científicos, entre los que figuraban tres premios Nobel, Frédéric e Irène Joliot-Curie y Louis de Broglie. Durante esta estancia establece una sólida amistad con Sandorfy, un renombrado químico teórico. Juntamente con él publica un artículo sobre las posiciones de más alta densidad electrónica en 4-benzildifenil y, por tanto, las posiciones más favorables a un ataque electrofílico.<sup>20</sup>

En 1951 publica como autor único otros dos artículos.<sup>21,22</sup> En el último estudia la variación de carga al pasar del estado fundamental a un estado excitado del nitrobenzeno. Hace la previsión de que los ataques nucleofílicos se producen preferentemente en meta en el estado excitado. Esta previsión teórica fue confirmada experimentalmente cinco años más tarde por Havinga.<sup>23</sup> En este mismo año, 1951, se incorpora en calidad de *Research Fellow* al Instituto de Tecnología de California (CALTECH) colaborando estrechamente con el profesor Linus Pauling, que recibió los premios Nobel de Química y de la Paz. De regreso a Valencia impulsa un potente grupo de investigación en química cuántica, adquiriendo en 1965 el primer ordenador de cálculo de la universidad española. En 1971 se traslada a la cátedra de Química Física de la Universidad Autónoma de Madrid. Le acompañan varios de sus colaboradores en la Universidad de Valencia, Francisco Tomás, Javier Catalán, Federico Moscardó, Manuel Yáñez, Otilia Mó, Estanislao Silla, Jaime Fernández Rico y Antonio Pardo. Se juntaron a este grupo Armando Riera, Antonio Macías y Joan Bertran, que se habían iniciado en química cuántica en diferentes centros extranjeros.

Salvador Senent, catedrático de Química Física en la Universidad de Valladolid, hizo una estancia en el *King College* de Londres en 1951 y varias estancias (desde 1952 a 1967) en el *Mathematical Institute* de la Universidad de Oxford, colaborando con el Profesor Coulson en el estudio de temas sobre la aplicación del método de orbitales a moléculas apiñadas, deformación de la red de grafito, etc. En 1955 publican juntos dos artículos.<sup>24,25</sup> Los dos versan sobre la función de potencial de vibraciones fuera del plano de diferentes sistemas conjugados. De regreso a Valladolid, impulsa, en esta Universidad, la química teórica, prestando especial atención a su vertiente docente. Su preocupación por la docencia lo llevó a trasladarse a la U.N.E.D. hacia los años ochenta y a crear en 1980 el grupo especializado de didáctica de la física y la química (Reales Sociedades de Física y de Química). Ambas Sociedades crearon en 2007 el “premio Salvador Senent” sobre investigación en didáctica de la química y de la física en niveles preuniversitarios. Junto con Julio Casado, uno de sus primeros discípulos, crea en la Universidad de Valladolid el primer laboratorio español de espectroscopia



**Figura 2.** José Ignacio Fernández Alonso y miembros de su grupo con Linus Pauling.

de microondas, celebrándose en dicha universidad en 1971 el primer congreso sobre esta espectroscopia. De entre los discípulos del Prof. Senent mencionaré a Miguel Ángel Herráez, José M. Hernando, Luis Tel, José Largo Cabrerizo, Fernando Mata, Francisco J. Ordaz y José M. Leal. En todos ellos dejó impresa la preocupación docente por lo química teórica.

Además de los ya mencionados, otros científicos españoles salieron al extranjero para iniciarse en la química teórica y fueron pioneros de esta especialidad en diversos entornos. En el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid encontramos a Carmela Valdemoro y a Yves Smeyers, y en el CSIC de Barcelona a Santiago Olivella. Este último de vuelta de su estancia en el grupo de Dewar implementó en los ordenadores disponibles en Barcelona todos los programas de métodos semiempíricos utilizados en aquel grupo. Estos programas fueron ampliamente utilizados por los jóvenes investigadores. Ramón Carbó fue profesor de álgebra lineal en el Instituto Químico de Sarriá y completó su formación en química teórica en diferentes centros extranjeros. Esta breve relación de los iniciadores de la química teórica en nuestro país, quedaría incompleta si no mencionara a dos españoles instalados en centros extranjeros y que no regresaron, pero prestaron una muy estimable ayuda a todos los investigadores españoles que los visitaron, Federico Peradejordi en el CMOA de París y Serafín Fraga en la Universidad de Alberta en Edmonton.

La proyección internacional de la naciente química cuántica española se hizo a través de las reuniones del QUITEL (Químicos Teóricos de Expresión Latina). En 1969, simultáneamente, Daudel participó en una reunión de químicos cuánticos españoles y Pullman en otra de químicos cuánticos italianos. En 1970 Alberte Pullman y Bernard Pullman organizan en París el primer QUITEL. El segundo QUITEL, en 1971, fue organizado por José Ignacio Fernández Alonso en Granada. Otras reuniones de químicos teóricos de expresión latina han tenido lugar también en España. Miguel Ángel Herráez e Yves Smeyers la organizaron en Salamanca en 1977, Ramón Carbó-Dorca en Barcelona en 1981, José Ignacio Fernández Alonso y Francisco Tomás en Peñíscola en 1987 y finalmente Francisco Olivares del Valle en Cáceres en 1996. El ambiente familiar y cordial de estos congresos permitió establecer estrechos lazos de amistad e iniciar varias colaboraciones con nuestros colegas extranjeros.

## Expansión

Varios factores influyeron a la expansión de la química cuántica en España durante las décadas de los ochenta y noventa. En primer lugar, una serie de brillantes jóvenes, insatisfechos con el carácter empírico de la química, se entusiasmaron con la química cuántica por su capacidad explicativa y de predecir.

En segundo lugar, contribuyó el sistema de concursos de la época que facilitaba la movilidad. Tanto los concursos a Profesor Agregado como a Catedrático permitían exportar a otras universidades profesores de los grupos potentes y poderosos. Tanto el grupo de Química Cuántica de la Universidad Autónoma de Madrid como el grupo de Química Física de la Universidad de Valladolid lo eran. Las universidades se enri-

quecían con las líneas de investigación de los nuevos profesores. El mayor inconveniente consistía en la brevedad de las estancias en estas universidades, ya que los nuevos profesores aspiraban a regresar a sus universidades de origen lo más pronto posible. De la Universidad Autónoma de Madrid Francisco Tomás y Estanislao Silla regresaron a la Universidad de Valencia, Federico Moscardó se incorporó a la Universidad de Alicante y Joan Bertran pasó por las Universidades de Oviedo, Autónoma de Barcelona, Sevilla y finalmente regresó a la Universidad Autónoma de Barcelona. De la Universidad de Valladolid, Miguel Ángel Herráez y Julio Casado ganaron las cátedras de química física de las universidades de Salamanca y Santiago de Compostela, respectivamente. Julio Casado, posteriormente, se trasladó a Salamanca. José M. Hernando pasó sucesivamente por las Universidades Autónoma de Barcelona y de Málaga antes de regresar a Valladolid. Luis Tel fue Profesor Agregado de la Universidad de Barcelona, en donde encontró un curso excepcional de estudiantes que han dado mucho juego en el campo de la química teórica. Se marchó como catedrático a la Universidad de Salamanca. Fernando Mata estuvo en la Universidad de Barcelona antes de regresar a Valladolid. Francisco J. Ordaz y José M. Leal ocuparon plaza de catedrático en las Universidades de Vitoria y Burgos, respectivamente.

En tercer lugar, el bajo coste de la investigación en química teórica fue otro factor decisivo. Al aumentar y democratizarse los recursos dedicados a la investigación en la década de los ochenta, los recursos destinados a grupos teóricos fueron especialmente rentables, en parte debido al bajo coste de la investigación en este campo. El precio de los ordenadores no ha cesado de disminuir, frente al alto coste del utillaje experimental. Además, muchas comunidades autónomas crearon sus propios centros de supercomputación, de los que los químicos teóricos fueron los principales usuarios. Todo ello ha permitido realizar una investigación a la altura de los mejores centros internacionales.

Varios hechos muestran la alta competitividad internacional alcanzada en química teórica. Nuestros jóvenes son aceptados en los mejores grupos internacionales para hacer el postdoc. Se publica en revistas del más alto índice de impacto. Los trabajos se encuentran en la frontera del conocimiento en este campo, teniendo un número elevado de citas. Miembros de nuestro colectivo entran a formar parte de los consejos editoriales de revistas internacionales. Se participa en los comités de los organismos internacionales; en particular, de los comités organizadores de congresos, muchos de los cuales tienen lugar en España. En nuestro país se tienen dentro de la química teórica diferentes escuelas de verano, *advanced study institutes* y *workshops* de la NATO, series de conferencias de la *European Science Foundation*, congresos internacionales, etc.

Al iniciarse el siglo XXI, se encuentran en muchas universidades y centros del CSIC diversos grupos activos en química teórica. Sin pretensiones de ser exhaustivo, mencionaré sólo algunos de ellos. Miguel A. Ríos puede considerarse el padre de la química teórica en Galicia. Citaré en Santiago de Compostela el grupo de Saulo Vázquez y en Vigo el de Ricardo Mosquera. En Oviedo se encuentran los grupos de Lorenzo Pueyo, de Tomás Sordo y de José A. Sordo; en Cantabria el grupo de J. A. Aramburu, que tiene una orientación física. En

la Universidad del País Vasco, sede de San Sebastián, está el grupo de Jesús Ugalde y en la sede de Bilbao el grupo de Luis Lain. Siguiendo la costa mediterránea, se encuentra en Girona, en el *Institut de Química Computacional*, los grupos de Ramón Carbó-Dorca, de Miquel Durán y de Miquel Solà. En Bellaterra, se tienen los grupos de Antoni Oliva y Vicenç Branchadell, de José M. Lluch, de Agustí Lledós y de Mariona Sodupe en la Universidad Autónoma de Barcelona y el grupo de Enric Canadell y Pablo Ordejón en el Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC. En Barcelona, mencionaré los grupos de Francesc Illas, de Juan Novoa, de Antonio Aguilar, de Javier Luque y Modesto Orozco en la Universidad de Barcelona (UB). Todos ellos están integrados en el *Centre Especial de Recerca en Química Teòrica* de la UB. En el CSIC tenemos el grupo de Santiago Olivella y, finalmente, en la Universidad Politécnica de Cataluña el grupo de Juan J. González Pérez y Carles Aleman. En Tarragona, hallamos los grupos de Rosa Caballol, de José M. Poblet y de Josep M. Ricart en la Universidad *Rovira i Virgili* y de Feliu Maseras y de Carles Bo en el *Institut Català d'Investigació Química*. En Castellón, Universidad *Jaume I*, están los grupos de Juan Andrés y de Josep Planelles. En la Universidad de Valencia se encuentran los grupos de Ignacio Nebot y José Sánchez-Marín, de Estanislao Silla, de Manuela Merchán y de Enrique Orti. En la Universidad de Alicante tenemos el grupo de Federico Moscardó y en la Universidad de Murcia el grupo de Alberto Requena. En Mallorca, está el grupo de Juan Frau y Francisco Muñoz. Pasando al centro del país, se encuentran en Valladolid los grupos de Antonio Largo y de Inmaculada Martín, y en Salamanca los de José M. Alvarinho y de Luis Tel. En Madrid, tenemos los grupos de Armando Riera, de Manuel Yáñez y Otilia Mó, de Javier Catalán, de Jaime Fernández Rico y José M. García de la Vega, de Luis Seijo y Zoila Barandiaran y de Fernando Martín en la Universidad Autónoma de Madrid, y de Jesús Santamaría y de F. Javier Aoiz en la Universidad Complutense. En la Universidad de Castilla La Mancha, el grupo de Carmelia Muñoz-Caro y Alfonso Niño. En la Universidad de Extremadura, el grupo de Francisco Olivares. Finalmente, en Andalucía, se tienen los grupos de Enrique Sánchez Marcos y de Javier Fernández Sanz en Sevilla, y el grupo de José A. Dobado, creado por José Molina, en Granada.

Normalmente las técnicas surgidas en Química Física se extienden posteriormente a otras especialidades. Así ha sucedido también con la química teórica que, en la actualidad, se puede considerar como una ciencia transversal a toda la química. Muchos especialistas en química orgánica hacen cálculos de química teórica. Citaré como ejemplos, a José Elguero en el CSIC de Madrid, Fernando Cossío en San Sebastián y Luis Domingo en Valencia. En la especialidad de química inorgánica mencionaré a Santiago Alvarez en la Universidad de Barcelona. Dentro de la propia química física experimental encontramos investigadores familiarizados con la química teórica, como José L. Alonso en espectroscopia de rotación en la Universidad de Valladolid, Juan Arenas y Juan Carlos Otero en la espectroscopia de vibración en la Universidad de Málaga, Fernando Castaño en espectroscopia electrónica en la Universidad de Bilbao y José Luis Abboud en doble resonancia ciclotrónica en el CSIC de Madrid.

En 1988 bajo el impulso de Gerardo Delgado se crea el GEFAM (Grupo Especializado de Física Atómica y Molecular) a caballo de la Real Sociedad Española de Física y de la Real Sociedad Española de Química. A partir de 1993 las reuniones se hacen conjuntamente con los colegas portugueses, pasando a ser congresos ibéricos, IBER. Este grupo está escorado más hacia la física que hacia la química. Su primer presidente fue Gerardo Delgado hasta 1995. Posteriormente han sido presidentes, Fernando Castaño, José M. Alvaríño, Gustavo García y, desde julio de 2009, Luís Bañares.



**Figura 3.** Reunión del *Grup de Química Quàntica de Catalunya* (Bellaterra, 1989).

En 1985 bajo la iniciativa de Ramón Carbó-Dorca y Santiago Olivella se crea el *Grup de Química Quàntica de Catalunya* como sección del *Institut d'Estudis Catalans*. Se acaba de celebrar la 26 reunión anual. Se pretendía abarcar a todos los químicos cuánticos de los países de lengua catalana. Al desaparecer la subvención por dificultades económicas del Instituto, se transformó en la *Xarxa de Química Teòrica i Computacional de Catalunya*, siendo una de las primeras redes temáticas del plan de investigación de la *Generalitat de Catalunya*. Finalmente en 2006 se transforma en la *Xarxa de Referència de Química Teòrica i Computacional de Catalunya*. En la actualidad unos 200 investigadores forman parte de esta red.

### Madurez

En 1998, Otilia Mó y Manuel Yáñez organizaron un *workshop* sobre Química Teórica y Computacional en Miraflores de la Sierra (Madrid). Acababa de publicarse el decreto 778/98 que regulaba el tercer ciclo de la enseñanza universitaria. Se acordó en el marco de esta reunión organizar un programa interuniversitario en química teórica y computacional.

En 1999 se firmó el convenio entre doce universidades: Universidad Autónoma de Barcelona, Universidad Autónoma de Madrid, Universidad de Barcelona, Universidad de Girona, Universidad de las Islas Baleares, Universidad *Jaume I*, Universidad del País Vasco, Universidad *Rovira i*

*Virgili*, Universidad de Salamanca, Universidad de Sevilla, Universidad de Valencia y Universidad de Valladolid. Posteriormente se adhirieron al convenio otras ocho universidades: Universidad de Cantabria, Universidad Complutense de Madrid, Universidad de Extremadura, Universidad de Granada, Universidad de Murcia, Universidad de Oviedo, Universidad de Santiago de Compostela y Universidad de Vigo. El programa tenía una duración de dos años, impartándose los créditos del primer año en un curso intensivo de un mes. Las universidades responsables de estos cursos intensivos han sido: *Jaume I* (2000), Valencia (2001), Salamanca (2002), Complutense (2003), Girona (2004), Extremadura (2005), *Rovira i Virgili* (2006), Cantabria (2007), Murcia (2008), Vigo (2009) y San Sebastián (2010). Este programa ha recibido la mención de calidad desde su inicio (MCD 2003-00675 y MDC 2006-00559). A partir de 2008 bajo el impulso de la Universidad Autónoma de Madrid se transforma en el master en química teórica y modelización computacional de ámbito europeo, que ha recibido la distinción de *Chemistry Euromaster* de la ECTNA (*European Chemistry Thematic Network Association*) y de *Erasmus Mundus* de la Unión Europea. En este master participan 46 universidades europeas, de las que 13 son españolas. Las universidades catalanas no participan en este master porque este tipo de master no se contempla dentro de la normativa de la *Generalitat de Catalunya* y mantienen un master interuniversitario en química teórica y computacional. No resisto la tentación de transcribir unas palabras, que los editores del libro "Química Teórica y Computacional"<sup>26a</sup> ponían en el prólogo: "Dado el buen momento de la química teórica española, tanto por la cantidad como por la calidad de los grupos existentes, nos pareció indispensable organizar un programa de doctorado en química teórica y computacional, en el que de una forma sistemática se iniciara seriamente a los doctorandos en esta especialidad. El programa es interuniversitario con la finalidad de obtener una masa crítica suficiente y de aprovechar al máximo los recursos. Ello permite, además, enriquecer los propios puntos de vista con los de otros especialistas y establecer profundos lazos de amistad entre jóvenes compañeros de varias universidades". Este libro en castellano ha tenido su continuidad con la publicación en el año 2007 de uno en inglés centrado en los fundamentos, métodos y técnicas de la química teórica y computacional,<sup>26b</sup> que sirve como texto en el master europeo.



**Figura 4.** Primer curso de doctorado interuniversitario de Química Teórica y Computacional (Castellón, 2000).

También se acordó en la reunión de Miraflores que se realizaran reuniones cada dos años de químicos teóricos españoles, abiertas a colegas extranjeros. Las siglas de estas reuniones son ESPA (*Electronic Structure. Principles and Applications*). ESPA-2000 tuvo lugar en San Sebastián, ESPA-2002 en Sevilla, ESPA-2004 en Valladolid, ESPA-2006 en Santiago de Compostela, ESPA-2008 en Palma de Mallorca y ESPA-2010 en Oviedo. En esta última reunión participaron 248 investigadores.



Figura 5. ESPA-2010 en Oviedo.

Antes de intentar hacer una instantánea de los diferentes campos en que trabajan en la actualidad los químicos teóricos españoles, un par de observaciones. Al citar algún nombre para ilustrar que se trabaja en un determinado campo, ello no significa que este investigador trabaje exclusivamente en este campo. En segundo lugar, las aplicaciones de la química teórica a diversos problemas químicos presuponen el desarrollo de una metodología específica para poder abordarlos. La química cuántica tradicional se aplica particularmente en estudios de astrofísica o de la alta atmósfera, en la búsqueda de nuevas estructuras y nuevos caminos sintéticos. Citaré en astrofísica a Antonio Largo en Valladolid, José A. Sordo en Oviedo, Otilia Mó y Manuel Yáñez en Madrid y en el estudio de la alta atmósfera al grupo de Santiago Olivella en Barcelona. Varios investigadores trabajan en el desarrollo de la metodología básica de la química cuántica, como son A. Martín Pendas en Oviedo, Jesús Ugalde en San Sebastián, Luís Tel en Salamanca, Fernando Martín en Madrid, Miquel Durán y Miquel Solá en Girona, Rosa Caballol en Tarragona e Ignacio Nebot en Valencia. Los estudios teóricos en espectroscopia y fotoquímica están íntimamente relacionados con el desarrollo metodológico. Cabe destacar en este campo los trabajos de Manuela Merchán y Luís Serrano-Andrés, desgraciadamente fallecido inesperadamente en plena madurez científica, mientras se prepara esta revisión, en Valencia y de Luís Blancafort en Girona. En el desarrollo metodológico para el estudio dinámico de las reacciones químicas mencionaré los grupos de José M. LLuch y Miquel Moreno en Bellaterra, de Antonio Aguilar en Barcelona, de José M. Alvarinho en Salamanca y de F. Javier Aoiz en Madrid.

En estrecho contacto con grupos inorgánicos experimentales se desarrollan los estudios teóricos de Santiago Álvarez en Barcelona, de Agustí Lledós en Bellaterra y de

Feliu Maseras en Tarragona. Este último en colaboración con Morokuma desarrolló la metodología IMOMM,<sup>27</sup> especialmente útil en el estudio de complejos organometálicos. La diana preferida de estos estudios es la catálisis homogénea. En la introducción de la corrección relativista en metales pesados se han de destacar los trabajos de Luís Seijo y Zoila Barandiaran. La nanotecnología, nuevos materiales, estudio de superficies y catálisis heterogénea son campos emergentes en ebullición. Durante años se han estudiado los sólidos como clusters cada vez de mayor dimensión, pero en la actualidad se estudian los sólidos cristalinos como sistemas periódicos mediante orbitales cristalinas desarrolladas a partir de funciones localizadas o bien de ondas planas. Enric Canadell, actualmente en el Instituto de Materiales del CSIC en Bellaterra, es pionero en este campo.<sup>28</sup> Pablo Ordejón del mismo instituto ha aportado con el programa SIESTA<sup>29</sup> un instrumento muy útil para el estudio de sólidos. Fransesc Illas en Barcelona, Josep M. Ricart en Tarragona, Javier Fernández Sanz en Sevilla y Marion Sodupe en Bellaterra han tratado problemas de catálisis heterogénea. Los defectos cristalinos juegan un papel decisivo en la catálisis y deben ser modelizados correctamente. Hace unos años el editor de Science señaló que una de las mayores limitaciones de la ciencia moderna es su incapacidad de predecir la forma cristalina de una determinada molécula. Juan Novoa en Barcelona a partir de las interacciones moleculares está haciendo notables progresos en este tema. Finalmente, son notables los estudios de Juan Andrés en estrecha colaboración con un grupo experimental de nuevos materiales y nanotecnología de Brasil.

La catálisis enzimática, dentro de una problemática más amplia sobre biomoléculas, ha sido la diana de diversos grupos. Mencionaré los grupos de Javier Luque y Modesto Orozco en Barcelona, de José M. Lluch y Àngels González-Lafont en Bellaterra, de Juan Frau y Francisco Muñoz en Mallorca, de Vicente Moliner e Ignacio Tuñón en Castellón y en Valencia, respectivamente, y el grupo de Tomás Sordo, actualmente coordinado por Ramón López y Dimas Suárez, en Oviedo. Inicialmente se hacían estudios cuánticos de pequeños clusters en los que se incorporaban algunos aminoácidos de la enzima. En la actualidad se hacen cálculos híbridos de mecánica cuántica y mecánica molecular, QM/MM, en los que se tiene en cuenta toda la enzima y parte del disolvente. Con frecuencia los grupos que se dedican a procesos enzimáticos previamente han estudiado procesos en disolución. En todo caso, este estudio es imprescindible para poder evaluar el efecto catalítico de una enzima. Dentro de los estudios en solución, mencionaré a Manolo Ruiz en la Universidad Henry Poincaré de Nancy que ha colaborado con grupos de diferentes universidades españolas, los trabajos del grupo de Enrique Sánchez Marcos en Sevilla sobre solvatación de los iones metálicos y al grupo de Francisco Olivares en Extremadura que ha introducido la polarización electrónica en la parte de mecánica molecular en los estudios QM/MM.

Dos hechos recientes manifiestan el elevado prestigio internacional alcanzado por la química teórica en España. El primero es la celebración del Congreso del WATOC (*World Association of Theoretical Oriented Chemists*) en julio del 2011 en Santiago de Compostela. Es el Congreso de mayor prestigio en este campo. Manuel Yáñez y Otilia Mó son los organizadores, siendo el primero miembro del comité de

la asociación. El segundo es la publicación de un número extraordinario de *Theoretical Chemical Accounts* dedicado a la química teórica española, siendo Enrique Sánchez Marcos y Mariona Sodupe los editores.

Obviamente, la historia que he presentado es subjetiva. No se puede evitar la tendencia a escribir más las propias memorias que la verdadera historia. Quisiera disculparme por ello. Espero la benevolencia de los que no han sido debidamente citados. Como se decía en un artículo sobre la química computacional, publicado en *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, son todos los que están pero sin duda no están todos los que son.<sup>30</sup>

## Futuro

En una reciente comunicación en el *IX Girona Seminar 2010*, Kutzelnigg señalaba que los métodos de función de onda dan más información de la necesaria, mientras que los métodos del funcional de la densidad dan menos de la necesaria. La puerta a la elaboración de nuevos métodos está completamente abierta. Sherrill ha publicado recientemente un artículo titulado *frontiers in electronic structure theory*,<sup>31</sup> en el que señala tres puntos críticos, después de los espectaculares avances de los 15 últimos años. El primero se refiere a la casi degeneración electrónica que se produce en los procesos de rotura de enlace, diradicales, metales de la primera serie de transición, etc. La aproximación preferida ha sido el uso de un espacio activo completo junto a la perturbación de segundo orden (CASPT2).<sup>32</sup> Desgraciadamente, esta aproximación es inviable por su alto coste computacional para moléculas grandes. La búsqueda de nuevas estrategias resulta indispensable. El segundo tema es la introducción de la energía de dispersión en la teoría de los funcionales de la densidad, que es uno de los puntos débiles de estos métodos. Es indispensable corregir este defecto para utilizar los funcionales de la densidad en la química supramolecular, en donde la dispersión juega un papel decisivo. La solución de introducir la dispersión

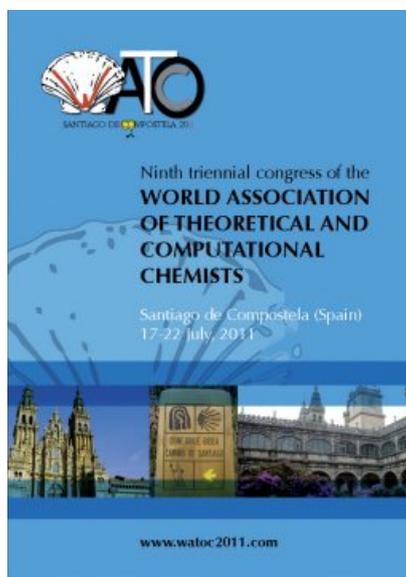
como corrección empírica entre pares de átomos<sup>33</sup> hace esta interacción aditiva sin tener en cuenta el entorno químico. Otras estrategias mejores son posibles. En tercer lugar está el tema del uso de métodos con correlación explícita. Los cálculos con bases doble zeta no alcanzan la precisión requerida, pero cálculos con triple o cuádruple zeta son inviables para grandes moléculas. Una posible solución está en el uso de métodos en los que la correlación se introduzca explícitamente como ya hizo Hylleraas en 1929 para el átomo de helio.<sup>34</sup>

Un punto a señalar en el estudio de la adsorción sobre superficies y de la catálisis heterogénea es que la mayoría de programas de tipo periódico utilizan funcionales clásicos de la densidad, que como ya ha quedado dicho no introducen correctamente los términos de dispersión. Estas interacciones son básicas para los fenómenos de adsorción y de catálisis.

En todo caso, la metodología avanza en la dirección de lograr más precisión, de tratar sistemas más grandes y de lograr más rapidez. Se establece una sinergia entre los avances metodológicos e informáticos. Estos se encaminan más al uso de varios procesadores (sea en un mismo ordenador o en un cluster de ordenadores) que al aumento de velocidad de cada procesador. Esto impone la paralelización de los programas para poder utilizar la gran potencia de cálculo emergente. Nuevos métodos y algoritmos que sean fáciles de paralelizar compiten con los algoritmos tradicionales difíciles de adaptar al nuevo hardware.

En la química teórica se ha ido pasando de tratar sistemas pequeños en fase gas a grandes sistemas en fase condensada. El objetivo es modelizar cada vez mejor la química real. Métodos híbridos QM/MM<sup>19</sup> son los más usados para conseguir este propósito. Nos podemos preguntar si el uso de estos métodos híbridos es una etapa transitoria y se podrá recuperar un tratamiento *ab initio* sin parámetros empíricos. Personalmente no lo creo, ya que se requieren largas dinámicas para hacer un muestreo suficiente y para estudiar la evolución de los sistemas en tiempos compatibles con los implicados en las medidas experimentales. Además, es indispensable considerar largos sistemas para introducir todos los factores determinantes de los procesos químicos. El aumento de potencia de cálculo permitirá estudiar el subsistema cuántico con más precisión y aumentar su talla. Esto es muy importante ya que estos métodos híbridos imponen una transferencia de carga nula entre ambos subsistemas. Estudios computacionales de sistemas complejos son, en opinión de Truhlar,<sup>35</sup> la nueva frontera de la química teórica. Si la simbiosis entre químicos teóricos y experimentales es siempre deseable, en el estudio de sistemas complejos es totalmente imprescindible.

La química tradicional busca sintetizar nuevas estructuras. En esta línea, la química teórica ha ayudado a descubrir nuevas estructuras y a determinar el camino para sintetizarlas. Una química más próxima a la biología busca sintetizar nuevas funciones.<sup>36</sup> Desgraciadamente se conoce poco sobre la relación existente entre estructura y función, lo cual dificulta la emergencia de la nueva química. Por ejemplo, un día se llegará a sintetizar una proteína que tenga una determinada secuencia de aminoácidos, que presente una determinada estructura y que tenga una determinada función. A pesar de los evidentes progresos en esta dirección aún se está lejos de este objetivo final. El diseño de nuevos catalizadores enzimáticos es parte de esta nueva química. La química computacional aporta un



**Figura 6.** Póster del WATOC 2011 que se celebrará en Santiago de Compostela.

conocimiento esencial para el diseño racional de estos nuevos catalizadores. En una perspectiva más amplia, se busca controlar las propiedades de las nuevas moléculas y de los nuevos materiales. El profundo conocimiento, a nivel atómico, adquirido por los químicos teóricos, les permitirá plantearse el excitante desafío de resolver el problema inverso: guiar la síntesis por las propiedades, es decir, diseñar moléculas y materiales que posean una determinada propiedad química o física.<sup>37</sup>

Los títulos de los apartados anteriores, inicio, expansión y madurez, pueden sugerir como título del último apartado, declive. Nada más lejos de la realidad. El futuro es más prometedor que el excelente presente. Se cuenta con la mejor generación de jóvenes especializados en todos los dominios emergentes de la química teórica. Son entusiastas, inteligentes y están mejor preparados que las generaciones precedentes. Si he citado pocos nombres es con el propósito expreso de evitar omisiones imperdonables. La química computacional tiene un importante papel a jugar en la química del futuro. Uno de los objetivos del año internacional de la química 2011 es generar entusiasmo por el futuro creativo de la química. La química teórica siempre se ha caracterizado por su creatividad, de modo que en nuestro país este futuro creativo de la química está garantizado.

## Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a los compañeros que han tenido la paciencia de leer previamente este texto y que con sus sugerencias lo han enriquecido.

## Referencias

1. E. Schrödinger, *Ann. Physik* **1926**, *79*, 361–365.
2. W. Heitler, F. London, *Z. Physik* **1927**, *44*, 455–472.
3. F. Hund, *Z. Physik* **1928**, *51*, 759–763.
4. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 49–71.
5. P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1929**, *123*, 714–733.
6. E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, *70*, 204–210.
7. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
8. V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126–132.
9. C. C. J. Roothaan, *Revs. Modern Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
10. C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, London, **1952**.
11. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1965**, *S2*:43.
12. S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves, I. Shavitt, *Nature* **1956**, *178*, 1207–1209.
13. C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–627.
14. J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256–4266.
15. J. A. Pople, *Nobel Lecture* **1999**, 194.
16. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–869.
17. R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
18. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1928**, *84*, 457–462.
19. A. Warshel, H. Levitt, *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227–249.
20. J. I. Fernández Alonso, C. Sandorfy, N. P. Buu-Hoy, R. Royer, *J. Chim. Phys. et Physico-Chimie Biol.* **1951**, *48*, 150–151.
21. J. I. Fernández Alonso, *Compt. Rend.* **1951**, *233*, 56–57.
22. J. I. Fernández Alonso, *Compt. Rend.* **1951**, *233*, 403–405.
23. E. Havinga, R. O. Jongh, W. Dorst, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, **1956**, *75*, 378–383.
24. C. A. Coulson, S. Senent, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1813–1818.
25. C. A. Coulson, S. Senent, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1819–1823.
26. a) J. Andrés, J. Bertran (Eds.), *Química Teórica y Computacional*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, Castellón, **2000**; b) J. Andrés, J. Bertran (Eds.), *Theoretical and computational chemistry: foundations, methods and techniques*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, Castellón, **2007**.
27. F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* **1995**, *16*, 1170–1179.
28. C. Iung, E. Canadell, *Description orbitaire de la structure électronique des solides*, Ediscience internationale, París, **1997**.
29. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gala, A. García, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sánchez-Portal, *J. Phys: Condensed Mater*, **2002**, *14*, 2745–2779.
30. M. Yáñez, *An. Quím.* **2003**, *99*, 203–213.
31. C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 110902.
32. B. O. Roos, K. Anderson, M. O. Fülcher, P. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, en *New Methods in Computational Quantum Chemistry, Advances in Chemical Physics Vol. 93*, (Eds.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, **1996**, p. 219.
33. S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
34. E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **1929**, *54*, 347–354.
35. D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16824–16827.
36. X. Wu, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12497–12515.
37. E. A. Carter, P. J. Rossky, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 71–72.

