

# El enlace químico y su supervivencia en la Química Cuántica

Julia Contreras-García, Alberto Otero-de-la-Roza, J. Manuel Recio

**Resumen:** La Química Teórica ha conseguido encauzar la solución multielectrónica de la ecuación de Schrödinger de moléculas y sólidos hacia una descripción en el espacio real tridimensional donde el concepto de enlace químico puede definirse de modo inequívoco. Utiliza el análisis topológico de funciones escalares basadas en la densidad electrónica para visualizar y definir regiones de interés químico: átomos, pares enlazantes, pares solitarios, etc., identificando líneas de enlace e interacciones no covalentes. Se logra así conciliar la Química Cuántica con la teoría de Lewis y el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

**Palabras clave:** Enlace químico, Química Cuántica, Topología química, Densidad electrónica, Localización electrónica.

**Abstract:** Theoretical Chemistry has paved the way towards a description of the chemical bond concept in the three dimensional real space from the multielectronic solution of Schrödinger's equation of molecules and solids. By means of topological analysis of scalar functions based on the electron density, it provides guides to visualize and to define in an unequivocal manner chemically interesting regions: atoms, bonding and lone pairs, etc. with the identification of bonding paths and non covalent interactions. In this way, we are able to reconcile Quantum Chemistry with Lewis' theory and the VSEPR model.

**Keywords:** Chemical bonding, Quantum Chemistry, Topology, Electron density, Electron localization.

## Introducción. Algunas sorpresas del enlace químico en condiciones extremas

Si tuviéramos que elegir un único concepto básico sobre el que se construye la Química, optaríamos sin duda por el enlace químico. El desarrollo de este concepto a lo largo del siglo XX no sólo nos conduce a la comprensión de la estructura de las moléculas a través de la creación de pares de electrones y de las reglas de Lewis,<sup>[1]</sup> sino también nos permite definir las reacciones químicas como el resultado de una reestructuración de uniones entre átomos. Quedarían así definidos y caracterizados las unidades moleculares y el cambio entre ellas, es decir, las entidades básicas de la Química.

Es por ello que entre los primeros conceptos que se abordan en una asignatura de Química General están los tipos de enlace químico y sus características.<sup>[2]</sup> Más específicamente, cómo y cuándo suelen presentarse y transformarse. Todas estas ideas se construyen de una manera inductiva, a partir de ejemplos concretos y modelos teóricos, de manera que tras varios cursos de Química, el concepto

de enlace se convierte en algo intuitivo y fácil de manejar. Sin embargo, a medida que se consideran sistemas más complejos o que el acceso de las técnicas experimentales al nivel atómico progresa, aparecen nuevos fenómenos que en ocasiones chocan y en otras extienden estas ideas claras y bien establecidas en torno al enlace químico.

Sin duda, los sólidos metálicos han proporcionado recientemente uno de los ejemplos más llamativos de este tipo de avances, poniendo de manifiesto contradicciones entre la intuición y la realidad química del enlace. Muchos químicos (y físicos también) convenimos sin excepción en nuestra descripción del enlace metálico: los electrones de valencia de un metal forman el así llamado *mar* de electrones en el que éstos se encuentran enormemente deslocalizados en torno a los núcleos. Dicha nube electrónica permite explicar que los metales sean buenos conductores y normalmente brillantes, también su maleabilidad y, en general todas las propiedades genuinas y características de los metales. Sabemos que éstas presentan mayor variabilidad que en los sólidos con otros tipos de enlace, y lo achacamos a que el número de electrones de valencia con el que cada átomo contribuye a ese *mar* de electrones varía desde uno (metal alcalino), dos (alcalino-térreo), tres (grupo del boro), etc.

Es así mismo conocido que, a medida que la materia se ve sometida a presiones hidrostáticas crecientes, su estructura electrónica se va transformando. El sólido adquiere un mayor carácter metálico y se vuelve finalmente conductor. Y esto sucede independientemente de si el punto de partida es un sólido iónico, covalente o incluso molecular. Citemos la controversia actual sobre la metalización del hidrógeno a presiones del orden de cuatro o cinco megabares.<sup>[3]</sup> Sin embargo, la validez de este paradigma se ha visto recientemente amenazada por resultados obtenidos con nuevas técnicas de altas presiones. El CSEC (Centre for Science at Extreme Conditions) de la Universidad de Edimburgo lleva años dedicado a la interpretación y comprensión de las nuevas fases cristalinas que emergen en estas condiciones.



J. Contreras-García<sup>1</sup>



A. Otero-de-la-Roza<sup>2</sup>



J. Manuel Recio<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Premio Europeo de Altas Presiones 2013, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005, Paris (Francia).

C-e: [contrera@lct.jussieu.fr](mailto:contrera@lct.jussieu.fr)

<sup>2</sup> National Institute for Nanotechnology, National Research Council of Canada, 11421 Saskatchewan Drive, Edmonton, Alberta (Canadá).

<sup>3</sup> Universidad de Oviedo, C/Julián Clavería, Oviedo (España).

**Recibido: 15/01/2014. Aceptado 08/04/2014.**

Allí, Marqués *et al.* han demostrado que los propios metales alcalinos sometidos a presiones de pocas decenas de GPa se convierten en aislantes y pierden las propiedades metálicas.<sup>[4]</sup> Otras simulaciones teóricas han conducido a proponer una fase iónica para el boro a muy altas presiones.<sup>[5]</sup> Los ejemplos son numerosos y en nuestro país varios grupos de investigación reconocidos internacionalmente trabajan en este terreno. ¿Cómo podemos entender la aparición de este estado de la materia en el que los elementos metálicos no conducen?, ¿cuál es la base electrónica de este nuevo comportamiento?

Resulta muy difícil enfrentarnos a la comprensión de la *desmetalización* inducida por presión y contestar a estas preguntas sin adentrarnos previamente en otras cuestiones que afectan de un modo fundamental a la cohesión de estos sólidos y al enlace químico: ¿cómo se ha ido modificando la naturaleza del enlace entre los componentes del sólido a medida que la presión aumenta? Quizás deberíamos plantearnos el interrogante de un modo más general: ¿podemos definir y caracterizar el enlace químico? Sabemos que se trata de un concepto elusivo al que se debe contribuir con respuestas no ambiguas. ¿A qué se debe tanta dificultad para definir el enlace químico dentro de la Química Cuántica? Nos encontramos aquí con un grave problema epistemológico.

A fin de obtener definiciones a partir de cálculos mecanocuánticos debemos disponer de criterios que nos permitan cuantificar las propiedades de los pares electrónicos de valencia y el enlace químico en general. En el caso de moléculas pequeñas, las energías de enlace proporcionan un criterio sencillo a la hora de determinar la unión entre átomos. Sin embargo, estos conceptos no son directamente extensibles a sistemas poliatómicos, donde aparecen interacciones secundarias que contribuyen a la energía total de enlace. Experimentalmente se recurre entonces al análisis de espectros de vibración, cuyas frecuencias permiten hacer propuestas sobre el entramado de enlaces de la molécula. Pero, ¿cómo se asocian las constantes de fuerza con las propiedades de la estructura? Es necesario introducir herramientas de estudio del enlace químico que permitan desentrañar la estructura de Lewis y las interacciones entre sus entidades químicas (pares enlazantes, pares solitarios, etc.) a partir de la descripción global y deslocalizada proporcionada por los cálculos mecánico-cuánticos. En otras palabras, ¿cómo se relaciona la función de onda electrónica del sistema con la imagen de átomos y enlaces entre ellos usada en la interpretación de los espectros? Desgraciadamente no existe una respuesta única a esta pregunta.

Una estrategia básica compartida por muchos químicos y físicos es presuponer que la existencia de un enlace químico debería estar relacionada con algún observable. En otras palabras, el enlace químico debería tener un efecto medible en las propiedades del sistema (por ejemplo la distancia interatómica). Sin embargo, esta definición conduce a muchas contradicciones, como la aparición de conjuntos de distancias no congruentes. La razón subyacente es sencillamente que no existe un “operador de enlace” mecánico-cuántico con sus correspondientes

valores propios que podamos asociar a las uniones entre átomos.

Nuestro objetivo a lo largo de las siguientes páginas es introducir de una manera comprensiva definiciones inequívocas que permitan identificar los enlaces químicos y sus cambios. Utilizaremos modelos teóricos apoyados en resultados computacionales. Éstos provienen de la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica y son tratados con herramientas matemáticas sencillas. Revisaremos varias de las *funciones químicas* a las que recurre la Química Teórica para el análisis del enlace, y cómo a partir de sus topologías se pueden cuantificar de forma directa y clara los cambios inducidos en el mismo por variables tales como la presión o la temperatura.

## Recuperando el concepto de enlace químico

Para ser capaces de comprender nuevas formas de enlace químico, debemos comenzar en primer lugar mostrando las bases de una teoría totalmente general que, apoyada en los principios de la Química Cuántica, sea a la vez capaz de expresar los conceptos que maneja habitualmente la Química en este contexto. Nos referimos a los distintos tipos de enlace, las estructuras de Lewis, la polaridad de las moléculas, el modelo de repulsión de los electrones de la capa de valencia, etc. Es más, si queremos realmente dar un paso más allá, debemos proponer recuperar estos conceptos y ser capaces de cuantificarlos. Sin embargo, tal y como señalamos un poco más arriba, no existe un sistema unívoco de adjudicación de electrones a un átomo o a una región del espacio, y por lo tanto de atribuirles propiedades.

Aunque de manera intuitiva podemos entender la naturaleza del enlace químico a partir de la electronegatividad y cargas atómicas, esta imagen no nos permite un análisis cuantitativo del mismo. Resulta imperativo comprender la naturaleza de las fuerzas que dan lugar al apareamiento de electrones. Esta cuestión permaneció sin resolver durante casi una década tras la formulación de Lewis. El trabajo de Heitler y London<sup>[6]</sup> sobre la molécula de hidrógeno permitió dar respuesta a estas preguntas y establecer las bases para una teoría del enlace propiamente dicha. Estos autores mostraron cómo la naturaleza ondulatoria de la función de onda tiene como consecuencia que la superposición de dos funciones no dé lugar a densidades aditivas como serían las obtenidas de una interacción puramente electrostática, sino a que aparezca un término dependiente del solapamiento debido a la interferencia. Esta interferencia da lugar a una acumulación de carga en la zona del enlace (por lo que se denomina constructiva) en detrimento de las zonas cercanas al núcleo. A pesar de haber caído durante mucho tiempo en desuso, es interesante recalcar que la teoría de enlace de valencia (Valence Bond, VB)<sup>[7-9]</sup> permite recuperar los conceptos de Heitler y London y describir de manera cualitativamente correcta la formación y disociación del enlace (por ejemplo en la molécula de H<sub>2</sub>).

Extraer el principio de interferencia de las funciones Hartree-Fock resulta factible, pero éste no es el caso de las funciones correlacionadas, donde es necesario re-

currir a métodos más complejos para obtener la información química del sistema.<sup>[10,11]</sup> De manera que aunque se han dado pasos para conciliar la función deslocalizada y global proporcionada por la Química Cuántica con el modelo de pares de electrones de Lewis, el progreso en este campo constituye aún hoy en día un reto para la Química Teórica. De hecho, casi cien años después del nacimiento de la teoría general del enlace químico, su comprensión dista mucho de ser completa y la diversidad de ideas y conceptos al respecto es abrumadora. Éstas se dividen principalmente en tres tipos, según la base que utilicen para establecer las contribuciones químicas: la energía, la función de onda o el espacio real. Nos centraremos aquí en las últimas, que podemos llamar topológicas, pues son las que nos permiten asociar regiones del espacio a las entidades químicas y obtener sus propiedades (carga, volumen), características de gran utilidad para interpretar además microscópicamente el comportamiento de las reacciones químicas.

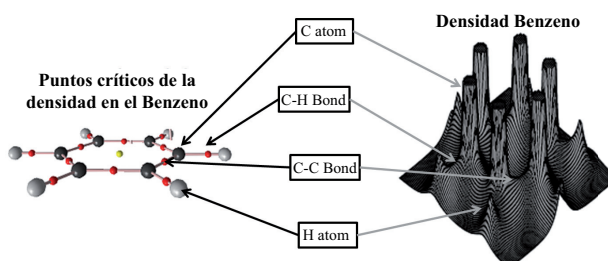
La vertiente topológica de los estudios del enlace responden a un concepto común: los enlaces químicos existen en el espacio real. Este razonamiento básico nos permite a través de herramientas matemáticas del campo de la topología conciliar la Química Cuántica con las ideas sobre el enlace químico que la Química maneja habitualmente.

En nuestra opinión, los conceptos subyacentes son extremadamente intuitivos y se desarrollan en dos fases: en primer lugar, encontrar una función con significado químico que denominaremos *función química* (FQ). A continuación la topología de dicha función nos permitirá dividir el espacio molecular o la celda unidad si se trata de un sólido cristalino en regiones. Puesto que la función tiene un significado químico, la partición obtenida heredará dicho significado. A modo de avance: si utilizamos la densidad electrónica como *función química* veremos que los máximos que presenta esta función en las posiciones nucleares nos permiten dividir el sistema en regiones asociadas a dichos máximos. Esta partición topológica conduce a átomos en el espacio real, con un volumen y una carga definidos.

## Las funciones químicas

Una *función química* es una función continua con significado químico descrita en el espacio tridimensional. La representación de isosuperficies e isolíneas de dicha función en el espacio real nos permitirá visualizar las entidades químicas asociadas a dicha función. A continuación presentamos tres de las principales *funciones químicas* que nos permiten revelar la estructura en átomos, enlaces e interacciones débiles del sistema.

**a) La densidad electrónica.** La densidad  $\rho(\mathbf{r})$  es una propiedad fundamental de cualquier sistema electrónico. Así se pone de manifiesto en el teorema de Hohenberg-Kohn,<sup>[12]</sup> mediante el cual es posible relacionar la energía del estado fundamental de un sistema cuántico no-degenerado con su distribución de carga.<sup>[13-15]</sup> De esta forma, a partir de  $\rho(\mathbf{r})$  se deducen la mayoría de las propiedades electrónicas que nos proporcionan información



**Figura 1.** Densidad electrónica en el anillo del benceno (*derecha*) y sus puntos críticos de la densidad en el benceno (*izquierda*): máximos, puntos de silla de primer orden o puntos de enlace y un punto de anillo en el centro. La correspondencia con la imagen en 3D y su significado químico se muestra mediante las flechas.

cuantitativa acerca de las propiedades atómicas y de enlace químico, y nos permiten comprender su estabilidad y/o reactividad química.<sup>[16,17]</sup> La densidad electrónica se relaciona con la función de onda,  $\Psi$ , mediante integración a todos los electrones del sistema ( $N$ ) menos el de referencia:

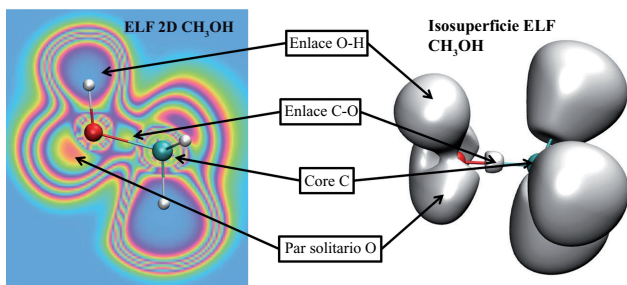
$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1)$$

donde  $s$  representa la variable de espín y  $x$  la variable espacial y de spin.

La utilización topológica de esta función conduce al popular método de Bader,<sup>[16]</sup> también conocido como Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés). Parte de una base muy simple, y es que los núcleos atómicos constituyen cúspides de la densidad. Si asociamos estas cúspides a máximos y los puntos de silla de primer orden que aparecen entre dichos máximos a los enlaces entre átomos,<sup>[18,19]</sup> vemos cómo el simple análisis de puntos críticos de la densidad nos permite construir el grafo químico (conexiones entre átomos) del sistema. La Figura 1 ilustra la capacidad de la topología de la densidad electrónica para extraer de manera intuitiva la estructura química del benceno (átomos y enlaces).

La QTAIM ha traído como consecuencia la introducción de conceptos como caminos de enlace y puntos críticos de enlace, cuya falta o presencia puede ser verificada experimentalmente,<sup>[13-15]</sup> proporcionando una riqueza interpretativa de capital importancia para el enlace químico (véase Figura 1). Debemos señalar también que algunos de estos aspectos han sido<sup>[20-23]</sup> y continúan siendo una fuente de controversia.

**b) La función de localización electrónica.** Tal y como se deriva del principio de Lewis, es necesario recurrir a dos electrones a fin de estudiar el principio de exclusión de Pauli en un sistema.<sup>[24]</sup> Puesto que entonces estaríamos trabajando con seis dimensiones (6D), es necesario reducir su dimensión para abordar la localización y el enlace químico en el espacio real. Este principio ha dado lugar a la formulación de numerosas funciones locales, denominadas de localización, que permiten medir la repulsión de Pauli a través del agujero de Fermi.<sup>[26,27]</sup> Una de las más extendidas es la función de localización



**Figura 2.** Corte bidimensional de la ELF en el metanol (izquierda) y la imagen 3D para una isosuperficie a 0.9 (derecha). La correspondencia de entidades químicas se ha resaltado mediante las flechas.

electrónica (Electron Localization Function, ELF).<sup>[27]</sup> Donde  $c_F$  es una constante. Esta función permite definir otro concepto fundamental en química: el par electrónico, y es una herramienta para identificar las regiones donde los electrones se localizan en sistemas atómicos y moleculares.<sup>[28,29]</sup> Esta función fue inicialmente definida a partir de la densidad de probabilidad condicionada de espín, y se construye a partir de la función de onda del sistema. Paralelamente, puede interpretarse en términos del exceso de energía cinética local ( $t_F$ ) debido a la repulsión de Pauli,<sup>[30]</sup> normalizada para eliminar la dependencia con respecto a la densidad:

$$\chi = \frac{t_F}{c_F \rho^{5/3}} \quad ELF = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad (2)$$

Esta función permite localizar las zonas del espacio donde la probabilidad de encontrar dos electrones del mismo espín es baja. En otras palabras, localiza las zonas del espacio donde los electrones se encuentran apareados o solos. En la práctica, podemos esperar máximos de la ELF asociados a los cores, enlaces y pares solitarios. La Figura 2 muestra cómo la ELF es capaz de recuperar dichas entidades en el metanol: los cores de C y O (dentro de esta imagen, el H aparece como valencia), los enlaces C-O y O-H y los pares solitarios del O.

En otras palabras, esta función nos permite recuperar y cuantificar los pares de electrones que aparecen en la teoría

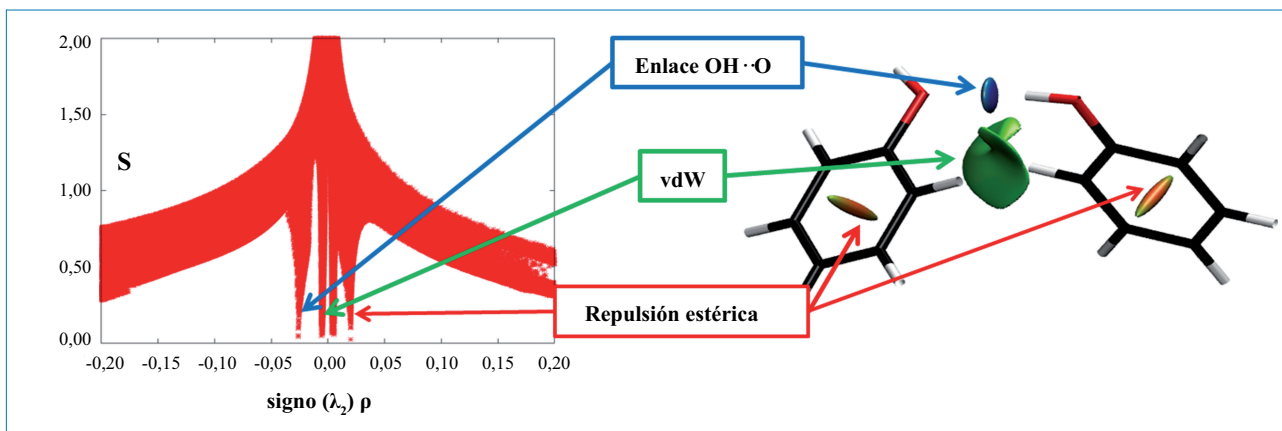
de Lewis. Es más, la ELF permite explicar con detalle y sin ambigüedades situaciones paradigmáticas en estructura molecular, como es el caso de moléculas que presentan enlaces C-C altamente tensionados en la familia de los propelanos,<sup>[31]</sup> y también la reactividad asociada a diferentes tipos de reacciones químicas.<sup>[32-36]</sup>

**c) El índice de interacciones no covalentes.** La función de interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés)<sup>[37,38]</sup> está basada en el gradiente reducido de la densidad electrónica:

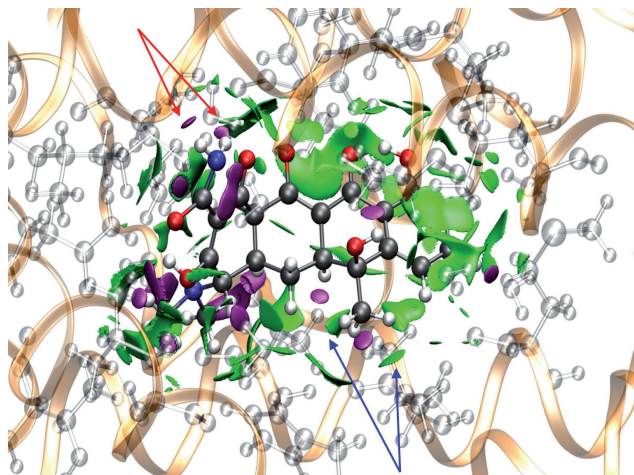
$$s = \frac{|\nabla\rho|^2}{c_F \rho^{4/3}} \quad (3)$$

Las regiones donde la densidad electrónica y el gradiente reducido adquieren valores bajos corresponden a las regiones de interacciones no covalentes del sistema. Por lo tanto, las isosuperficies de  $s$  en la zona de densidades bajas permiten localizar de manera intuitiva las regiones interatómicas donde se producen interacciones débiles. Una de las grandes ventajas de esta función es que permite localizar tanto interacciones débiles enlazantes (puentes de hidrógeno) como no enlazantes (van der Waals) y antienlazantes (repulsiones estéricas). La Figura 3 muestra los tres tipos de interacciones débiles en el dímero de fenol: el enlace de hidrógeno (azul), el enlace de van der Waals (vdW) entre los dos anillos bencénicos y las interacciones estéricas en el interior de los anillos.

Es más, esta función es capaz de revelar el entramado de enlaces débiles de un sistema a partir de su densidad electrónica promolecular (suma de densidades atómicas sin relajar). Este resultado se entiende por los ligeros cambios que sufre la densidad en las zonas de interacción débil y permite aplicar este método de manera extremadamente eficaz y rápida a grandes sistemas. La Figura 4 muestra la interacción entre la proteína tetR y el inhibidor tetraciclina a partir de sus densidades promoleculares.<sup>[38]</sup> Los puentes de hidrógeno entre la tetraciclina y el agua (flechas rojas) aparecen como direccionales y específicos. Las interacciones hidrofóbicas y de van der Waals, como las que aparecen entre la tetraciclina y aminoácidos de



**Figura 3.** Isosuperficie de NCI en el dímero de fenol (derecha). Los diferentes tipos de interacción y sus correspondientes picos en el diagrama  $s(\rho)$  se han identificado a la izquierda.

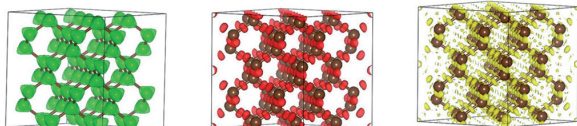


**Figura 4.** Interacción entre la proteína tetR (bolas grises con estructura helicoidal resaltada por cintas) y el inhibidor tetraciclina (bolas coloreadas) a partir de sus densidades promoleculares. NCI ha sido construido siguiendo el mismo esquema de colores que en la Figura 3.

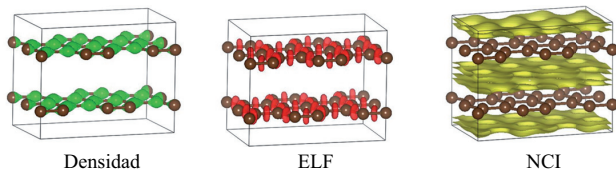
tetR (flechas azules) no son específicas y ocupan grandes regiones del espacio intermolecular.

A modo de ilustración, la Figura 5 muestra las diferentes imágenes químicas del diamante y el grafito proporcionadas por estas FQ. Puede comprobarse cómo la densidad recupera en ambos casos los átomos de carbono, la ELF las interacciones covalentes C-C y finalmente NCI muestra las repulsiones estéricas entre carbonos cercanos así como las interacciones de van der Waals en el caso del grafito. En resumen, estos tres análisis resultan complementarios a la hora de recuperar los conceptos químicos involucrados en

#### Diamante



#### Grafito

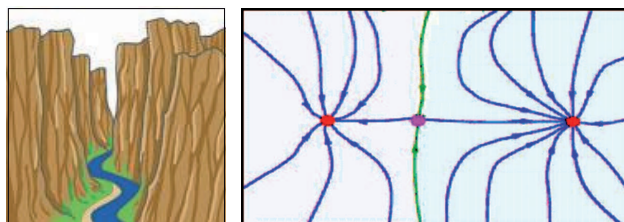


**Figura 5.** Resumen de funciones químicas. De izquierda a derecha: densidad electrónica, ELF y NCI del diamante (arriba) y el grafito (abajo).

el enlace a partir de la estructura electrónica.

## La topología

Las funciones químicas combinadas con conceptos topológicos, proporcionan una partición del espacio real a partir de la función de onda continua. Basta para ello estudiar el flujo del gradiente de la función correspondiente. Puesto que cada punto del espacio tiene asociado



**Figura 6.** Topología de dos montañas y su mapa de flujo.

un solo vector de flujo, que se dirige hacia uno de los máximos de la función, el espacio puede dividirse de manera discreta. Nuestro espacio queda dividido en regiones asociadas a cada uno de los máximos. La separación entre regiones (3D) viene entonces dada por las superficies de flujo nulo (2D) del vector gradiente. Esta división, denominada topológica, sería análoga a dividir una cordillera en las distintas montañas que la constituyen siguiendo los valles entre ellas. Una representación de este ejemplo se encuentra en la Figura 6, donde se muestra un mapa de flujo para dos montañas, cuyas cumbres (máximos) se representan en rojo, y la división entre ellas (que sería el camino que seguiría un río) en verde.

Este tipo de análisis topológico tiene importantes propiedades:

**a) Significado químico.** Puesto que la función utilizada tiene significado químico, también lo tiene la partición.

Como hemos visto anteriormente (véase benceno en la Figura 1), la topología de la densidad nos permite asociar núcleos y enlaces a los puntos del espacio donde el gradiente de la densidad electrónica se anula. Mientras que los núcleos pueden asociarse a máximos de la densidad electrónica, los enlaces pueden asociarse a puntos de silla de primer orden. De hecho, dentro de esta topología, los puntos de orden de primer orden se denominan puntos de enlace debido a su significado químico. Puesto que de cada punto de enlace hay dos líneas de gradiente que ascienden hacia dos máximos vecinos, las líneas de gradiente nos permiten “dibujar” el enlace a partir de la densidad, por lo que a su vez se denominan caminos de enlace. Existen asimismo otros dos tipos de puntos críticos: puntos de silla de segundo orden, que se asocian a distribuciones atómicas en forma de anillo (puntos de anillo) y mínimos, que se asocian a distribuciones cerradas (puntos de caja). La topología de la densidad electrónica y sus aplicaciones se encuentra descrita con gran detalle en el libro escrito por Bader, al cual remitimos al lector para más detalles.<sup>[16]</sup> El grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo ha contribuido de manera destacada a su aplicación al estado sólido desarrollando un código computacional libre para su uso combinado con programas estándar de cálculo de la estructura cristalina.<sup>[39]</sup> A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, *Computer Physics Communications*, 183, 1007 (2014). Cabe notar que QTAIM va más allá de un simple estudio topológico de un campo escalar, pues conduce a un método mecánico-cuántico completamente riguroso y consistente para la definición de un átomo o un grupo de átomos en una molécula, y para el tratamiento de la mecánica de su interacción.<sup>[16]</sup>

Si bien la topología de la densidad electrónica supuso un hito en el análisis del enlace químico, éste es asociado a un único punto del espacio, por lo que impide determinar cantidades tan interesantes como la carga de un enlace o de un par solitario, cantidades sobre las que se sustenta por ejemplo la VSEPR. En este caso, resulta más útil recurrir a la ELF. Si dividimos topológicamente el espacio en función del gradiente de la ELF, recuperamos regiones asociadas a las entidades de Lewis del sistema: tendremos una región del espacio ocupada por los cores, otra por los enlaces, etc. En otras palabras: ¡hemos logrado recuperar los conceptos y las entidades propias del enlace químico a partir de la función de onda global!

De hecho, estudios de la topología de la ELF han permitido profundizar en el entendimiento de importantes conceptos químicos a partir de cálculos mecánico-cuánticos. La posición de ligandos en torno a un átomo central ha podido demostrarse que corresponde a la posición relativa de los pares solitarios del átomo central y de sus volúmenes respectivos, tal y como fue predicho a partir de la experiencia por Gillespie.<sup>[40]</sup> Estos resultados han sido extendidos al estado sólido,<sup>[41]</sup> permitiendo racionalizar la polimerización del cristal molecular de CO<sub>2</sub> para dar lugar a una fase extendida bajo presión. Esta polimerización, observada experimentalmente, puede explicarse siguiendo los mismos principios moleculares (geometría y reactividad de pares solitarios). Es más, dentro del estado sólido, el estudio de los máximos de la ELF asociados al core externo y a la valencia de un átomo pueden utilizarse para comprender la coordinación atómica a nivel electrónico, y por tanto analizar su variación a lo largo de transiciones de fase. Por ejemplo, el análisis de la ELF a lo largo de la transición blenda de zinc (B3) → cloruro sódico (B1) del BeO, muestra cómo aumenta la coordinación de 4 a 6 a través de una etapa intermedia de coordinación 5.<sup>[42]</sup> A pesar de ser un compuesto iónico, este proceso, puede identificarse claramente, y sus etapas ser delimitadas, gracias al análisis de los máximos de la ELF en las regiones de valencia. Se demuestra así la utilidad de esta función más allá de su uso más extendido, el de los enlaces covalentes.

En cuanto a la función NCI se refiere, su análisis topológico es más reciente y se asocia a los mínimos (en vez de máximos) del sistema.<sup>[43]</sup> Recientemente sus puntos de enlace de primer orden han sido utilizados a lo largo de la reacción  $\text{LiNH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{NH}_3$ , permitiendo comprender la evolución de enlaces no covalentes en esta reacción de importancia para la construcción de baterías y almacenamiento de hidrógeno. El análisis de esta reacción ha puesto en relieve ciertas ventajas del análisis del gradiente reducido con respecto al mero análisis de puntos críticos: i) los cambios no ocurren de manera catastrófica (sino de manera progresiva), ii) las interacciones pueden observarse incluso en ausencia de puntos críticos de la densidad,<sup>23</sup> iii) las interacciones débiles son precursoras de otras más fuertes, lo que permite anticiparse en el curso de la reacción, iv) las interacciones deslocalizadas tienen cabida en una descripción por superficies de manera más natural que por puntos críticos (interacciones de pares).

**b) Exhaustividad.** Todos los puntos del sistema corresponden a una y sólo una región. Esto nos permite dividir las propiedades del sistema en contribuciones de cada una de las regiones, □ :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} \quad (4)$$

La contribución de cada región se obtiene mediante integración del operador densidad apropiado,  $\rho_A$ , sobre el volumen de dicha región:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho_A(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

Así por ejemplo, si integramos la densidad electrónica sobre la región asociada al átomo de carbono del benceno (Figura 1), podemos obtener la carga del C en el benceno. De manera similar, si integramos la densidad electrónica dentro de la región asignada al par solitario del O en el metanol, conoceremos la carga de dicho par no enlazante. En ambos tipos de partición (QTAIM y ELF), la suma de las integrales sobre todas las entidades del sistema debe conducirnos al número total de electrones del mismo. Por el momento, no se han llevado a cabo integrales de las regiones topológicas inducidas por NCI.

Esta capacidad de calcular cargas aditivas de átomos y enlaces permite una conexión directa con la química interpretativa clásica. Así por ejemplo, se ha comprobado que la transferibilidad de las propiedades atómicas entre sistemas es directamente proporcional a los cambios en la de distribución de carga.<sup>[44]</sup> En otras palabras, hemos recuperado los átomos dentro del sistema molecular a partir de su definición cuántica. La integración de las propiedades de las regiones inducidas por la ELF permite recuperar la carga y el volumen de las entidades de Lewis. Se puede así comprobar que las cargas asociadas a las diferentes capas atómicas predichas por la ELF siguen el principio de Aufbau,<sup>[29]</sup> hecho que confirma el contenido químico de la función.

Por otra parte, el volumen de las distintas regiones químicas nos permite en primer lugar comprender el papel que juegan en el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV). De hecho, este tipo de análisis ha permitido conectar el volumen de las entidades de valencia a lo largo de la tabla periódica con el comportamiento de los respectivos sólidos bajo presión, relacionando el mayor volumen de la última capa de los gases nobles como el Ne con su gran compresibilidad, mientras que el pequeño volumen de los enlaces C-C en el diamante explican su extremada dureza.<sup>[45]</sup>

Además, la capacidad de conocer el volumen de las entidades químicas del sistema nos permite analizar el comportamiento y la reactividad bajo presión, demostrando que conceptos como el ataque nucleófilo se mantienen en el estado sólido y son fácilmente predecibles a través del análisis de los volúmenes de valencia.<sup>[46]</sup>

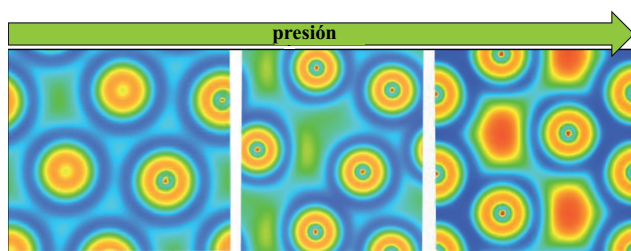
## Describiendo nuevos estados de la materia

Volvemos a nuestro ejemplo inicial de los metales aislantes bajo presión. Hemos visto que la compresión de los metales simples da lugar a un nuevo estado electrónico que no responde (ni mucho menos) a la aproximación del gas homogéneo de electrones. Varios experimentos, como reflexiones Raman intensas, disminución de la conductividad y de los puntos de fusión, así como la transparencia de las muestras, definen esta pérdida de metalicidad. Este peculiar estado de la materia ha sido explicado frecuentemente en términos de distorsiones de Peierls y de hibridaciones  $s \rightarrow p$  o  $s \rightarrow d$ . Sin embargo, ¿cuál es el significado físico de las mismas a nivel microscópico?

Bajo presión, las entidades voluminosas del sistema químico tienden a transformarse en otras más compactas, a fin de reducir la energía libre del sistema. Éste es por ejemplo el principio subyacente tras las polimerizaciones de sólidos moleculares, o las transformaciones de pares libres en enlaces. Una aplicación directa del principio de Le Châtelier.

Cuando la presión es suficientemente alta, incluso los electrones de enlace resultan desfavorables volumétricamente hablando. Se vuelven pues entidades lábiles. Sin embargo, tan sólo existe un tipo de entidad química menos voluminosa que un enlace  $\sigma$ : los cores ¿Puede realmente un enlace convertirse en un core? El análisis de la estructura electrónica de las fases de Na de alta presión mediante la ELF ayuda a clarificar este fenómeno (Figura 7). Los electrones, inicialmente deslocalizados, se relocalizan en las zonas intersticiales para formar pseudo-cores. De hecho, puesto que los cores de Na quedan desnudos de sus electrones de valencia, y éstos se localizan en los intersticios (sin núcleo), la estructura se convierte en un sólido pseudo-iónico, en el que los electrones forman pseudo-aniones. La costosa ruptura de los enlaces  $\sigma$  es la causa subyacente de la presión necesaria para que ocurra esta transformación.<sup>[47]</sup>

Esta reorganización de la estructura electrónica da lugar a las curiosas propiedades de los metales alcalinos bajo presión. Por una parte, siendo una estructura pseudo-iónica, no es sorprendente que la conductividad experimente un descenso considerable. De hecho, a presiones suficientemente altas, el material puede llegar a hacerse aislante y transparente, transformación que se ha observado en el sodio a aproximadamente 200 GPa.



**Figura 7.** Localización de los electrones de valencia del Na bajo presión. Los contornos esféricos corresponden a los “cores” de sodio. A medida que la presión aumenta, se observa una localización de electrones en la zona intersticial (*verde*). Finalmente, aparecen pseudo-aniones en los intersticios (*nuevas formas en rojo*).

## Conclusiones

La estructura y reactividad química están asociadas, respectivamente, al concepto de enlace químico y a cómo estos enlaces químicos se rompen y forman a lo largo de una reacción química. El control de la estructura y reactividad química por factores externos tales como la radiación electromagnética, la energía, la presión, la temperatura, etc. es un campo de investigación muy fructífero. En particular, los sistemas químicos muestran propiedades muy diferentes a las que presentan en condiciones ambientales cuando son sometidos a esos factores externos. Y más si tratamos sistemas de tamaño reducido o situaciones de confinamiento espacial habituales en nanotecnología. Se puede anticipar que la investigación de nanomateriales sometidos a condiciones extremas, como pueden ser las presiones altas, abre un abanico con enormes posibilidades en ciencia básica y aplicada. El entendimiento del enlace químico en estas condiciones se hace indispensable para conocer el comportamiento y alcance tecnológico de estos sistemas.

En este artículo hemos mostrado la estrategia general que la Química Teórica sigue para establecer una descripción no ambigua del concepto de enlace químico en el espacio real. Hemos presentado las *funciones químicas* más habituales (accesibles a partir de la estructura electrónica obtenida con métodos de primeros principios) y los elementos básicos de la topología de las mismas que permiten reconciliar el mundo cuántico con el lenguaje químico habitual. Hemos introducido la definición topológica de átomo y enlace químico, ilustrando en ejemplos sencillos la existencia de líneas de enlace, pares enlazantes y libres e interacciones no covalentes. Se obtiene la imagen cualitativa esperada, consistente con la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia, y se enriquece con resultados cuantitativos como el número de electrones o los volúmenes asociados a las regiones químicas relevantes que participan en el enlace. Además, el análisis que se lleva a cabo con este tipo de herramientas es clave para desentrañar la estructura e interpretar nuevos comportamientos, como los de los metales alcalinos sometidos a muy altas presiones, que escapan a la clasificación histórica del enlace químico.

## Agradecimientos

A MALTA-Consolider, por haber creado el entramado necesario de científicos interesados en las altas presiones y haber financiado parte de las investigaciones aquí presentadas. A los miembros del grupo de Química Cuántica de la universidad de Oviedo por su continuada labor investigadora sobre aspectos fundamentales y aplicaciones del enlace químico en moléculas y cristales. Al Prof. Bernad Silvi por su contribución a la comprensión de la ELF. Al MINECO por la financiación a través del proyecto CTQ2012-38599-C02-01.

## Bibliografía

- [1] G. N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 **1916**.
- [2] P. Atkins, L. Jones, *Principios de Química. Los Caminos del Descubrimiento*, Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires **2012**.
- [3] I. F. Silvera, PNAS 107, 12743-12744 **2010**.
- [4] M. Marqués, G. J. Ackland, L. F. Lundegaard, G. Stinton, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, and J. Contreras-García, *Phys. Rev. Lett.* 103, 115501 **2009**.
- [5] A. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* 457, 863 **2009**.
- [6] W. Heitler, F. London, *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 **1927**.
- [7] M. Giambiagi, M. S. Degiambiagi, M. S. Mundim, *Struct. Chem.*, 1, 123 **1990**.
- [8] E. Matito, M. Sola, P. Salvador, M. Duran, *Faraday Discuss.*, 135, 325 **2007**.
- [9] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 97, 270 **1983**.
- [10] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1024 **1952**.
- [11] C. A. Coulson, *Valence, 2nd ed.*, Oxford University Press, Oxford (1961).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 **1964**.
- [13] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* 101, 1583 **2001**.
- [14] P. Coppens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 6810 **2005**.
- [15] C. Gatti, *Z. Kristallogr.*, 220, 399 **2005**.
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, UK **1990**.
- [17] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 107 6788 **1985**.
- [18] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7314 **1998**.
- [19] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 113, 10391 **2009**.
- [20] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.*, 9, 1940 **2003**.
- [21] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 12, 2889 **2006**.
- [22] J. Cioslowski, S. T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4382 **1992**.
- [23] J. R. Lane, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, B. J. Miller, and H. G. Kjaergard, *J. Chem. Theory Comp.* 9, 3263 **2013**.
- [24] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1024 **1952**.
- [25] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7391 **1975**.
- [26] H. Schmider, A. Becke, *J. Molec. Struct.*, 527, 51 **2000**.
- [27] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 92, 5397 **1990**.
- [28] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 371, 683 **1994**.
- [29] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.*, 60, 875 **1996**.
- [30] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 1809 **1997**.
- [31] V. Polo, J. Andres, B. Silvi, *J. Comput. Chem.* 28, 857 (2007).
- [32] S. Berski, J. Andres, B. Silvi, L. R. Domingo, *J. Chem. Phys.* A 107, 6014 (2003).
- [33] V. Polo, J. Andres, R. Castillo, S. Berski, B. Silvi, *Chem. Eur. J.* 10, 5165 (2004)
- [34] V. Polo, J. Andres, *J. Comput. Chem* 26, 1427 (2005).
- [35] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, V. Polo, *J. Phys. Chem. A* 109, 3687 (2005).
- [36] V. Polo, L. R. Domingo, J. Andres, *J. Org. Chem.* 71, 754 (2006).
- [37] E. R. Johnson, P. Mori-Sánchez, S. Keinan, A. J. Cohen, J. Contreras-García, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6498 (2010).
- [38] J. Contreras-García, E. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J-P Piquemal, D. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theor. Comp.* 7, 625 (2011).
- [39] A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-García, E. R. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 12165 (2012).
- [40] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 11, 339 (1957).
- [41] J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.*, 113, 1068 (2009).
- [42] J. Contreras-García, A. M. Pendás, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.* 112, 9787 (2008).
- [43] J. Andres, S. Berski, J. Contreras-García, P. Gonzalez-Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 118, 1663, (2014).
- [44] P. L. A. Popelier, P. J. Smith, *Eur. J. Med. Chem.*, 41, 862 (2006).
- [45] J. Contreras-García, P. Mori-Sánchez, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Chem. Theor. Comp.* 5, 2108 (2009)
- [46] J. Contreras-García, J. M. Menéndez Montes, A. Beltran, J. Andres, “Modelización de la Estructura y Reactividad Química a presiones altas”, en “Materia a alta presión. Fundamentos y aplicaciones” Servicios de publicación de la Universidad de Oviedo. ISBN: 978-84-8317-877-5.
- [47] A. Vegas, D. Santamaría Pérez, M. Marqués, M. Flórez, V. García Baonza, J. M. Recio, *Acta Crystallogr. B*, 62, 220 (2006).