

LA NATURALEZA DEL ENLACE QUÍMICO 2013 ¡NO EXISTE TAL COSA LLAMADA ORBITAL!¹

John F. Ogilvie²

Escuela de Química y Centro de Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio,
San Pedro de Montes de Oca, San José 11501-2060, Costa Rica

Traducido por Daniel Hércules Ramírez

Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, SC, USA

Recibido 19 de junio del 2012, aceptado 25 de junio del 2012.

Resumen

A pesar de que el enlace químico es ficción, conveniente y casi inofensivo, juega un enorme rol en el pensamiento y específicamente en la educación de químicos de todos los niveles. Mucha más ficción se ha dado durante los últimos 85 años. Aunque las ideas acerca de enlaces, orbitales, hibridación y tópicos relacionados fueron originadas y llegaron a ser ampliamente conocidas y de momento parecieron creíbles y benéficas, en gran parte por los esfuerzos de palabra y escritos de Pauling, los experimentos y cálculos disponibles actualmente muestran que dichos esfuerzos y conceptos carecen de bases firmes. La continua promulgación de ellos es contraproducente a un entendimiento profundo y a la comunicación de conocimiento químico. En este ensayo se discute el origen y la amplificación de varias ideas y términos que son comunes en textos de química y en las clases de profesores de química, pero que no son aceptados actualmente como una verdad científica.

Abstract

Despite the fact that the chemical bond is a fiction, although convenient and nearly harmless, it plays an enormous role in the thinking, and especially the education, of chemists at all levels. Much further fiction has accumulated during the past 85 years; although, when the ideas about bonds, orbitals, hybridization and related topics originated and became widely known, largely through the verbal and written efforts of Pauling, they seemed plausible and helpful, the powerful experiments and calculations now available show those efforts and concepts to lack a firm foundation. Their continued promulgation is counterproductive to a profound understanding and communication of chemical knowledge. In this essay we discuss the origin and amplification of various ideas and terms that are common in textbooks of chemistry and in the lessons of instructors of chemistry but that are no longer acceptable as scientific truth.

Palabras claves Enlace químico, orbital, hibridación, enseñanza de la química

Key words chemical bond, orbital, hybridization, teaching of chemistry

I. INTRODUCCIÓN

Hace más de tres décadas un bioquímico entrado en años me preguntó sobre la interpretación de espectros ópticos de compuestos simples en la región del ultravioleta. Luego de

¹ Traducido de *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, editado por Kryachko E. S. y Calais J. L., Kluger Academic Press: Dordrecht Netherlands, 1994, p. 171-198

² Autor para correspondencia: ogilvie@cecm.sfu.ca

haber sido educado en bioquímica clásica en Inglaterra, se dedicó a la enseñanza en una institución relativamente aislada. Él nunca había estado familiarizado con los fundamentos de química cuántica, ni siquiera se había expuesto a la solución manual de los problemas más comunes: la partícula en una caja bidimensional. Con la mejor de las intenciones, él trató de escribir un libro de texto de fundamentos de espectroscopía para estudiantes de bioquímica, ya que dicho libro no existía. Sin titubeo o entendimiento alguno, él estaba preparado para invocar a los “orbitales” para explicar estos espectros y quién sabe cuantos otros fenómenos.

Aunque yo he ahondado sobre varias dudas acerca de las descripciones convencionales de diversos efectos químicos de esta panacea, ese incidente me convenció de que el entendimiento general de la química cuántica y su relación con mediciones biológicas, físicas y químicas, deja mucho que desear.

Durante los siguientes quince años he recolectado información de la literatura química que he presentado en diferentes conferencias alrededor del mundo. Eventualmente apareció en el *Journal of Chemical Education* un ensayo [1] con esencialmente el mismo título de este escrito, a excepción de la fecha. Ese artículo generó mucho debate tanto público como privado, de acuerdo con publicaciones y reportes posteriores hechos al editor de la revista. Luego de varios años sin mucho avance en el insatisfactorio entendimiento crónico de la química cuántica y su relación con varios fenómenos, especialmente reflejado en la enseñanza de la química, parece que vale la pena renovar la discusión en términos de otro ataque explícito a la manera de pensar ignorante y confusa que se manifiesta en las condiciones insatisfactorias existentes en la enseñanza de la química que aún perduran.

Tal vez el título esté mal enfocado, en el tanto en que proclamo no haber un avance significativo en la resolución del problema insoluble de la naturaleza del enlace químico cualquiera que esta sea. Los lectores deberían entender que aparte del título, el subtítulo es aparentemente una indicación más precisa del tema de esta discusión, aunque los dos temas estén estrechamente ligados. Sujeto a esta reserva, el siguiente texto antes del epílogo, es esencialmente una discusión ligeramente revisada de la previamente publicada [1], a la cual he agregado varias ilustraciones adicionales pertinentes al tema que sobresalen de experimentos recientes.

En 1931 Pauling publicó una teoría que ha sido durante años posteriores una gran influencia para el modo de pensar de los químicos [2]. Ese artículo, en realidad el primero de una serie de siete bajo el mismo título general *La naturaleza del enlace químico*, fue seguido por una monografía [3] basada en lecciones dadas en la Universidad de Cornell, pero el artículo [2] se refiere a una publicación anterior [4] bajo el título *El enlace químico del electrón compartido* que fue creado para contener varias ideas originales enormemente ampliadas en publicaciones a lo largo de la serie y dentro de la misma monografía. El resto del título del artículo original de la serie es *Aplicación de resultados obtenidos de la mecánica cuántica y de la teoría de la susceptibilidad paramagnética de la estructura de las moléculas* [2]. Durante las décadas subsiguientes a la aparición del artículo inicial [4], enormes avances en el entendimiento de las propiedades de las sustancias químicas aparecieron naturalmente, a partir de las actividades experimentales, teóricas y computacionales. En vista que los experimentos que conllevan mediciones espectrales de compuestos simples bajo condiciones o interacciones intermoleculares han sido especialmente importantes, la discusión se ilustra mediante la interpretación de espectros cuidadosamente seleccionados. Como una consecuencia de estos avances, uno puede hoy en día evaluar críticamente las ideas de los primeros años de la era cuántica. Durante ese periodo en particular, los deseos y esperanzas por un entendimiento cuantitativo de las bases fundamentales de las estructuras químicas y las reacciones, excedían la habilidad existente para probar su veracidad y objetividad.

En este ensayo se tratarán tres aspectos particulares de la mecánica cuántica en la química moderna: la estructura fundamental de la mecánica cuántica como una base de las aplicaciones químicas, la relación de la mecánica cuántica con la estructura atómica y molecular y las consiguientes implicaciones para la educación química. Así, se adaptará generalmente una perspectiva histórica para el contexto del estado actual de desarrollo. Se incorporarán también varias ideas originales e interpretaciones no familiares, así como resultados recientes de la investigación citada en la literatura, los cuales resultan pertinentes. Luego de hacer una distinción entre leyes y teorías cuánticas, se discutirán los principios más fundamentales de la mecánica cuántica. Dado que los químicos han estado siempre expuestos tradicionalmente sólo al planteamiento de la teoría cuántica, ellos han evadido la generalidad de ciertos conceptos, como lo son los orbitales y la electronegatividad; el objetivo de la discusión de teorías cuánticas también distingue lo fundamental de lo que no lo es. La estructura de la molécula del metano ocupa un rol muy importante en la enseñanza de la química, por lo que se contrastarán las ideas cualitativas y obsoletas con la creciente información cuantitativa basada en mediciones espectroscópicas, disponible en la actualidad. En vista de que el espectro foto electrónico [5] ha acertado probar la existencia de orbitales moleculares, se presta una atención particular a una interpretación alternativa que se aplica específicamente al metano. Como las moléculas diatómicas son sistemas relativamente simples, es posible aplicar un tratamiento analítico cuantitativo completo (algebraico) a sus propiedades espectroscópicas; se puede citar evidencia de que la información espectroscópica puede derivarse del mismo modo con acercamientos basados en mecánica clásica y con varios enfoques cuánticos. Con esta base, finalmente se presenta un enfoque intelectualmente más honesto, tanto de la manera de pensar del químico como del modo de enseñanza de la química, que reconoce que la química no solo es una ciencia de moléculas sino también de materiales. El objetivo principal de toda esta discusión es dar una valoración cualitativa de varios conceptos de la química cuántica, como lo son los orbitales moleculares, orbitales atómicos y la electronegatividad, que han evolucionado desde la publicación de Pauling [4] en la entrelazada tela de la enseñanza actual de la química. Se examinan también algunas ideas en el contexto de su gestación histórica, poniendo naturalmente énfasis, tanto en las ideas más fundamentales como en las contribuciones más recientes.

II. LEYES Y TEORÍAS CUÁNTICAS

Medio siglo después de la hipótesis atómica de Dalton de 1807, Couper propuso las primeras nociones concretas acerca de la estructura molecular, reforzado por Kekulé, van'tHoff y Lebel durante las siguientes dos décadas [6]. De esta manera se formó la idea clásica fundamental de una molécula como un arreglo espacial rígido de átomos en tres dimensiones y se empezó a suponer la existencia del enlace químico entre algunos pares de átomos adyacentes. Los fenómenos de actividad óptica jugaron un rol importante en la formación de esas ideas. Los químicos orgánicos, y los químicos inorgánicos luego de Werner, desarrollaron una profunda idea intuitiva de la existencia de moléculas a las cuales son atribuidas diversas estructuras pero basadas en un marco simple de unos cuantos enlaces químicos alrededor de cada centro atómico. Durante el siglo diecinueve, muchos físico químicos (mayormente electroquímicos), eran escépticos acerca de la hipótesis atómica, hasta la capitulación de Oswald cerca de 1909, pero los espectroscopistas como Dewar en Cambridge no alojaron dichas dudas. Aunque la idea básica (basada puramente en la inferencia de datos experimentales en una escala macroscópica) de que la estructura de una molécula consistía de un sistema de enlaces químicos entre centros atómicos, fue ampliamente

aceptada hacia finales del siglo diecinueve, la prueba experimental cuantitativa tuvo que esperar hasta el siglo veinte.

El amanecer del siglo veinte coincidió con el nacimiento de la era cuántica, iniciada por la explicación de Planck de la distribución de la energía radiante de un cuerpo negro. La hipótesis básica era que la luz podía ser irradiada de una forma no continua, pero con energía en múltiplos enteros de hu (en donde h es la constante de Planck y u es la frecuencia de la radiación). Sin embargo, uno puede derivar la ley de radiación de Planck de la mecánica estadística clásica sin ninguna suposición cuántica de por medio [6]; por esta razón, aun cuando las teorías cuánticas sobresalen, sus bases históricas han sido grandemente opacadas [7]. Se procede de esta manera a demarcar las leyes cuánticas con mayor significancia química.

Cuadro 1. Propiedades físicas de las moléculas y los fotones

<i>Propiedad</i>	<i>Molécula</i>	<i>Fotón</i>
carga	$0, \pm 1 e, \pm 2 e, \dots$	0
masa (en reposo)	$M > 0$	0
energía total	$E \approx E_u + E_{el} + E_{vi} + E_{rot}$	$E = hn$
momento lineal	$ p > 0$	$ p = h/\lambda$
momento angular	$ J = [J(J+1)]^{1/2}$	$ J = \hbar$

En el cuadro 1 se presentan las propiedades físicas de las moléculas y de los fotones. Las moléculas libres pueden existir en estados de energía cuantizados, pero la energía radiante existe en cuantos llamados fotones. Un fotón es una unidad discreta de radiación monocromática caracterizada por una frecuencia n , número de onda $\bar{\nu}$, longitud de onda λ , relacionados con $n = c\bar{\nu} = c/\lambda$ en el vacío, no tiene carga eléctrica neta ni masa, su energía E cumple la relación de Planck $E = hn$, siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. El fotón tiene de igual manera momento lineal $|p| = h/\lambda$ y un momento angular definido $|J| = h/2\pi = \hbar$, siendo la última cantidad independiente de λ o n . En contraste, una molécula libre puede ser eléctricamente neutra o puede acarrear una carga eléctrica neta en unidades de cargas protónicas.

Aunque ninguna teoría cuántica conocida entre químicos pareciera requerir que la masa molecular esté cuantizada³, es cierto que la masa de cualquier molécula estable (duradera, de una composición isotópica especificada) es casi un múltiplo entero de la masa del átomo de hidrógeno. Asimismo la magnitud de la carga protónica carece de justificación teórica, pero si existiera un imán monopolar, entonces las cargas eléctricas deberían estar cuantizadas [8].

La energía total de una molécula que se mueve libremente en algún espacio confinado grande, es la suma de contribuciones discretas (pero no rigurosamente separables) provenientes del movimiento translacional del centro de masa relativo al sistema de coordenadas fijado en el

³ Aunque la equivalencia de la masa y la energía reconocida por Einstein ha eliminado a la masa como una cantidad cuantizada separada, para operaciones en el laboratorio químico la conservación de la masa permanece como una regla excepcional. La conservación de masa y energía colectivamente es formalmente preferible a la misma propiedad por separado.

espacio, los movimientos vibracionales del núcleo con respecto al centro de masa de la molécula, y los movimientos electrónicos con respecto al núcleo (el número cuántico perteneciente al momento angular total tiene el símbolo J). En la ausencia de campos electromagnéticos fuertes, las moléculas pueden existir en estados en los cuales tienen momentos angulares iguales a la mitad de un múltiplo entero de la constante reducida de Planck \hbar (h dividido por 2π). Dentro de un receptáculo cerrado una molécula libre existe en estados discretos de momento lineal. De este modo las cantidades de energía, el momento lineal y angular, energía, masa y carga que fueran sujetas a las leyes de conservación durante el siglo diecinueve son reconocidas últimamente por ser discretas o cuantizadas a nivel microscópico. Las pruebas experimentales del carácter discreto de estas cinco cantidades, bajo condiciones apropiadas, constituyen las leyes cuánticas de la naturaleza.

El químico Bjerrum en 1912 realizó el primer intento de construir una teoría cuántica de átomos y moléculas en relación con los movimientos rotacionales y vibracionales de moléculas diatómicas; sin embargo esta teoría no fue exitosa en explicar el espectro infrarrojo conocido en ese momento. La teoría de Bohr del átomo de un solo electrón, basada en el modelo de Rutherford del núcleo atómico, resultó más exitosa. En resumen, la restricción del momento angular del electrón cuando se mueve en una órbita circular alrededor del núcleo (o el centro de masa en un sistema de dos cuerpos) a valores enteros de la constante de Planck, condujo a que la energía del átomo puede tomar valores proporcionales al inverso del cuadrado del mismo entero. El radio de la órbita fue directamente proporcional al inverso del cuadrado de este entero, siendo el factor de proporcionalidad (aproximadamente) el radio de Bohr a_0 .

Ahora se sabe que la energía de un átomo con un solo electrón prácticamente no tiene dependencia directa con el estado del momento angular del átomo. Por lo tanto, la energía de tal átomo, teniendo un valor particular del número cuántico n para la energía, permanece esencialmente degenerado para varios valores del número cuántico l ($l < n$) para momentos angulares de orbital. Este logro aparente de la teoría de Bohr depende de la cancelación fortuita de dos errores: las orbitas circulares y la dependencia de la energía en el número cuántico para el momento angular. Uno podría escasamente asombrarse de que la teoría falla completamente al explicar cuantitativamente las propiedades espectroscópicas de los átomos conteniendo dos o más electrones, o inclusive la molécula de H_2^+ , que tiene sólo un electrón.

El fortalecimiento de las teorías cuánticas empezó con la mecánica cuántica pionera de Heisenberg y Schrodinger [7], creada entre 1922 y 1927, y asimilada entre 1933 y 1937, periodo durante el cual estos procedimientos fueron aplicados en átomos y moléculas por Heitler, London y Hellmann (entre muchos otros). Estas han sido generalmente, las únicas teorías cuánticas que los químicos han encontrado. Luego que Bohr reconociera [9a] la necesidad de una teoría mecánica, esto es, una que trate las posiciones y los momentos de las partículas elementales, Heisenberg [10] descubrió la propiedad de que estas cantidades fallan en conmutar y Dirac [11] inmediatamente comprendió que esta condición podía constituir el postulado fundamental de la mecánica cuántica. Si se presenta un componente de la posición de una partícula por la cantidad q_k y la componente del momento por p_j , en los cuales el subíndice k o j denota uno de los ejes x , y o z en un sistema cartesiano, entonces se puede escribir este principio fundamental de conmutación en la forma compacta

$$[p_j, q_k] = p_j q_k - q_k p_j = -i\hbar \delta_{jk},$$

donde i significa la raíz cuadrada de -1 , y la función delta Kronecker δ_{jk} toma el valor de 1 si $j = k$ o 0 en cualquier otro caso. Aunque es bien reconocido (ver por ejemplo Landau y Lifshitz [12]) que esta ecuación puede derivarse del principio de indeterminación de Heisenberg, es menos conocido

que también puede derivarse la relación propuesta por de Broglie $\lambda = h/p$ ⁴. Aunque de Broglie postulara esta relación en 1923, fue ampliamente conocida hasta más tarde. Habiendo conocido esta relación en 1923, Debye comentó a Schrodinger sobre la búsqueda de una ecuación de onda para tomar en cuenta los efectos de una onda asociada con una particular en movimiento [13].

¿Qué clase de cantidades están sujetas a esta incapacidad de conmutar? Los números están obviamente exentos de esta restricción. Cantidades de dos tipos califican para esta restricción y cada tipo a su vez es la base pionera de una forma u otra de la mecánica cuántica. En general, la multiplicación de matrices no es conmutativa: Heisenberg, Born y Jordan desarrollaron la mecánica de matrices. Una cantidad algebraica x tampoco conmuta con el operador del diferencial con respecto a la misma cantidad denotada esta como d/dx : partiendo de este punto Schrodinger desarrolló la mecánica ondulatoria. Como se puede elegir entre tener una representación basada ya sea en las coordenadas con la cantidad q_k y el correspondiente operador de momento $-i\hbar d/dq_k$, o el momento con la cantidad p y el correspondiente operador para su posición $i\hbar d/dq$, dos acercamientos a la mecánica de las ondas son posibles. Típicamente el primero es el preferido debido a que la energía potencial es normalmente expresada en términos de la posición (coordenadas) en vez de en términos de momento. Los operandos de los operadores d/dp y d/dq , deben ser obviamente funciones distintas y por lo tanto tener representaciones gráficas distintas. Sin tomar en cuenta los requerimientos hasta ese momento conocidos de la teoría de la relatividad, la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo contiene derivadas que son de segundo orden con respecto a las coordenadas del espacio, pero de primer orden con respecto al tiempo, en contravención de sus equivalencias. Primero Schrodinger, de un modo formal, y luego Pauli mediante una forma más precisa de probarlo, demostraron la equivalencia de la mecánica de matrices y la mecánica de ondas. Más tarde, Dirac y von Neumann lograron probarlo dentro de formalismos más generales. Dirac [14b] concluyó que el método de Heisenberg es más fundamental con respecto a la teoría de campos cuantizados. Dirac [14c] describió un tercer método para la mecánica cuántica, en términos de una ecuación de onda relativísticamente correcta, conteniendo matrices como coeficientes de derivadas de primer orden con respecto a ambas coordenadas de tiempo y espacio. Este acercamiento lleva naturalmente al cuarto número cuántico perteneciente al espín electrónico para un átomo de un solo electrón. Esta ecuación debe ser considerada como uno de los triunfos intelectuales supremos del ser humano ya que conllevó a la predicción de la antimateria, específicamente al positrón, varios años antes de que fuera detectado experimentalmente. Sin tomar en cuenta este logro, el Hamiltoniano en la ecuación de Dirac no produce soluciones verdaderas para estados enlazantes de sistemas que contienen dos o más electrones [15]. Dirac desarrolló también un acercamiento [14] en términos de operadores para creación y destrucción; estos últimos operadores aplican a estados de energía dentro de los cuales pueden ocurrir transiciones y no a variables mecánicas.

Lo que se ha intentado demostrar dentro de esta sección es que existen leyes cuánticas, esencialmente basadas en experimentos como lo son todas las demás leyes científicas y que estas leyes expresan la discontinuidad de ciertas cantidades físicas a nivel microscópico o molecular.

⁴ La prueba está implícita en el libro de Dirac [14a], a la cual referimos al lector por detalles de notación. Se toma como punto de partida la transformación de la función $\langle q|p\rangle$ conectando las representaciones de momento y coordenadas, en las cuales $|p\rangle$ es la representación del momento. En resumen, esta función de transformación debe ser la solución de la ecuación diferencial resultante de reemplazar p por el correspondiente operador $-i\hbar d/dq$, dado que $\langle q|p\rangle \sim e^{2\pi i p q/\hbar}$. Si se reemplaza q en el exponente por $q + n\hbar/p$, n siendo cualquier entero, entonces el lado derecho permanece sin cambio alguno en su magnitud ya que $e^{2\pi n i} = 1$. Ya que h/p tiene el significado de una longitud de onda λ , se obtiene el resultado deseado.

También existen muchas otras teorías cuánticas, dos en particular, que han sido reconocidas como las pioneras en la mecánica cuántica [7]; estas, la mecánica de matrices de Heisenberg, Born y Jordan, y la mecánica de ondas de Schrodinger, son procedimientos absolutamente equivalentes para la resolución de ciertos problemas y tienen limitaciones correspondientes de aplicabilidad. De este modo, uno puede calcular valores aproximados de ciertas propiedades observables como lo pueden ser algunos sistemas moleculares. La conclusión inevitable del reconocimiento que estos dos métodos distintos son equivalentes es que cualquier característica particular de cualquiera de los dos métodos matemáticos es un artefacto peculiar de ese método, y por lo tanto es una descripción simple y no un significado universal o una propiedad física (o química) significativa del sistema molecular.

III. APLICACIONES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA A LAS ESTRUCTURAS ATÓMICAS Y MOLECULARES

Aunque en su primer artículo de la serie mencionada Pauling aludió a la mecánica de matrices [2], a partir de entonces él, en común con casi todos los demás químicos, ignoró su existencia pese al hecho de que Pauli logró la primera solución mecánico cuántica de un átomo de un solo electrón basado en la mecánica de matrices y no en la mecánica de ondas [16]. El primer cálculo computacional en química cuántica es generalmente atribuido a los físicos Heitler y London, quienes en 1927, intentaron resolver la molécula más simple de H_2^+ basados en movimientos nucleares. Durante ese mismo año, Born y Oppenheimer justificaron el procedimiento anterior que introduce dentro de la mecánica cuántica –o, realmente más bien impone– la idea clásica de una estructura molecular [17]. Fuertemente influenciados por el logro aparente de tal cálculo para el H_2^+ (la precisión de los resultados fue realmente pobre en comparación con los datos experimentales conocidos hasta la fecha), Pauling, Slater y otros iniciaron el tratamiento mediante el acercamiento por medio del enlace de valencia y lo aplicaron a muchas moléculas. Pauling también puso mucho énfasis en las ideas de resonancia, y de hibridación – la formación de combinaciones lineales de funciones de onda atómicas asignadas al mismo centro atómico-. Por la misma época, Hund, Lennard-Jones, Mulliken y otros desarrollaron una propuesta alternativa basada en combinaciones lineales de funciones de onda atómicas sobre distintos centros atómicos. Mulliken inventó el término orbital, definido en su artículo de revisión *Espectroscopia, orbitales moleculares y enlace químico* [18] con una confusión característica como "algo muy parecido a una órbita tanto como es posible en la mecánica cuántica". Un orbital es precisamente una función matemática, específicamente una solución de la ecuación de Schrodinger para un sistema conteniendo un electrón, de este modo, se habla de un orbital atómico para el átomo de Hidrógeno y un orbital molecular para H_2^+ . Aunque las funciones de onda son comparativamente fáciles de usar en cálculos, las soluciones para H_2^+ tienen en general una forma más complicada. Por lo tanto una combinación lineal de funciones atómicas sobre distintos centros atómicos sirve como una aproximación a un orbital molecular.

Antes de proceder a considerar moléculas, se necesita prestar atención a la estructura de los átomos. Primero que todo, se debe entender claramente que ningún átomo existe dentro de una molécula [19], lo que implica que existe solamente en condiciones de aislamiento (cuando cualquier otra interacción, ya sea con la materia o campos electromagnéticos intensos, sea despreciable). Esta aseveración es independiente de la utilidad de la aproximación de funciones atómicas para construir funciones de onda moleculares con el propósito de llevar a cabo algún cálculo. Si se define una molécula como una colección estacionaria de núcleos y de sus electrones asociados en una condición aislada, entonces una definición práctica de un átomo sería una

molécula teniendo solo un centro nuclear. La tabla periódica sirve como una base para la clasificación de varias propiedades físicas y químicas de sustancias químicas elementales. Siguiendo algunos intentos menos exitosos para clasificar los elementos químicos, Mendeleev basó su tabla periódica en evidencia experimental; las propiedades físicas y químicas son periódicas en cuanto el número atómico crezca unitariamente, aunque por supuesto existen tendencias menos graduales o variaciones de propiedades dentro de una familia o columna de la tabla. Basado en parte en la existencia de estas propiedades periódicas de los elementos químicos y en parte en espectros atómicos, Pauli demostró ya en 1925 la necesidad de un número cuántico para el espín electrónico, más allá de los tres números cuánticos previamente deducidos del análisis de espectros atómicos [9]. Un enfoque común en la enseñanza de las configuraciones electrónicas de átomos está basado en las soluciones de la ecuación de Schrodinger para un átomo de un electrón. Aun esta especificación convencional de tal configuración de un átomo en términos de orbitales implica una representación basada en artefactos de un método específico de cálculo conocido como la mecánica ondulatoria. En la práctica del principio de *Aufbau*, se incluye este cuarto número cuántico de manera completamente *ad hoc* ya que Schrodinger fue incapaz de discernir algún rastro de este parámetro en su ecuación de onda, dependiente o independientemente del tiempo. Si se asocia la falta de reactividad química y la resistencia a la licuefacción con una configuración electrónica conocida como de capa completa, podemos predecir que un átomo de los tres primeros gases nobles podría contener 2, 10 o 28 electrones, por lo tanto corresponderían a los elementos helio, neón o níquel. Aunque los dos primeros resultados son correctos, claramente la predicción falla cuando el número atómico excede de 10. La razón de este fallo es no tomar en cuenta las repulsiones inter-electrónicas ya que la simple concepción de un átomo (o molécula) está basada en electrones que no se repelen, lo cual es una condición que es completamente no física. El error en este proceso predictivo es obviamente la extrapolación de un punto simple, justo una falacia de las muchas que abundan en las discusiones del enlace químico. Alguien puede por supuesto introducir reglas *ad hoc* para corregir esta simplificación drásticamente, como lo son las reglas de $(n + l)$ o de la diagonal, pero tales reglas tienen una utilidad limitada. En este caso, Millikan [20] describió la generación de dos programas de cómputo para reproducir las configuraciones electrónicas de los primeros 106 elementos: una incorpora todas las reglas y las excepciones y la otra es simplemente la lista de todas las 'configuraciones correctas' para ajustar todas las evidencias experimentales. ¿Cuál programa era más corto (por ejemplo en términos de líneas de código de BASIC)? El último! Claramente reconocido por Millikan [20], la significancia de este resultado era que el principio de *Aufbau* era meramente una ilusión: la tabla periódica no es un resultado teórico sino más bien el producto de la experimentación, no derivable de cualquier teoría física simple.

En contraste, se han desarrollado métodos para calcular energías atómicas y las frecuencias de transiciones espectrales. El procedimiento original de Hartree (1928) y Fock (1930) ha sido empleado casi universalmente para los cálculos no sólo de átomos sino de moléculas. En este procedimiento, de acuerdo con descripciones comunes, uno forma un conjunto base de funciones de onda de un electrón (posiblemente orbitales atómicos) y luego toma en cuenta las repulsiones interelectrónicas seleccionando en cada turno un electrón y se calcula el campo promedio remanente de los demás electrones. La función de onda del electrón seleccionado se calcula en el campo de ambos, el núcleo y los electrones remanentes. Éste se repite para cada electrón por turno hasta que todas las funciones de onda resultantes, y consecuentemente la función propia total (aproximada), que es su producto, sean alteradas insignificativamente, luego de iteraciones

sucesivas⁵. Bajo estas condiciones del campo auto-consistente, la energía del sistema atómico converge a un valor finito. Sin tomar en cuenta incluso los efectos relativistas, el resultado es inexacto y el error se debe a una consideración inadecuada de la correlación entre electrones, dado que se usa un campo promedio de los otros electrones. Este error es tomado en cuenta en una etapa posterior de los cálculos computacionales, mas allá del límite de Hartree-Fock, mediante procedimientos conocidos como interacciones de configuraciones o la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos. La conclusión importante de esta breve explicación de un procedimiento computacional es que, aunque uno pueda iniciar el cálculo con un conjunto base de orbitales –las soluciones simples de la ecuación de Schrodinger para un átomo de un solo electrón–, para el momento en que uno realiza el límite de Hartree-Fock, o mas allá de eso, la naturaleza de las funciones de un solo electrón es irrelevante. De este modo, solo al inicio de cálculo y hasta entonces en un sentido matemático (dentro del contexto de un método computacional), los orbitales tienen algún significado.

Una propuesta nueva de la ecuación de Dirac, Hartree y Fock, mediante el uso de un conjunto base finito, fue declarada como ajustable para ambos cálculos, atómicos y moleculares, sin problemas de falsas raíces, colapsos variacionales o discontinuidades, que habían plagado la ecuación de Dirac para aplicaciones en sistemas de muchos electrones [21]. Este desarrollo podría en principio, permitir el cálculo de propiedades moleculares que no sufren de los efectos relativistas (la variación de la masa con la velocidad). De este modo, los químicos han sido capaces de escapar de la auto impuesta tiranía de la ecuación de Schrodinger, pero durante los años desde que este descubrimiento fue anunciado, no se ha reportado ni un pequeño o gran avance al respecto. De esta forma, la piedra filosofal para cálculos de estructuras atómicas o moleculares es hasta el momento, tan elusiva como su precursor literal para hacer oro a partir del cualquier otro metal.

Al considerar la estructura molecular, primero se define este término al menos como un arreglo bastante rígido de núcleos atómicos (rodeados por sus electrones asociados) en un espacio tridimensional. Hay por supuesto algunos otros aspectos fuera de éste, acerca de la estructura molecular. La topología está preocupada con el orden de las conexiones de los centros atómicos. La conformación se relaciona con la forma de la estructura y con la relación de una porción de la estructura con otros segmentos, tomando en cuenta centros atómicos a lo largo de la línea de conexión (“enlace químico”); la existencia de isómeros estructurales y rotacionales con características conformacionales. La configuración pertenece en parte al arreglo espacial de los centros quirales de las moléculas que muestran actividad óptica (la habilidad de las sustancias en disolución para rotar el plano de la luz linealmente polarizada); la existencia de enantiómeros y diasterómeros está asociada con las características configuracionales. Para un químico, los atributos geométricos más significativos de las moléculas son las distancias de los enlaces (distancias entre núcleos o centros atómicos considerados centrados con respecto al enlace químico) y los ángulos entre pares de enlaces compartiendo el mismo centro atómico. Mas allá de esto, otros aspectos estructurales incluyen cualquier cantidad que pueda ser expresada en términos de distancia con respecto a las coordenadas nucleares. Ejemplos de esto incluyen la función de la

⁵ Contrario a las impresiones dadas en casi todos los cálculos del procedimiento de Hartree-Fock, todos los electrones son ajustados simultáneamente y no iterativamente uno luego de otro. Más aun, para un sistema de N electrones y M conjuntos base (orbitales) uno puede resolver la ecuación de Schrodinger en un solo paso resolviendo el problema mediante una matriz de tamaño N^M ; tal solución incluiría automáticamente la interacción configuracional. Así como para toda molécula, a excepción de la más simple, la cantidad $N^M \approx N^{2N}$ implica una matriz grande, la aproximación hecha por Hartree-Fock brinda un punto de partida más tratable para el cálculo computacional.

energía potencial, de acuerdo a la cual la estructura geométrica representa valores de las coordenadas nucleares en una base para la cual la energía tiene en algún lugar un mínimo absoluto o relativo (o al menos un punto de inflexión en una también llamada estructura de transición), y cualquier otra función radial (tal como la del momento dipolar eléctrico, interacciones spin-orbital, etc.) que puedan ser también determinadas directamente de acuerdo con cálculos teóricos o de evaluaciones indirectas provenientes de datos experimentales.

Ya que el estudio de las moléculas diatómicas (aquellas que contienen dos núcleos atómicos, pero obviamente no dos átomos) revela menos información acerca de ciertos aspectos cualitativos de la estructura molecular y electrónica que aquellas moléculas poliatómicas que parecen tener alguna forma, se considera primero al metano en su estado electrónico basal. En su conformación de equilibrio, la molécula CH_4 tiene la forma de un tetraedro regular, tomando en cuenta que cuatro planos, cada uno definido por un grupo de tres núcleos de hidrógeno (en sus posiciones de equilibrio relativas al núcleo de carbono) en un conjunto, definen el tetraedro en el espacio tridimensional para el cual, el átomo de carbono se sitúa en el centro geométrico de dicho tetraedro regular. El que esta estructura implique una hibridación sp^3 es una suposición errónea común. (En este punto, vamos a aseverar explícitamente que dicha descripción es válida solo mediante el modelo del enlace de valencia). Esta noción de hibridación sp^3 persiste a pesar de la aceptación de Pauling [3, 22] de que tal descripción es imprecisa, aun dentro de los más estrechos confines del modelo justo antes especificado. Los químicos han estado largo tiempo acostumbrados a la creencia de que una molécula de metano contiene cuatro enlaces de C-H equivalentes, de acuerdo con la larga tradición de la postura de que cada enlace está asociado a un par de electrones, para el cual cada centro atómico asociado a dicho enlace contribuye generalmente con un electrón. ¿Existe evidencia experimental para poder asegurar éste último atributo? Antes de que uno empiece a buscar una respuesta a esta pregunta hay que entender que la molécula de metano tiene diez electrones que resultan indistinguibles. Cualquier pregunta que se formule debe ser expresada de una manera físicamente significativa, para poder buscar una respuesta consistente con los principios físicos y químicos generales; simplemente inventar o invocar tal explicación es un ejercicio trivial. Seguidamente, interpretar una observación experimental requiere un modelo, y por lo tanto una hipótesis o teoría, ya sea explícita (más difícilmente) o implícita. De aquí que se analizará el espectro fotoelectrónico del CH_4 (En el Apéndice se describe un método objetivo para interpretar los datos de tal experimento, ilustrado por la referencia del espectro de H_2).

Examinando el espectro fotoelectrónico del CH_4 en su rango completo, se encuentran tres sistemas distintos [23,24], correspondientes a las energías de (primera) ionización adiabática $/10^{-18}$ J cerca de 2,0; 3,6 y 47,6. De la presencia de tres estructuras traslapadas en la primera región se deduce que CH_4^+ en su estado basal está sujeto a una distorsión Jahn-Teller que remueve la degeneración, que de todas formas existiría si la conformación equilibrada del tetraedro regular del estado electrónico basal de la molécula neutra de CH_4 fuera retenida. La excitación de la estructura vibracional difusa de los componentes que se traslapan, se extiende a través de toda la región de $(2,0-2,6) \times 10^{-18}$ J. La energía de ionización en este rango es comparable con la primera energía de ionización de tanto el átomo de carbono como del de hidrógeno. La energía de transición indicada por el segundo sistema, en la región $(3,6-3,9) \times 10^{-18}$ J es similar a la energía del primer estado excitado del ion atómico C^+ (relativo al estado basal del C). La tercera región es característica del carbono, variando en poca medida en algunos compuestos. Deducimos a partir de estos datos experimentales que los electrones de CH_4 tienen energías en tres bandas distintas, no simplemente dos como puede suponerse con fundamento a ocho electrones de 'valencia' y dos electrones del 'tronco'; por lo tanto, esta deducción puede ser completamente consistente con la

asociación de solo seis electrones efectivamente con la primer banda de energías, y luego dos electrones más con cada una de las otras bandas, si pudiésemos distinguir electrones de este modo. Como los electrones son absolutamente indistinguibles, todo lo que podemos deducir de ellos es que el modelo primitivo de ocho electrones de 'valencia' equivalentes en el CH₄, es inconsistente con esta evidencia experimental. De una manera alternativa, se pueden aplicar las dos relaciones mencionadas en relación con la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno. Aunque estas ecuaciones no son rigurosas en su forma original, se encuentra que son aproximadamente correctas de acuerdo con la teoría mecánico cuántica; el promedio de la distancia más probable entre el protón y el electrón reemplaza el radio exacto de la órbita circular de la segunda relación. Tomando estas dos relaciones juntas, se puede concluir que entre más grande sea la energía de ionización de un sistema o la energía de los electrones asociados con una banda en particular, más grande será la distancia promedio de ciertos núcleos respecto a los electrones remanentes. Ya que la segunda y tercera energía de ionización del CH₄ exceden la energía de ionización del H atómico y que a su vez es más comparable con las energías de ionización del carbono atómico en estados conocidos como lo es el C⁺, el núcleo del CH₄ con respecto al que esas distancias promedio se consideran, deben de ser las mismas que para el carbono. La implicación es que de los diez electrones en la molécula del CH₄, solo seis están en promedio tan cerca del carbono como cualquiera de los cuatro núcleos de hidrógeno. De acuerdo con la falta de soporte para la atribución de los ocho electrones de 'valencia', lo cual fue discutido más arriba, esta conclusión es también completamente consistente con la aceptación de Pauling [22] que la configuración atómica s^2p^2 del carbono es importante, aunque esta notación de configuraciones electrónicas indique simplemente una etapa inicial del cálculo de acuerdo con un procedimiento en particular.

Procedemos entonces a considerar el cálculo de la estructura y la energía del CH₄ en su estado basal electrónico de acuerdo con el enfoque de la mecánica de ondas. El cálculo es descrito como *ab initio* –desde el inicio o desde primeros principios– aunque, las magnitudes de las cargas del núcleo, los electrones y de la masa de los electrones son asignadas de valores experimentales. El proceso del cálculo entonces inicia con la escogencia del conjunto basal, tal como dos orbitales 1s y cuatro orbitales híbridos sp^3 para los electrones con que contribuye el átomo de carbono y un orbital 1s por cada uno de los electrones con los que contribuye cada átomo de hidrógeno. El paso siguiente es el cálculo del campo autoconsistente para cada uno de los electrones en turno, de acuerdo con el procedimiento de Hartree y Fock, como fue comentado anteriormente para el cálculo atómico. Cuando el cálculo converge, entonces la energía del sistema puede ser determinada. Si el procedimiento se repite variando la posición relativa de los núcleos (mantenida fija durante el cálculo de acuerdo con el esquema de Born y Oppenheimer), las distancias internucleares en el conjunto en que la energía es un mínimo, corresponde al equilibrio de la estructura molecular (Born-Oppenheimer). Alternativamente la determinación de las gradientes de energía respecto a las distancias y ángulos internucleares, conduce a la misma estructura. En este caso, la estructura calculada correspondiente al mínimo de energía es el tetraedro regular con una distancia cercana a $1,1 \times 10^{-10}$ m entre el núcleo del C y el H. Tal longitud computada entre el carbono y el hidrógeno es aproximadamente correcta, pero ciertamente no es precisa (de acuerdo con el criterio de la incertidumbre experimental). Los cálculos computacionales de acuerdo con la mecánica cuántica son al presente un método válido y útil para predecir energías no solo moleculares, sino también, en términos del procedimiento de Born y Oppenheimer, una manera de obtener otras propiedades moleculares dentro de las cuales son importantes los parámetros de la geometría molecular. En esos casos para los cuales los datos experimentales de alta calidad están disponibles, los últimos datos previamente mencionados son de mayor precisión que la predicción calculada. Por ejemplo, aún para la molécula diatómica de HCl, el mejor valor teórico [25] de la

separación internuclear en equilibrio, el cual es $1,277 \times 10^{-10}$ m, difiere del dato experimental ($1,27460388 \pm 0,00000108$) $\times 10^{-10}$ m derivado del análisis de datos espectrales [26]) en cerca de 2500 veces el error estándar experimental (incluyendo en éste el error de las constantes físicas fundamentales).

La conclusión importante acerca de tal cálculo *ab initio* del metano es que no importando lo que uno asuma, aparte de los cuatro orbitales 1s de los átomos de hidrógeno y el orbital 1s del carbono, ya sea cuatro orbitales tetraédricos sp^3 híbridos, o tres orbitales híbridos trigonales sp^2 más un orbital p , o dos híbridos digonales sp más dos orbitales p , o simplemente un orbital 2s y tres orbitales atómicos 2p (no hibridizados), precisamente el mismo valor de energía y los mismos valores de parámetros geométricos definen la estructura de equilibrio [27]. Esta conclusión es verdadera si uno usa un conjunto base pequeño y limitado a los orbitales atómicos que pertenecen a la descripción de los átomos constituyentes en su estado basal; esta conclusión es verdadera *a fortiori* en el límite de Hartree-Fock alcanzado en términos de un conjunto base aumentado lo suficiente para alcanzar una solución exacta de la ecuación de Hartree-Fock para el campo autoconsistente. Por lo tanto, la hibridización es al menos irrelevante; más aun, el uso de orbitales atómicos híbridos en un cálculo molecular aproximado (necesariamente) puede ser un detrimento como resultado del error debido a la desatención de ciertos términos [27]. Citando el *Coulson's Valence* [28a], "la hibridación no es un efecto físico sino simplemente una característica de una descripción teórica", ¡la hibridación está en la mente del observador! A pesar del hecho de que muchos autores de libros de texto de química general han escrito que el CH_4 tiene una estructura tetraédrica gracias a la hibridación sp^3 , no existe en el presente o nunca ha existido justificación teórica cuantitativa o experimental de tal argumento. De hecho, en un libro de físico química muy popular [29], se puede leer el argumento "estos cuatro orbitales moleculares pueden formar híbridos sp^3 dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro regular. Por consiguiente la estructura del metano... es un tetraedro regular". En una edición más reciente [29], la pregunta "por qué el CH_4 es tetraédrico?" evoca nuevamente una respuesta con referencia a orbitales e hibridación, aunque la relación causal es menos sucintamente establecida. Gillespie [30] referenció una cita de un libro de texto de química general en el cual el autor argumentó "la estructura del metano es tetraédrica gracias a la hibridación sp^3 " y unas cuantas páginas más adelante, él mismo estableció que la hibridación sp^3 se debía gracias a la estructura tetraédrica", ¡un argumento completamente circular!. Es acaso el argumento de Atkins [29] menos circular gracias a que es implícito? Citamos nuevamente el *Coulson's Valence* [28b]: "Sería erróneo decir que, por ejemplo, CH_4 es una molécula tetraédrica gracias a que el carbono tiene una hibridación sp^3 . El equilibrio en la geometría de una molécula depende de la energía y únicamente de la energía...". En una colección de artículos para marcar el aniversario de la publicación de Pauling [4], Cook [31] aceptó que "la hibridización no puede explicar la forma de las moléculas"; el también argumenta que "la hibridación no es arbitraria" pero es "algo que sucede". El atributo anterior es lógicamente significativo a la solución de la ecuación de Schrodinger dentro de una representación de coordenadas, dentro de la perspectiva del enlace de valencia (Obviamente en un contexto pueblerino). La misteriosa connotación temporal en la última descripción es un error evidente.

¿Cuándo entonces sabemos que el metano tiene una estructura tetraédrica? van't Hoff y Lebel infirieron esa forma tetraédrica en 1874 a partir de información química. La estructura deducida a partir de experimentos de difracción de electrones es completamente consistente con esa conclusión. Podemos realizar cálculos entonces del tipo llamado *ab initio* que también llegan al mismo resultado, sin importar la naturaleza del conjunto base de funciones de un electrón (orbitales) que es escogido como punto de partida, dentro de los límites sensibles descritos anteriormente. Dichos cálculos pueden incluso ser realizados desde un principio sin invocar a los

orbitales⁶ como punto de partida [32], aunque problemas severos hayan aparecido en la evaluación de las integrales, que hasta este momento han atrasado la obtención de un algoritmo para tal propósito [33]. Los orbitales, como lo enfatizamos continuamente, carecen de existencia física, estos son simplemente funciones matemáticas de un enfoque particular a la solución matemática, por medio de métodos analíticos o numéricos, de una ecuación diferencial en particular (Un ejemplo similar es la mecánica de ondas dentro de su representación de coordenadas). En otras palabras no existen tales cosas como orbitales, no son cosas tangibles u objetos materiales, como los químicos consideran generalmente al núcleo o los electrones. Nuevamente una frase del *Coulson's Valence* [28c], "...los orbitales no existen!... Estos son artefactos de una teoría en particular, basados en un modelo de partículas independientes..." por ejemplo, basados en electrones no repulsivos entre sí. Por esta razón, también nosotros nos abstenemos de interpretar los espectros fotoelectrónicos como involucrando la ionización de los electrones de orbitales moleculares particulares o aún asociarlos con ellos, sin importar la difusión de esta mentira [por ejemplo 5, 34].

La clasificación de los electrones como enlazantes, no enlazantes o antienlazantes es similarmente errónea ya que los electrones son fundamentalmente indistinguibles. Se han llevado a cabo análisis cuidadosos de densidades electrónicas en moléculas; el objetivo de ello fue determinar si los electrones eran o no 'localizables'. La idea esencial es que uno puede especificar dentro de una molécula una cierta región de espacio vacío, conocido como *loge* [35], en donde se puede encontrar solo un par de electrones con una alta probabilidad. Si tal *loge* fuera localizado en el medio de dos núcleos, entonces podría corresponder a un par de electrones enlazantes; si estuvieran cerca de un núcleo o situados a una distancia del tamaño de medio enlace, pero en dirección contraria al otro núcleo entonces podrían ser considerados como electrones de un par no enlazante, clasificados como electrones del tronco electrónico o par libre respectivamente. Aunque el criterio de localización produjo cierto tipo de regiones distintas de enlace y antienlace en BH [36] y BH₄ [37], CH₄, NH₃, H₂O y HF los electrones fueron encontrados como crecientemente deslocalizados [37]. Los detalles de la densidad electrónica resultaron [38] ser mucho más sensibles a la calidad del conjunto base que la energía total (y por lo tanto cualquier parámetro estructural deducido de los gradientes de energía); específicamente, un aumento en la calidad del conjunto base, producía un detrimento en la localización. Aunque la presencia, dentro de un sistema de un espectro fotoelectrónico, ya sea de una excitación vibracional extensiva o una gran diferencia entre las energías de ionización verticales (correspondientes a las bandas más intensas del sistema) o adiabáticas (al comienzo del sistema) han sido comúnmente supuestas que indican la ionización de un electrón enlazante (o antienlazante), aunque las energías de ionización grandes medidas por medio de rayos x para efectuar la fotoionización, tienen estructura vibracional acompañante [25]; tal suposición lleva innecesariamente a electrones del tronco electrónico enlazados (o posiblemente antienlazados). Más aún, ya que la formación de un catión molecular de una molécula neutra promueve la deslocalización de los electrones remanentes [40], uno puede dilucidar con mucho cuidado cualquier deducción a partir de un espectro fotoelectrónico que involucre la transición de una molécula neutra a un catión. Se concluye de esta manera que tanto la evidencia experimental como la computacional para electrones localizados dentro de una molécula es generalmente débil, en particular para el CH₄.

⁶ De hecho, por muchos años, los cálculos de 'orbitales moleculares' se han hecho formalmente sin el uso de funciones base a partir de orbitales atómicos, pero las funciones de un electrón del tipo gaussianas [39] que han sido usadas –por conveniencia en la evaluación de las integrales– han sido escogidas en conjuntos base para mimetizar los orbitales atómicos.

Una noción que ha perdurado acerca del enlace químico es que éste es caracterizado por la acumulación de carga electrónica en la región entre los núcleos. Mediciones muy precisas [41] de densidades electrónicas por medio de la cristalografía de rayos x indica que tal acumulación puede que no signifique la formación de un enlace en todos los casos. Si tal conclusión es requerida por los cálculos en los que 'enlaces curvos' entre los centros atómicos de carbono en FCCF [42] y C₆H₆ [43] y entre los centros atómicos de C y O en CO₂ [6,44] son favorecidos sobre la descripción convencional de enlaces s o p, aún queda por verse.

Aunque Pauling introdujo [43] la electronegatividad para dar significado al poder de un átomo para atraer electrones, podemos entonces razonablemente esperar que la diferencia, si no es muy pequeña, de electronegatividades de dos átomos pueda indicar confiablemente la polaridad eléctrica relativa a lo largo de un eje en una molécula diatómica con estos dos centros atómicos. Como la electronegatividad no es una cantidad que se puede medir directamente, como lo es la energía de ionización o la afinidad electrónica, varias definiciones [28] producen distintas escalas. Algunas escalas están basadas directamente en una combinación de propiedades medibles, pero la escala de Hinze et al. [45] depende de la hibridación –¡una cantidad imaginaria basada firmemente en otra! El acuerdo entre las diferentes series es generalmente bueno, excepto en aquellas para las cuales Pauli se basó en datos termodinámicos [46]. De las varias escalas de electronegatividades que existen [28], todas coinciden en que la diferencia de electronegatividades entre el C y el O es moderadamente grande, cerca de un tercio de la diferencia de electronegatividad de Li o F, con el O siendo más electronegativo que el C. Podemos por lo tanto no estar desencaminados si esperáramos que la polaridad del CO sea de la forma ⁺CO⁻, pero la evidencia experimental [47] para los estados electrónicos indican inequívocamente que es de la forma ⁻CO⁺; discrepancias similares existen para otras moléculas. La magnitud del momento dipolar del CO en su separación internuclear de equilibrio es relativamente pequeña y es cerca de -3×10^{-31} C m. La variación del momento dipolar con la distancia internuclear es de cierta manera complicada. A diferencia de los halogenuros de hidrógeno, para los cuales el momento dipolar eléctrico tiene un extremo absoluto cerca de la distancia de equilibrio R_e [48], el CO muestra dos extremos en su función [49], la cual se muestra en la figura 1. A distancias internucleares R más grandes que R_e la polaridad resulta de la forma ⁺CO⁻, mientras que para distancias R más pequeñas que R_e la polaridad es de la forma ⁻CO⁺, con el momento dipolar acercándose a cero hacia ambos límites, tanto del átomo unificado de (Si) como a los átomos separados (C y O). ¿Cómo puede un concepto ingenuo embebido en la escala de la electronegatividad, dirigirnos en general a la predicción confiable y cualitativa de tal comportamiento de naturaleza variable dentro de un estado electrónico en particular, o para estados electrónicos separados en una molécula dada?

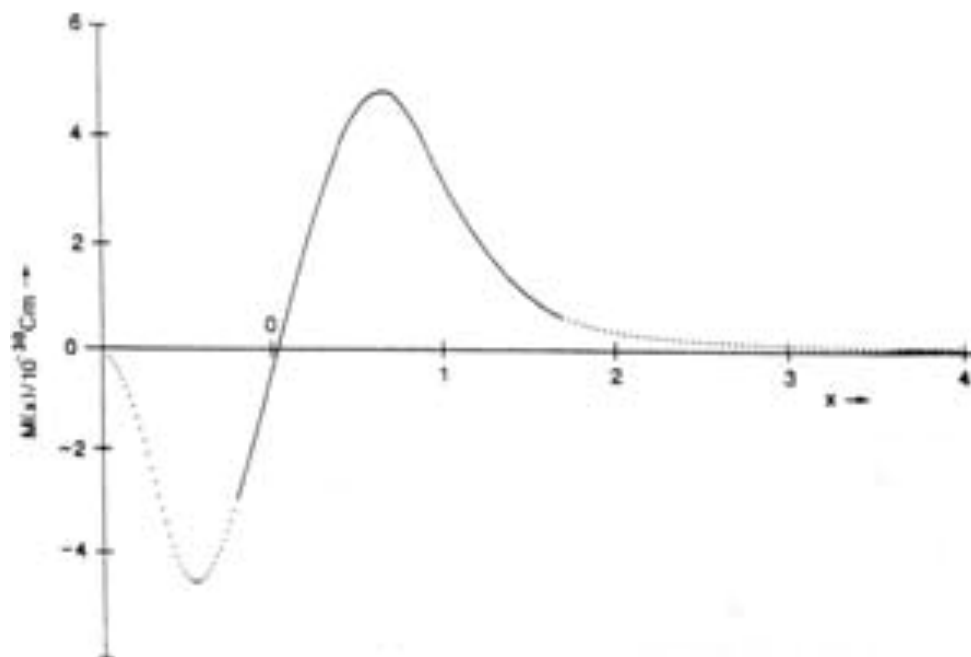


Figura 1. Función del momento dipolar eléctrico del CO en su estado electrónico basal: la curva representa la función definida a partir de los datos experimentales. Las curvas punteadas representan la teoría inferida de los límites $R = 0$ y $R \rightarrow \infty$; $x \equiv (R - R_e) / R_e$

Excluyendo a las moléculas electrónicamente excitadas de la consideración que se realiza [50], existen moléculas estables [51] en sus estados electrónicos basales que carecen de la rigidez dada por una estructura molecular característica, aparte de las moléculas menos estables (complejos) como lo son el H_2Ar , dentro del cual la fracción de H_2 parece rotar casi libremente. Ejemplos de moléculas estables son el NH_3 , clasificado de acuerdo con el esquema de Born-Oppenheimer como piramidales aunque (clásicamente) ésta pase a través de la conformación plana (promedio) cada vez que cambia entre pirámides opuestas a una frecuencia 10^9 veces por segundo, podemos encontrar el PF_5 y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que contienen nominalmente enlaces ecuatoriales y axiales distintos al centro atómico central, pero en las cuales estos enlaces se intercambian bastante rápido (pseudo rotación), XeF_6 que pareciera tener una estructura que se describe únicamente como un octaedro distorsionado, y el bullvaleno $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ que a 373 K muestra en espectros de resonancia magnética (tanto de ^1H como de ^{13}C) que los centros atómicos de H son estructuralmente equivalentes entre si y que los centros de C son también estructuralmente equivalentes. La última propiedad mencionada de la fórmula nominal con una estructura tricíclica basada en el cicloheptadieno es inesperada. Los cálculos mecánico cuánticos de estas estructuras y de las propiedades moleculares asociadas, de acuerdo con el tratamiento de Born-Oppenheimer, pueden producir resultados erróneos. Un intento [52] para sobrepasar las limitaciones de la aproximación de Bohr-Oppenheimer en el cálculo de la estructura del NH_3 usando 'orbitales' para los protones y electrones, llevó a obtener el resultado interesante (y físicamente significativo) de que la estructura era plana, pero con una gran amplitud de vibración de los protones perpendiculares al plano; el procedimiento computacional estaba aparentemente defectuoso, pero un cálculo detallado no parece haber sido realizado. Ciertamente estamos al tanto de las circunstancias en las cuales la aproximación de Bohr-Oppenheimer es mayormente válida, ya sea tanto para moléculas excitadas como para el estado electrónico basal de moléculas diatómicas, separadas por energías relativamente grandes de estados adyacentes; en estos, las correcciones adiabáticas o no adiabáticas de la energía potencial de Bohr-Oppenheimer pueden ser relativamente pequeñas [53].

En cambio, la aproximación es cuestionablemente válida para los estados electrónicamente excitados de moléculas poliatómicas no aisladas apropiadamente, para estructuras de transición que no son verdaderos estados propios del todo, para estados electrónicos basales cerca del límite de disociación (y necesariamente cerca de otros estados electrónicos), para estados teniendo tanto una alta simetría y degenerancia, como un resultado de un momento angular orbital neto (debido a varios efectos de Jahn-Teller) y para moléculas exóticas que contienen partículas de masa más pequeña que la del protón.

De acuerdo con una mecánica cuántica rigurosa, una molécula carece de extensión en el espacio o el tiempo; si una descripción de un experimento dado usa estados moleculares propios, entonces no se puede realizar una interpretación estructural [7, 50, 54, 55]. Cuando en el transcurso de una descripción de un cálculo mecánico cuántico completo las integrales son calculadas sobre las coordenadas de todas las partículas constituyentes (tanto electrones como núcleos), el resultado del cálculo es solo una energía. La existencia [7] de propiedades clásicas, tales como la estructura o forma molecular, contradice directamente al principio de superposición de la mecánica cuántica pionera. Siendo un concepto clásico, la estructura molecular resulta de este modo extraña para la mecánica cuántica pionera [7]. Buscar una explicación mecánico cuántica de la estructura molecular resulta lógicamente inconsistente. ¿Cuál concepto es más importante para el químico, la mecánica cuántica o el concepto de estructura molecular? Aunque la probabilidad de distribución de las posiciones nucleares –o incluso posiciones electrónicas– relativas a un conjunto de ejes fijos en la molécula deben ser determinados en términos de algún cálculo mecánico cuántico aproximado, debemos por tanto distinguir, tanto en el caso electrónico como en el nuclear, entre tal probabilidad de distribución y la estructura molecular de acuerdo con la idea clásica [50]. Ya que la estructura molecular es un concepto clásico, las estructuras de moléculas y cristales pueden ser determinadas por medios clásicos de modo experimental. En los experimentos de difracción electrónica de gases a densidades bajas, o de difracción de rayos x de cristales, o de difracción de neutrones de cristales (en ausencia de propiedades magnéticas anómalas) no se obtiene de ningún modo información acerca de los números cuánticos pertenecientes a los objetos difractores. De hecho, la densidad electrónica medida mediante rayos x y el campo del potencial eléctrico y detectada por electrones difractados, es característica de una distribución continua de materia con mínimos y máximos locales. La espectroscopia molecular, la cual es bien conocida como un método poderoso en la determinación de estructuras moleculares, ha sido considerada por muchos autores como 'química cuántica experimental', pero un análisis del contenido de tales discusiones revela que la naturaleza cuántica es una consecuencia de las leyes cuánticas especificadas anteriormente, más que cualquier teoría cuántica en particular. Para ser precisos, para moléculas estables, la información estructural (parámetros geométricos) a partir de un espectro molecular es deducida casi completamente de la estructura rotacional fina; la atribución asociada de momentos de inercia asociados a una molécula es sin embargo un concepto completamente clásico [54].

Las moléculas diatómicas, en las cuales la naturaleza de las deducciones estructurales es más clara, se pueden examinar brevemente. Se ha desarrollado una teoría analítica, comprensiva y cuantitativa, que toma en cuenta todos los efectos dentro de un estado electrónico en particular [56]. Tres enfoques separados de la derivación de expresiones algebraicas se han desarrollado en esta teoría: mecánica clásica [57] usando las series de Fourier, asumiendo por supuesto las leyes cuánticas de estados de energía discreta; mecánica cuasi clásica usando las integrales de la teoría cuántica de Bohr [58], extendida por Wilson y Sommerfeld, en el formalismo dado por Jeffries,

Brillouin, Kramers y Wentzel⁷; un enfoque mecánico cuántico formal específicamente a través de la teoría perturbacional de Rayleigh-Schrodinger [59], por supuesto asumiendo la separación de Born-Oppenheimer de los movimientos electrónicos y nucleares. La característica notable de estos métodos distintos es que cada uno de ellos produce resultados analíticos idénticos⁸ [51]. Por lo tanto, para proveer un tratamiento cuantitativo de las energías vibracionales y rotacionales de las cuales se deriva la información estructural que los químicos desean, la mecánica cuántica es superflua. Uno pudo casi anticipar este resultado, las meras nociones –de naturaleza completamente clásica– de los movimientos rotacionales y vibracionales, en las cuales las posiciones de los núcleos relativas al centro de masa molecular varían temporalmente, parecieran inconsistentes con las moléculas que existen en estados propios y que tienen propiedades independientes del tiempo. Un desarrollo del tratamiento analítico [60] de los efectos adiabáticos (que surgen gracias a que la energía potencial internuclear de una molécula diatómica depende no solo de la distancia entre los núcleos sino también de manera menor en los momentos relativos, y por lo tanto de su masa) y los efectos no adiabáticos (que los electrones fallan en seguir al núcleo perfectamente tanto en sus movimientos rotacionales como vibracionales) han permitido la determinación precisa de las separaciones intermoleculares en el equilibrio R_e completamente independiente de la masa del núcleo [26] dentro de los límites (pequeños) de las frecuencias de vibración y rotación; consistente con las reservas hechas anteriormente, tal distancia internuclear no pertenece a algún estado propio en particular, sino al mínimo hipotético inaccesible de la función de energía potencial. En contraste, ninguna teoría física cuantitativa de espectros electrónicos de moléculas diatómicas o poliatómicas ha sido desarrollada, aunque sean comúnmente puestos en práctica algunos métodos para calcular las propiedades requeridas.

Ya que la estructura molecular es un concepto clásico, se deben por tanto encontrar teorías clásicas para describirlo. Una tal teoría clásica, para la cual la referencia es comúnmente hecha de acuerdo a las iniciales de su nombre Repulsión entre Pares de Electrones en la Capa de Valencia (RPECV), debe su desarrollo a Sidgwick, Powell, Gillespe y Nyholm. Sin embargo, no solo sus predicciones están propensas a un error, tal como las muchas excepciones de los muchos tipos de grupos unidos al centro atómico central aparte del átomo de hidrógeno [61], pero también (y de manera más importante) sus premisas básicas de electrones localizados como más o menos equivalentes o como pares libres o enlazantes no está justificada; las razones han sido en general, discutidas anteriormente. Luego de una evaluación cuantitativa de los fundamentos de esta teoría, Roeggen [62] concluyó que “en el modelo de RPECV no puede ser considerado como un marco válido de discusión de las geometrías moleculares en equilibrio”. En lo que si se puede estar interesado como un intento de defensa [63] en contra de esta crítica (aunque la cita del artículo de Roeggen esté ausente) es que una propiedad de la distribución electrónica de carga fue usada para demostrar las correlaciones entre cargas en la 'capa de valencia' de un centro atómico de la molécula, pero la interacción entre los pares electrónicos y el tronco electrónico del átomo central no han sido tomadas en cuenta de manera adecuada. Como la distribución de la carga electrónica de una molécula es una función que varía constantemente, numerosos esquemas de su partición dentro de 'átomos', 'pares enlazantes', *loges*, etcétera, son llevados a cabo [64], pero hasta el

⁷ Por esta razón vale la pena incluir la vieja teoría cuántica de Bohr, Wilson y Sommerfeld en cursos de mecánica cuántica en química y física [58], pero no así en química general, en lo relativo al átomo de H o su espectro.

⁸ La coincidencia es exacta para el menos los primeros términos. Algunas diferencias en términos de un orden mayor se encuentran entre el método clásico y los otros dos y los últimos resultados concuerdan completamente con los demás en todos los órdenes. La formulación clásica no ha sido refinada lo suficiente para poder decidir si esas diferencias existen [57].

momento no se ha concebido completamente una propuesta válida. El hecho de encontrar una teoría clásica más aceptable de la estructura molecular permanece como un reto para la creatividad de los químicos.

IV. IMPLICACIONES PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

En los párrafos anteriores hemos discutido los principios fundamentales de la mecánica cuántica, las leyes cuánticas y las teorías cuánticas y la relación de los métodos mecánico cuánticos con las estructuras atómicas y moleculares. Estos conceptos tienen gran relevancia en las maneras en que todos los químicos piensan acerca de su disciplina, pero naturalmente las implicaciones de estos temas son más significantes en la enseñanza de la química. Se procederá a dilucidar algunas conclusiones acerca de la relevancia de la mecánica cuántica o los métodos mecánico cuánticos y sus propiedades o atributos en la enseñanza de la química. Para continuar, se debe distinguir entre moléculas y materiales para evitar una falacia de categorías. Las moléculas y sustancias pertenecen a categorías de distintos tipos lógicos, como lo hacen análogamente las moléculas y las funciones matemáticas como los orbitales; como Primas lo ha discutido [7], una falacia de categorías resulta cuando siendo ellas de diferentes órdenes lógicos son tratadas como equivalentes.

Una molécula se compone formalmente de electrones y un núcleo, no ciertamente de orbitales o tan siquiera átomos [19]. Las propiedades de densidad de carga calculadas a partir del acercamiento molecular-orbital han sido usadas [65] para definir el 'átomo'. Tal 'átomo' de hidrógeno en el HF tiene propiedades (tamaño, carga eléctrica, etcétera) significativamente diferentes de aquellas a las del 'átomo' de hidrógeno en LiH o incluso en uno de aquellos cuatro que componen el CH₄; cada uno está lejos de compartir las propiedades del átomo libre de hidrogeno que se encuentran ya bien documentadas. Sería claramente preferible utilizar un nombre diferente a 'átomo' para tales porciones de una molécula, para que no se distorsione el significado de un término claramente bien establecido.

En condiciones aisladas (dentro de una fase gaseosa a densidades bajas) pueden existir moléculas estables en estados cuánticos. Por definición, las moléculas libres no pueden existir en fases densas (gases relativamente densos, líquidos o sólidos), pero si las interacciones intermoleculares son relativamente pequeñas, entonces algunas propiedades como lo son las propiedades espectroscópicas de esas fases, podrían parecerse de algún modo a las medidas en conjuntos de moléculas en gases muy diluidos o calculadas por métodos así llamados *ab initio*. Cuando se hacen mediciones de ciertos tipos, como las mediciones espectroscópicas, en gases a densidades suficientemente bajas, entonces con una buena aproximación deberíamos tomar esas medidas como propiedades pertenecientes directamente a moléculas. Para mediciones de otro tipo o para condiciones menos diluidas, entonces las propiedades medidas son pertenecientes al medio, el cual es la totalidad de todos los núcleos y sus electrones, en vez de ser aquellas propiedades pertenecientes a moléculas individuales. Además, al obtener las mediciones espectroscópicas en función creciente de la densidad, las alteraciones de las propiedades parecieran ser continuas de hecho, en el rango desde la fase gaseosa diluida hasta la fase líquida. Este comportamiento no debe tomarse como que implique lógicamente que el material consiste simplemente de las moléculas, en las cuales se pueden realizar los cálculos. Con la posible excepción de los gases atmosféricos, casi toda la materia en la cual los químicos navegan sus veleros, pertenecen a la categoría de materiales más que a la de moléculas, y por lo tanto, no pertenecen a la rama que puede ser tratada con los métodos de la mecánica cuántica o la mecánica estadística. Así, como no existen átomos dentro de las moléculas [19], de cierta manera no existen moléculas dentro de los materiales densos. Existen casos extremos de materiales cristalinos como lo son el diamante o el

cloruro de sodio, para los cuales la fórmula nominal de C o NaCl denota la estequiometría; en estos casos, las alteraciones de la mayoría de las propiedades físicas o químicas desde cuando están en condiciones gaseosas diluidas hasta cuando están en la porción de fase líquida, no son graduales. Hay casos en los cuales mezclas amorfas, materiales poliméricos y disoluciones o suspensiones en disolventes polares, en los cuales el movimiento molecular es inaplicable. A pesar de que podamos desarrollar algún procedimiento aproximado (debido a las simplificaciones, aún más aproximado en principio que los métodos para moléculas pequeñas llamados *ab initio*), de manera que se puedan hacer cálculos en modelos de fases condensadas, se espera que cualquiera de las predicciones de efectos aplicables a la superficie, e incluso a porciones irregulares del interior sean intrínsecamente no confiables. En su obsesión con la molécula, muchos químicos, especialmente los químicos educadores, han perdido de vista la realidad química del mundo material en el que existimos.

¿Cuál es entonces el estatus del enlace químico en 2013? Nosotros sabemos cuál no es: no es un palillo entre dos bolas, como los químicos orgánicos del siglo diecinueve han podido imaginar. No es ciertamente un orbital; cómo es posible que una propiedad observable de un objeto físico sea un artefacto matemático, tal como la solución de cierta ecuación diferencial? Una ecuación en particular, la singularmente estropeada ecuación de Schrodinger, en realidad es deficiente de una previsión directa de los efectos del espín electrónico y otros efectos relativistas, que la hacen objetivamente nada atractiva. Incluso el mismo Schrodinger admitió “más que débilmente, [que él no podía] ver como...podía dar cuenta de trayectorias de partículas en una cámara de niebla, ni más generalmente, de lo concreto, la particularidad del mundo que experimentamos, comparado con la indefinición, la ondularidad, de la función de onda” [66]. Desde un punto de vista más químico, pero íntimamente relacionado con el mismo problema, es intelectualmente satisfactorio para el lector (ciertamente no así para el autor) de ser informado que [67] “la planaridad del N en di y trisililaminas ha sido relacionado con enlaces p ($p \rightarrow d$) del N al Si”, especialmente porque la evidencia primaria para tal enlace p ($p \rightarrow d$) es la misma planaridad ¿otro argumento circular? De la evidencia de los datos espectroscópicos fotoelectrónicos y de los resultados de los cálculos computacionales mecánico cuánticos, el enlace químico, al menos en el caso del metano, parece ni siquiera estar asociado con uno (o más) pares de electrones, de acuerdo con el modelo precuántico de Lewis y Langmuir. ¿Si nosotros supiéramos cuál no es la naturaleza del enlace químico, entonces podremos decir de qué naturaleza es? Por supuesto que se sabe en general que el enlace químico refleja fuerzas eléctricas originadas por las pequeñas partículas cargadas para las cuales sus coordenadas y momentos debieran estar sujetos a la ley de conmutación. El enlace químico existe de alguna manera en todas las moléculas diatómicas neutras desde He_2 ($^3\text{He}_2$ carece de estados vibracionales en su estado electrónico basal [68], sin embargo, $^4\text{He}_2$ parece tener precisamente un estado justo debajo del límite de disociación) [69] hasta las más fuertemente ligadas como el CO. ¿Importa realmente cuál es la naturaleza del enlace químico? Lo que es de gran importancia para los químicos no es el significado de las palabras iniciales, *La naturaleza del enlace químico*, el cual es el título de la publicación de Pauling [2], sino el final del título: *La estructura de las moléculas*, y también la estructura de la materia. Desde 1928, se han desarrollado poderosos métodos para determinar la estructura de las moléculas y la materia, por ejemplo, por difracción, microscopía o espectroscopía. En el mismo lapso de tiempo hemos desarrollado también poderosos algoritmos matemáticos para calcular aproximadamente dicha estructura, que al igual que los métodos experimentales, sufre de límites de precisión y aplicabilidad. Todos esos métodos nos permiten explorar las muchas y muy diversas propiedades químicas y reacciones, que hacen a la química tan fascinante como útil.

¿Por qué se dice que la molécula de CH_4 tiene una estructura tetraédrica? La razón debe ser la evidencia experimental que claramente converge en el resultado. Los cálculos, aplicables y bien precisos para tal sistema simple, también concluyen en dicha estructura, a condición que la experimentación directa o indirectamente proporciona la evidencia. En un profundo ensayo titulado *La invencible ignorancia de la ciencia* [70], Pippard discutió que incluso un átomo simple de helio no puede ser puramente predicho matemáticamente desde el punto de partida de dos protones, dos electrones y dos neutrones. ¿Por qué entonces se tolera el mito, expresado de acuerdo con Primas [7] como 'Podemos calcularlo todo', de que la ecuación de Schrodinger que lleva a los orbitales, al desorientado principio de *aufbau*, etcétera, es la base fundamental de la Química?

La reacción prototípica que ha sido empleada tradicionalmente para ilustrar la cinética química de primer orden es, paradójicamente, no una reacción química del todo, sino más bien el decaimiento radioactivo de un núcleo inestable. Este decaimiento ha sido probado experimentalmente [71] mediante vidas medias, teniendo un rango amplio desde 0,01 hasta 45. A través de este rango, no se encontró ninguna desviación del decaimiento exponencial caracterizado por Rutherford [72]. Tal comportamiento exponencial es formalmente incompatible con la mecánica cuántica [73]. ¿Qué son más importantes para los químicos, las teorías mecánico-cuánticas del universo, o las leyes de la cinética química, que dan cuenta del comportamiento real de sistemas reaccionando químicamente?

¿Por qué CH_4 tiene una estructura tetraédrica? Porque nuestro sistema solar contiene cerca de nueve planetas? Estas son preguntas teológicas y por lo tanto extra científicas. Durante la Edad Media en Europa, filósofos muy estudiados (teólogos) alegaban sobre cuántos ángeles pueden danzar en la cabeza de un alfiler. En una conferencia he podido oír químicos famosos disputando si cierto efecto en un compuesto conteniendo un metal de transición era posible debido a una "donación p" o debido más a una "retro donación a un orbital d". En 1723 Jonathan Swift describió un viaje solitario de Gulliver desde Lemuel hasta Balnibarbi en el cual observó investigaciones especulativas en diversos tópicos. En los últimos 90 años, innumerables químicos han atribuido fenómenos químicos y físicos de todo tipo a los [no existentes] orbitales. ¿Es acaso el progreso del pensamiento del hombre una ilusión?

La química no es solo una ciencia de moléculas sino también una ciencia de materiales. La química se conserva como la única ciencia básica constitutiva de una inmensa industria. La química debe su importancia en la comunidad moderna a sus materiales y no a sus moléculas. Todo el espacio dedicado a los orbitales, el principio de *aufbau*, la hibridación, resonancia, enlaces sigma y pi, electronegatividad, hiperconjugación, HOMO, LUMO, efectos inductivos y mesoméricos, y el equipaje en exceso que cargan los libros de texto de química general, orgánica, inorgánica e (incluso en un porcentaje mayor) físico química, y, la correspondiente proporción de la duración y carga curricular de las clases y tutorías, detraen un contenido más instructivo y preciso acerca de reacciones químicas, sustancias químicas y mezclas como materiales. La conspiración en la interpretación⁹ de la mecánica cuántica a la cual Condon [9b] se refirió, tiene su análogo actualmente en el encaprichamiento de muchos químicos académicos con los orbitales. Los autores de libros de texto claramente perpetran mitos como lo son que la estructura del metano es tetraédrica gracias a la hibridación de los orbitales sp^3 , y mentiras similares, no porque

⁹ Tal vez este ánimo fue resumido por Bergen Davis (1869-1958) ... quien comentó acerca de la mecánica cuántica en la primavera de 1928 diciendo: "Yo no pienso que ustedes jóvenes [físicos] entiendan esto mejor que yo, pero todos ustedes están juntos y todos dicen lo mismo". Esta ha sido la llamada conspiración en la interpretación de la mecánica cuántica [9b].

ellos entiendan la mecánica cuántica sino debido a la falta de este entendimiento. Los lectores de estos libros de texto, los cuales pueden ser profesores o estudiantes, heredan debidamente los mismos mitos porque ellos aparentemente constituyen el actual paradigma de la química. Así como el legendario emperador que describió su nuevo traje hecho de un material tan fino como para ser invisible, los autores y profesores quien ingenuamente repiten estas viejas mentiras, consiguen sólo exponer su ignorancia. Lo que he emprendido con este ensayo es presentar una razón de la alteración de nuestro pensamiento acerca de la enseñanza de la química lejos de los átomos y orbitales. En este intento, comparto preocupaciones similares a las de Bent [74, 75] y otros que han expresado su insatisfacción con el acercamiento tradicional, pero del mismo modo he intentado demostrar los fundamentos inciertos de este acercamiento. 'Química cuántica' o la teoría mecánico cuántica cuantitativa y matemática aplicada a estructuras moleculares y propiedades es innecesaria e irrelevante en el currículo del estudiante de pregrado. Las explicaciones cualitativas ('ondulaciones') o las estructuras moleculares y reacciones basadas en orbitales y cosas de esa índole, no son ciencia (y por tanto, son un sin sentido) y deben consecuentemente ser descartadas completamente. El esfuerzo de los químicos debe ser entonces dirigido a demostrar los miles de tipos de sustancias químicas y propiedades que hacen a la química (la ciencia de materiales y moléculas), la ciencia central de nuestro mundo actual.

Coda

¡Pobre Wilhelmy! El lector puede recordar que en 1850 Ludwig Ferdinand Wilhelmy condujo tal vez el primer experimento en cinética química cuantitativa [76]. Su experimento, el cual muchos químicos han repetido en el laboratorio de físico química de pregrado, consistió en la medición temporal de la variación del ángulo de rotación de la luz linealmente polarizada a través de una solución ligeramente ácida de sacarosa mientras se 'invertía' en glucosa y fructosa. Muchos escritores de libros de texto de físico química decretan que el estudio de mecánica cuántica precede el estudio de cinética química; es de suponer que la dinámica química, la evolución temporal de los estados cuánticos relacionados a procesos simples tanto atómicos como moleculares (aplicado a fases gaseosas a presiones diminutas), pueden formar la base del estudio para la alteración química de condiciones más comunes o macroscópicas. De este modo, siguiendo este régimen absurdo, Wilhelmy hubiera tenido que esperar setenta y cinco años para el descubrimiento de la mecánica cuántica pionera, antes de poder realizar este experimento. Pero desgraciadamente: ¡Pobre Wilhelmy!, la mecánica cuántica pionera no provee una explicación para la actividad óptica en términos de estados cuánticos estacionarios; la electrodinámica cuántica es necesaria [77], aunque sea omitida de los libros de texto. Así que, Wilhelmy todavía estaría esperando.

Durante las últimas décadas del siglo diecinueve, aquellos que creyeron en que los átomos eran las partículas fundamentales libraron una batalla intelectual con aquellos que consideraron a los átomos como simplemente modelos útiles para discusiones matemáticas en un mundo basado completamente en transformaciones de energía. En una conferencia en 1895, Boltzmann era el que lideraba la proposición del atomismo, mientras que Helm y Ostwald favorecían a la energía, basados en Mach. Aunque los argumentos matemáticos presentados en la conferencia parecían derrotar a los oponentes del atomismo, Ostwald en realidad capituló en 1909, mientras que Mach nunca lo hizo, a pesar de la evidencia de Perrin acerca del movimiento Browniano en las suspensiones coloidales. De acuerdo con una perspectiva externa de la materia, basada en Schrodinger, la realidad de la ecuación de onda, y la interconversión de luz y masa en procesos energéticos, parecieran ser consistentes, simplemente siendo energía. En este sentido, Mach y Ostwald perduran con su concepto de energía a pesar de las muchas observaciones exitosas de

distintos átomos y otras propiedades discretas de la materia. Cualquier función de onda tiene una forma matemática de la cual ésta se origina; tal hamiltoniano no es único o exclusivo de la mecánica de ondas pero es común a varios métodos dentro de la gran colección matemática conocida como la mecánica cuántica. Todos esos químicos que basan sus argumentos y explicaciones de los fenómenos químicos en los orbitales, son claramente inconscientes de su rechazo implícito del atomismo.

V. EPÍLOGO

La primera reacción publicada del presente ensayo fue el artículo titulado ¡¡*No Existe Tal Cosa como los Orbitales. Acto Dos!!* [78] que apareció en el *Journal of Chemical Education* luego de un intervalo de tan solo diez meses, tiempo que es mucho menor que el periodo típico de publicación de dicha revista. La no atención a la existencia de la mecánica de matrices, la cual fue casi completa en el artículo de Pauling [2], es aquí completa. Simons pareció ignorar el hecho de que los orbitales son un artefacto de un acercamiento en particular, la mecánica de ondas, aparte de posteriores confusiones acerca de los términos de enlaces de valencia y orbitales moleculares, que de hecho, los químicos inorgánicos han empleado *ad libitum* en “explicaciones” de estructura o reactividad. En contraste, una función de energía potencial –su curvatura para una molécula diatómica en dos dimensiones o su hipersuperficie para una molécula poliatómica en muchas dimensiones– es un constructo común para la gran mayoría (si no es que para todos), los procedimientos basados en la separación de movimientos electrónicos y nucleares de Born-Oppenheimer, aunque este sea redundante para el método puramente mecánico cuántico del enfoque del generador de coordenadas [79]. Este artículo [78] que fue citado en mi publicación [1] constituye esencialmente 'vino viejo en botellas viejas'; aunque mucho de su contenido es no recusable, simplemente no es inspirador, consistente con la poca profundidad de su escolaridad. Tal vez el autor haya sido motivado a reflujar sus ideas turbias por un periodo más grande para así poder destilar un producto más claro y limpio.

Edmiston proveyó ejemplos para el sustento de mi tesis de la no concordancia de las explicaciones cualitativas de fenómenos químicos [80]; si tal vez él hubiera tenido tiempo para examinar las monografías de Primas [7] o de Craig y Thirunamachandran [77], no hubiera poseído tanta confianza en la integridad del presente paradigma. La electrodinámica cuántica, la necesidad de la cual Hirschfelder, Wilson y Feynman reconocieron para tratar fenómenos químicos, provee en el presente la descripción más precisa de la interacción de la energía radiante y la materia, donde el acercamiento más convencional, que trata a las moléculas mecánico cuánticamente y a la radiación clásicamente, falla en explicar varios fenómenos [81]. La deducción de Edmiston que yo parezco favorecer, “el acercamiento de las matrices de Heisenberg” es erróneo; mi argumento es sencillamente que dado que el argumento existe, el cual al menos él reconoce y aprecia, no hay nada por tanto fundamental acerca de las funciones de onda y orbitales, aparte de que sean artefactos de un acercamiento alternativo. El comentario de Scott [82] pudo haber sido más pertinente algunas décadas atrás (contemporáneo al trabajo que él cita), antes de los avances computacionales y experimentales que afectaron profundamente no solo la conducta de la ciencia química sino también su enseñanza. No obstante hay cosas de mucho valor en las escrituras de Polanyi y otros autores que pueden beneficiar nuestra apreciación filosófica del estado de la ciencia química mediante el contexto histórico que se lleva en nuestras mentes. La preocupación de Scerri [83] y la de Nelson [84] que llevó a la 'prueba' del cálculo del orden relativo de orbitales $3d$ y $4s$ para ciertos átomos metálicos, está obviamente fuera de lugar; no solo es “estrictamente, en términos mecánico cuánticos, la configuración de un átomo de varios electrones”, sino que

también en la mecánica de matrices, los varios orbitales en el cual el orden es cuestionado, resultan redundantes y sin significado alguno. Aunque una matriz apropiada (en general de orden infinito) cumple con el mismo propósito dentro de un cálculo acorde con la mecánica de las matrices, como un orbital (de algún tipo – hidrogénicos, canónicas, de combinación lineal, etcétera) cumple con el mismo propósito en la mecánica de ondas. Una matriz claramente no es una función de onda; cada uno es un artefacto de un tratamiento de cálculo en particular, no una propiedad atómica fundamental, y no tiene significado independiente de ese tratamiento en particular.

Un corresponsal ha dicho que “prefiere un universo [en el cual] la ciencia trata de responder la gran pregunta ‘¿POR QUÉ?’”. Para muchos químicos la respuesta a la pregunta “¿por qué algunos fenómenos ocurren?” es “debido a los orbitales”, lo cual es lo mismo que decir “debido a la ecuación de Schrodinger”. De acuerdo con este acercamiento surge la pregunta “¿por qué la ecuación de Schrodinger?”, aunque lógica, es ignorada ya que cae claramente fuera del ámbito de competencia química. Si Schrodinger hubiera invertido sus fuerzas en sus otras ideas entonces la ecuación de Schrodinger nunca hubiera aparecido. ¿Hubieran sido la química y la física más pobres? Nosotros tendríamos aún la mecánica de matrices, que precedió el descubrimiento de la mecánica de ondas. Tomando en cuenta que en un principio ambos métodos de cálculo son enteramente equivalentes, los algoritmos para implementar los cálculos de las estructuras electrónicas deben ser presumiblemente desarrollados en términos de matrices, y en tal caso deben de ser fácilmente adaptables para una ejecución eficiente en equipos de cómputo actuales que contienen procesadores vectoriales. Uno puede imaginar el contenido de libros de texto de química general bajo estas circunstancias hipotéticas. El hecho de que una explicación alternativa [85] del enlace químico en términos de la entropía de los electrones sea útil o válida, espera aún ser probada.

Otro corresponsal señaló que el principio de equivalencia de masa y energía significa que la masa y la energía son meramente manifestaciones distintas de la misma propiedad de la materia. Si la masa molecular es necesariamente cuantizada debido a su energía total (bajo ciertas circunstancias) esta cuantización requiere otras consideraciones adicionales.

En un artículo titulado *Teoría Cuántica de la Estructura Molecular y sus Aplicaciones* [86], se puede encontrar la aseveración convencional: “es un postulado de la mecánica cuántica que todo lo que puede ser conocido de un sistema está contenido en la función de estado Y ”. Más adelante en esta misma exposición, la misma función de estado aparece como el operando de un operador laplaciano. El autor obviamente igualó la mecánica cuántica con la mecánica de ondas para la exclusión de la mecánica de matrices. Más fundamentalmente, uno puede cuestionar la primera aseveración. Gracias a que el postulado de la función de estado puede ser determinado sólo por la solución de un problema matemático involucrando un hamiltoniano (o el constructo equivalente), y gracias a que la función de estado luego de su cálculo puede reflejar sólo esos términos en ese mismo hamiltoniano que fue empleado para generar la función de estado, entonces puede parecer seguir lógicamente que el hamiltoniano es más fundamental que la función de estado. Además uno puede especificar un hamiltoniano (con solo una pequeña variación en su forma) para su aplicación en la mecánica de matrices, mecánica de ondas, para su uso en la ecuación de onda relativística de Dirac, etcétera, mientras que la aplicación de una función de estado particular (función de onda) está claramente restringida a un método de cálculo en particular.

Experimentos de dispersión de electrones energéticos por moléculas han sido tomados como pretexto para asombrosas reivindicaciones. En un artículo [87] titulado *Mapas de Funciones de Onda en Experimentos de Colisión*, la aproximación de partículas independientes es invocada para interpretar experimentos en los cuales la ionización de una molécula es afectada en términos de una colisión con un electrón incidente. Incluso dentro de un marco cuestionable de interpretación,

no existe una pretensión explícita para medir la fase de la función de onda, ya que solo el cuadrado de la dicha función de onda está involucrado. Más aún, estas funciones de onda difieren de las convencionalmente invocadas ya que estas pertenecen a la representación en términos del momento, no en términos de coordenadas. Por medio de un experimento similar, los autores [88] proclamaron haber logrado la imagen del orbital del par libre de electrones en NH_3 y otros compuestos. En este caso, los cálculos de orbitales moleculares fueron realizados con funciones de onda con una base mínima de STO-3G. De acuerdo con el resumen, “la densidad electrónica en cada uno de los orbitales moleculares mas externos de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ y NF_3 fue encontrado que mostraba un más alto grado de carácter s que el correspondiente orbital en NH_3 . Este comportamiento es claramente predicho mediante el cálculo de orbitales moleculares que indican una apreciable dislocación de la densidad electrónica lejos del nitrógeno en $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ y NF_3 . Los resultados observados para $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ son contrarios a las predicciones basadas en argumentos intuitivos comúnmente usados involucrando pares libres, geometría molecular y orbitales híbridos”. En un trabajo posterior estos autores declararon que ambos, la calidad de los resultados experimentales y de los cálculos computacionales fueron mejorados, pero la habilidad para realizar mediciones de orbitales asociados con electrones de un caso en particular (por ejemplo 'un par libre') no fue afectada. La increíble habilidad de estos experimentos en distinguir lo indistinguible y de medir lo inmedible nos trae a la mente ejemplos patológicos de la ciencia del pasado [89].

La espectroscopia electrónica, ya sea con fotones o electrones incidiendo sobre moléculas, no es única en estar dotada de mentiras relacionadas con orbitales. Para la espectroscopia rotacional, los orbitales han sido invocados en la discusión de la estructura determinada a partir de parámetros rotacionales y otros parámetros; como un hecho no reciente, “... para indicar el retro-enlace entre el cloro hacia los orbitales *d* del Si; nosotros concluimos que dicho retro-enlace es insignificante en el SiCl_4 ” [90]. Algunas décadas atrás en la interpretación de espectros vibracionales, la variación en la hibridación fue mencionada en ser el resultado de los electrones del núcleo siguiendo a los orbitales durante la deformación angular, pero durante la presente fase madura de interpretación de las mediciones de espectrometría infrarroja (y espectrometría Raman), esto se hace más generalmente en términos de funciones de energía potencial para datos de frecuencia y momentos dipolares (obsérvese la figura 1) para mediciones de intensidades. Aunque dichas funciones no son propiedades observables, son tratamientos clásicos comunes, cuasiclásicos y mecánico cuánticos (dentro de la separación del movimiento electrónico y nuclear de Born-Oppenheimer), y no son por lo tanto artefactos propios de un tratamiento en particular; en el acercamiento del generador de coordenadas [79], el cual es completamente mecánico cuántico, dichas funciones son redundantes. En contraste, la descripción común de espectros electrónicos (en la región visible o ultravioleta) está repleta de tales argumentos sin sentido; de hecho las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ de los químicos orgánicos son invocadas para distinguir absorciones relativamente débiles y continuas en el ultravioleta cercano de intensas y posibles difusas absorciones por parte de la estructura, en el ultravioleta lejano. El enunciado “Es un hecho experimental, reproducido por cálculos *ab initio* de alta calidad, que la energía de excitación de singulete $s-s^*$ sea mucho más baja en el enlace Si-Si que en el enlace C-C” [91] resta credibilidad, sin tomar en cuenta que fue publicado recientemente en una revista química de alta reputación y acompañado de un pretencioso diagrama representando “la disociación entre enlaces de dos orbitales sp^3 de carbono (izquierda) y de dos orbitales sp^3 de silicio (derecha) en sus estados S_0 , T_1 y S_1 ”; no pretendo aquí exponer la desilusión del engañado y sufrido autor, quien puede dudosamente encontrar alivio con una más rigurosa interpretación de las pistas en la discusión antes mencionada, si hubiera querido. Siguiendo la publicación de nuestra anterior versión,¹ tal vez los lectores hayan podido discernir el decaimiento en la frecuencia de publicación de artículos

con títulos tales como *Igualación de la electronegatividad y la deformación de orbitales atómicos* [92] o *Cuantización de los potenciales de los campos de ligando, orbitales d y las energías de los orbitales d* [93] que resultan en un entusiasmo de investigación mal dirigido. Para balancear un poco dichas discusiones sin sentido, podemos encontrar argumentos razonables de Woolley [50], Sutcliffe [94] y Amann [95]; el último artículo menciona en el prefacio una frase de Coulson: "He aquí una situación extraña. Lo tangible, lo real, lo solido, es explicado por lo intangible, lo irreal y lo puramente mental. De hecho eso es lo que los químicos hacen constantemente, mediante la mecánica de ondas o de algún otro modo". ¿Es tal explicación una actividad productiva tanto para el químico como para el educador químico?

Se concluye con la discusión del artículo [96] de Pauling, pero en este caso escrito en su tercera edad. Obviamente sin consultar el artículo de fácil acceso [97] mencionado en la monografía de Primas⁷ y que ya se citó, Pauling mencionó el argumento "que es posible derivar la ley de radiación de Planck ... sin las suposiciones cuánticas..." como "claramente falso". Pauling no percibió una necesidad de una revisión de su libro [3] luego de su tercera edición; se criticó que la teoría del orbital molecular fuese ignorada, y como esto aparece ampliamente en otros lugares [98, por ejemplo], no es necesario mencionarlo. Si Pauling pudiera haberme iluminado cómo calcular las rotaciones específicas (ópticas) de HCFCIBr, o alanina en su forma L, puramente por medio de la teoría del enlace de valencia, yo le hubiera estado muy agradecido. Pauling me concede el honor de estar de acuerdo [96] con que la teoría de orbitales moleculares debería ser omitida de los cursos iniciales de química; de acuerdo con mi experiencia, las teorías de enlace de valencia o las teorías de resonancia enajenan más al estudiante en tanto más capaz sea, quien de hecho resiente el que se le asigne entender lo inentendible. Kasha comentó los defectos del uso de los enlaces de valencia en los cálculos numéricos de moléculas poliatómicas [99], aunque, el uso de este método para moléculas conteniendo menos de 10 electrones puede resultar útil [100]. Entre la naturaleza cuantitativa de la teoría del enlace de valencia, como era practicada por McWeeny [100] por ejemplo, y la naturaleza cualitativa de la resonancia y la electronegatividad como era predicada por Pauling, hay solo una línea tenue. "Pauling siempre fue cuidadoso en distinguir fuertemente entre la naturaleza formal del enlace de valencia y su propia teoría de la estructura de resonancia, extraída de ahí mismo cualitativa e intuitivamente" [99]. Todas estas ideas crearon sus raíces en la comunidad química luego de 1930 cuando "Pauling fue el más llamativo, gallardo y dramático gran químico teórico en el mundo de la química. ... Pelo largo rubio y ondulado, ojos azules brillantes, brazos ondulantes en sus demostraciones ... Pauling fue un químico que hipnotizó a más de una generación de químicos" [99] quienes fueron infectados demasiado fuertemente para que sus débiles anticuerpos matemáticos pudieran resistir. Mulliken describió a Pauling como "un vendedor y exhibicionista magnifico" [98]; desde la antigüedad dichos rasgos fueron asociados con la promoción de bienes de valor cuestionable. Pauling abrió la caja de Pandora de la cual brincaron los monstruos conocidos como resonancia, hibridación, electronegatividad, etc., impulsados por sus labios y su lápiz, envolviendo en su aparición de una forma virulenta la 'química cuántica' cuantitativa de fuentes confusas, para contaminar la mente de los estudiantes de química durante los pasados 75 años. Pauling realizó muchas contribuciones positivas al desarrollo de la química estructural; tengamos la esperanza que aspectos de su trabajo menos dignos de perdurar en el tiempo, se desvanescan rápidamente de la vista para que no afecten sus logros admirables.

VI. REFERENCIAS

- 1 Ogilvie, J. F.; *J. Chem. Educ.*, **1990**, 67,280-289
- 2 Pauling, L. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 1367-1400
- 3 Pauling, L. C.; *The Nature of the Chemical Bond*, third edition, Cornell University Press: Ithaca, USA, **1960**
- 4 Pauling, L. C.; *P. Natl. Acad. Sci. USA.*, **1928**, 14,359-362
- 5 MacQuarrie, D. A.; *Quantum Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, UK, **1983**, p. 360
- 6 Duff, D. G.; *Chem. Brit.*, **1987**, 23, 350-354
- 7 Primas, H.; *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, second edition, Springer-Verlag: Berlin, Germany, **1983**
- 8 Dirac, P. A. M.; *P. Roy. Soc. Lond.*, **1931**, A133, 60-77
- 9 Condon, E. U. and Odabasi, H.; *Atomic Structure*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1980**, (a) p. 64; (b) p. 68.
- 10 Heisenberg, W.; *Z. Phys.*, **1925**, 33, 879-893
- 11 Dirac, P. A. M.; *P. Roy. Soc. Lond.*, **1925**, A109, 642-653
- 12 Landau, L. D. and Lifshitz, E. M.; *Quantum Mechanics*, third edition, Pergamon: London, UK, **1977**
- 13 Bloch, F.; *Phys. Today*, **1976**, 29 (12), 23-27
- 14 Dirac, P. A. M.; *Principles of Quantum Mechanics*, fourth edition, Oxford University Press: Oxford, UK, **1958**, (a) p. 94; (b) p. 126; (c) p. 136
- 15 Chang, C., Pelissier, M., Durand, P.; *Phys. Scripta*, **1986**, 34, 394-404
- 16 Jordan, T. F.; *Quantum Mechanics in Simple Matrix Form*, Wiley: New York, USA, **1986**
- 17 Born, M., Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.-Leipzig*, **1927**, 84, 457-484
- 18 Mulliken, R. S.; *Science*, **1967**, 157, 13-24
- 19 Adams, W. H., Clayton, M. M.; *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, **1986**, S19, 333-348
- 20 Millikan, R. C.; *J. Chem. Educ.*, **1982**, 59, 757
- 21 Goldman, S. P., Dalgarno, A.; *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 408-411
- 22 Pauling, L. C.; *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 3346
- 23 Potts, A. W., Price, W. C.; *P. Roy. Soc. Lond.*, **1973**, A326, 165-179
- 24 Gelius, U, Svensson, S., Siegbahn, H., Basilier, E.; *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 28, 1-7
- 25 Wright, J. S., Buenker, R. J.; *J. Chem. Phys.*, **1974**, 83, 4059-4068
- 26 Ogilvie, J. F.; *J. Phys.*, **1994**, B27, 47-61
- 27 Murrell, J. N., Kettle, S. F. A., Tedder, J. M.; *The Chemical Bond*, Wiley: New York, USA, **1974**
- 28 McWeeny, R.; *Coulson's Valence*, Oxford University Press: Oxford, UK, **1979**, (a) p. 150; (b) p. 213; (c) p. 144
- 29 Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, third edition, Oxford University Press: Oxford, UK, **1986**
- 30 Gillespie, R. J.; *Chem. Can.*, **1974**, 28 (11), 23-28
- 31 Cook, D. B.; *J. Mol. Struct.*, **1988**, 169, 79-93
- 32 Yang, W.; *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 59, 1569-1572
- 33 Yang, W.; *Adv. Quantum Chem.*, **1990**, 21, 293-302
- 34 Eland, J. H. D.; *Photoelectron Spectroscopy*, second edition, Butterworths: London, UK, **1984**
- 35 Daudel, R.; *J. Mol. Struct.*, **1992**, 261, 113-114
- 36 Daudel, R., Stephens, M. E., Burke, L. A., Leroy, G. E.; *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, 52, 426- 430
- 37 Bader, R. W. F., Stephens, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97,7391- 7399
- 38 Mezey, P. G., Daudel, R., Czismadia, I. G.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1979**, 16, 1009-1019

- 39 Boys, S. F.; *P. Roy. Soc. Lond.*, **1950**, A200, 542-554
- 40 Daudel, R.; *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Reidel: Dordrecht, Holland, editors Chalvet, O., Daudel, R., Diner, S.; **1976**, 2, 3-14
- 41 Dunitz, J. D.; Seiler, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7056-7058
- 42 Messmer, R. P., Schultz, P. A.; *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2653-2656
- 43 Schultz, P. A., Messmer, R. P.; *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 2416-2419
- 44 Messmer, R. P., Schultz, P. A., Tatar, R. C., Freund, H. J.; *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 126, 176-180
- 45 Hinze, J., Whitehead, M. A., Jaffe, H. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 148-157
- 46 Sacher, E., Currie, J. F.; *J. Electron Spectrosc.*, **1988**, 46, 173-177
- 47 Townes, C. H., Dousmanis, G. C., White, R. L., Schwarz, R. F.; *Discuss. Faraday Soc.*, **1954**, 19, 56-64
- 48 Ogilvie, J. F., Rodwell, W. R., Tipping, R. H.; *J. Chem. Phys.*, **1980**, 73, 5221-5229
- 49 Kirschner, S. M., Le Roy, R. J., Tipping, R. H., Ogilvie, J. F.; *J. Mol. Spectrosc.*, **1977**, 65, 306-312
- 50 Woolley, R. G.; *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 200-205 and references therein
- 51 Ogilvie, J. F.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1986**, 5, 197-201
- 52 Thomas, J. L.; *Phys. Rev.*, **1969**, 185, 90-94
- 53 Ogilvie, J. F.; *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 140, 506-511
- 54 Woolley, R. G.; *Adv. Phys.*, **1976**, 25, 27-52
- 55 Woolley, R. G.; *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 1082-1084
- 56 Ogilvie, J. F.; *J. Mol. Spectrosc.*, **1988**, 128, 216-220
- 57 Tipping, R. H., Ogilvie, J. F.; *Chinese J. Phys.*, **1990**, 28, 237-251
- 58 Miller, W. H.; *Science*, **1986**, 233, 171-177
- 59 Fernandez, F. M.; Ogilvie, J. F.; *Phys. Rev.*, **1990**, A42, 4001-4007
- 60 Fernandez, F. M.; Ogilvie, J. F.; *Chinese J. Phys.*, **1992**, 30, 177-193, 499
- 61 Myers, R. T.; *Monatsh. Chem.*, **1992**, 123, 363-368
- 62 Roeggen, I.; *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 969-975
- 63 Bader, R. F.W., Gillespie, R. J., MacDougall, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7329-7336
- 64 Roeggen, I.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, 40, 149-177
- 65 Bader, R. F.W., Nguyen-Dang, T. T.; *Adv. Quantum Chem.*, **1981**, 14, 63-124
- 66 Bell, J. S.; *Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1987**
- 67 Ebsworth, E. A. V.; *Accounts Chem. Res.*, **1987**, 20, 295-301
- 68 Ogilvie, J. F., Wang, F. Y. H.; *J. Chinese Chem. Soc.*, **1991**, 38, 425-427
- 69 Luo, F., McBane, G. C., Kim, G., Giese, C. F., Gentry, W. R.; *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 3564-3567
- 70 Pippard, A. B.; *Contemp. Phys.*, **1988**, 128, 216-220
- 71 Norman, E. B., Gazes, S. B., Crane, S. G., Bennett, D. A.; *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 60, 2246-2249.
- 72 Rutherford, E.; *Sitzungsberichte Akademie Wissenschaften Wien*, **1911**, abteilung 2A, 120, 300
- 73 Greenland, P. T.; *Nature*, **1988**, 335, 298
- 74 Bent, H. A.; *J. Chem. Educ.*, **1984**, 61, 421-423
- 75 Bent, H. A.; *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, 878-879
- 76 Laidler, K. J.; *Chemical Kinetics*, third edition, Harper and Row: New York, USA, **1987**
- 77 Craig, D. P., Thirunamachandran, T.; *Molecular Quantum Electrodynamics-- an Introduction to Radiation-Molecule Interactions*, Academic: London, UK, **1984**
- 78 Simons, J.; *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 131-132

- 79 Lathouwers, L., van Leuven, P.; *Adv. Chem. Phys.*, **1982**, 49, 115-189
 80 Edmiston, C.; *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 600
 81 Andrews, D. L., Craig, D. P., Thirunamachandran, T.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1989**, 8, 339-383
 82 Scott, J. M. W.; *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 600-602
 83 Scerri, E. R.; *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 602
 84 Nelson, P. G.; *Educ. Chem.*, **1992**, 29, 84-85
 85 Gankin, V. V., Gankin, Y. V.; *The New Theory of Chemical Bonding and Chemical Kinetics*, ASTA: St. Petersburg, Russia, **1991**
 86 Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 893-928
 87 McCarthy, J. E., Weigold, E.; *Rep. Prog. Phys.*, **1988**, 51, 299-392
 88 Bawagan, A. O., Brion, C. E.; *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 573-577
 89 Rousseau, D. L.; *Am. Sci.*, **1992**, 80, 54-63
 90 Davis, R. W., Gerry, M. C. L.; *J. Mol. Spectrosc.*, **1977**, 65, 455-473
 91 Michl, J.; *Accounts Chem. Res.*, **1990**, 27, 127-128
 92 Magnusson, E.; *Aust. J. Chem.*, **1988**, 41, 827-837
 93 Perurnareddi, J. R.; *Polyhedron*, **1988**, 7, 1705-1718
 94 Sutcliffe, B. T.; *J. Mol. Struct.*, **1992**, 259, 29-58
 95 Amann, A.; *S. Afr. J. Chem.*, **1992**, 45, 29-38
 96 Pauling, L. C.; *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 519-521
 97 Boyer, T. H.; *Phys. Rev.*, **1969**, 186, 1304-1318
 98 Rigden, J. S.; *Phys. Today*, **1990**, 43 (5), 81-82
 99 Kasha, M.; *Pure App. Chem.*, **1990**, 62, 1615-1630
 100 McWeeny, R.; *Pure App. Chem.*, **1989**, 61, 2087-2101
 101 Asbrink, L.; *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, 7, 549-552
 102 Simons, J.; *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 522-528

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a todas las personas que han provisto comentarios y críticas durante el periodo de sus enseñanzas y artículos en el presente tema, en particular a Daniel Hércules por su excelente traducción y al Profesor Rigoberto Blanco por sus comentarios al documento.

APÉNDICE

Ya se ha notado que una molécula libre pero estable (i.e. en un gas diluido) puede existir en estados de energía discreta, consistiendo principalmente de contribuciones translacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicas. Podemos también suponer que para una molécula neutra existe una colección de estados electrónicos. Algunos estados excitados de esta molécula neutra, que tienen energías superiores que el mínimo de energía de ionización, corresponden a estados del catión molecular¹⁰.

¹⁰ Muchos experimentos, como por ejemplo la espectroscopia por infrarrojo o microondas, son hechos directamente en moléculas catiónicas como CO⁺, OH⁺ y HCO⁺, permitiéndole a uno caracterizar estas especies y determinar con precisión los parámetros que definen su estructura geométrica. De hecho los iones HCO⁺, H₃O⁺ y OH⁺, junto con otros existen en una cantidad significativa en llamas de hidrocarburos, incluso en la llama de un mechero Bunsen.

En experimentos de espectroscopia fotoelectrónica, las transiciones ocurren entre un estado electrónico de la molécula neutral, comúnmente el estado electrónico basal, y varios estados electrónicos del catión molecular. La ionización ocurre como consecuencia de la absorción de un fotón de energía superior a la energía de ionización de la molécula. Para aplicar la ley de la conservación de energía, se cuenta con la energía fotónica como la suma de varios términos: la energía del efecto de la ionización molecular, la energía cinética del electrón (la cual es medida directamente), la energía cinética relativa del catión (prácticamente nula, como el resultado de la conservación del momento lineal luego de que el catión y el electrón son formados del fotón y el precursor neutro del catión) y la energía vibracional y electrónica del catión, relativa al estado basal (rotacional, vibracional y electrónico) de la molécula neutral, y la energía rotacional del catión que es comúnmente insignificante. Hasta el momento este modelo es general y no tiende a la comprensión de la estructura electrónica de la molécula neutra.

Para proseguir, se puede considerar que, aunque todos los electrones son equivalentes e indistinguibles, existen bandas de energía que tienen valores negativos (con respecto al catión molecular de valor entero de energía mínima infinitamente separado del electrón, ambos en estado de reposo). Dichas bandas de energía están bien establecidas en la interpretación de fases cristalinas de conducción o semi-conducción, pero para una molécula libre una banda consiste en energías contenidas en un rango muy estrecho. Entonces, el espectro fotoelectrónico puede indicar el número de esas bandas de energía mediante el número de distintos procesos (transiciones separadas o sistemas) que llevan a una sola molécula ionizada. En el caso del H_2 , uno observa un solo sistema, que consiste en una progresión de estados sucesivos de excitación vibracional del catión H_2^+ (y en este caso mostrando [101] excitación rotacional notoria), denotando así la existencia de un solo estado electrónico significativamente estable del H_2^+ ; la energía de ionización adiabática, correspondiendo a la transición de $v'' = 0$ en H_2 a $v' = 0$ en H_2^+ , es levemente mayor que la energía de ionización del átomo de H. En este caso, asociamos ambos electrones de la molécula de H_2 con la misma energía de banda. Para moléculas conteniendo más de dos electrones, la asociación de bandas de energía a electrones particulares sería una mentira tan grande como asociar electrones con orbitales particulares (funciones matemáticas). En vez de eso, uno puede simplemente usar el número de distintas transiciones como una medida grosera del número de bandas de energía. Se puede comparar la energía de una banda dada de una molécula con las correspondientes energías de ionización de los átomos constituyentes por separado; variaciones apreciables de estas energías sobre la formación molecular indican una alteración significativa de la distribución de los electrones en la región del núcleo correspondiente. Por estos medios, podemos interpretar aquellos espectros fotoelectrónicos que son razonablemente libres de bandas de energía que se solapan y de otras complicaciones relacionadas con procesos secundarios posteriores a la fotoionización. Un acercamiento alternativo a la interpretación de espectros fotoelectrónicos es considerar la distribución de la intensidad en el espectro como formalmente el reflejo de la densidad de estados electrónicos en el catión e indirectamente en la molécula; este acercamiento es tal vez más útil para moléculas relativamente grandes o para muestras de fases condensadas.

En una explicación [102] de espectros fotoelectrónicos que mantiene la infección común con los orbitales, Simons ha demostrado la aplicación de la simetría: propiedades equivalentes de una molécula, como lo son los cuatro enlaces (uno entre el carbón y cada uno de los cuatro átomos de H en el CH_4) no son independientes el uno del otro. Yo ignoré estas propiedades simétricas y su importancia en el análisis de espectros moleculares, en razón de la presión de la brevedad. Aunque los métodos de la teoría de grupos, de la cual la simetría molecular es una aplicación particular, son poderosos de una manera cualitativa, para predicciones cuantitativas de diferencias de energía entre características espectrales observables que surgen de propiedades nominales equivalentes, la

simple simetría es inadecuada. En ningún término (absoluto o fraccional), la diferencia entre las dos primeras energías de ionización medidas del espectro fotoelectrónico del CH_4 exceden en mucho del segundo o tercer sistema en los espectros fotoelectrónicos del H_2O . La deducción cuantitativa de distintas distancias promedio de electrones del núcleo de C en CH_4 , discutido en el texto arriba, es basada mucho más en la gran magnitud del llamado 'splitting' más que meramente en que existiera el 'splitting'. El principal objetivo de la generación de mi parte de una explicación de estos fenómenos observables, llamado espectro fotoelectrónico, fue para evitar el uso de artefactos matemáticos (orbitales para este propósito); aparte de su uso de argumentos invertidos y circulares, y la mentira categórica, Simons ocultó sin titubeo estas arenas movedizas en las cuales no me atreví a pisar. Para los orbitales que son usados en la química cuántica computacional de un espectro podría ser inobjetable que la naturaleza de los resultados no fuera erróneamente atribuido al entendimiento de la significancia física de los detalles del conjunto base: la mecánica de matrices o incluso la densidad de electrones en la mecánica de ondas pueden ser en principio usadas alternativamente para llevar a cabo los cálculos sin estos artefactos particulares.