

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés) es un modelo molecular y de sistemas electrónicos condensados (por ejemplo cristales) en el cual los principales objetos de la estructura molecular (átomos y enlaces) son expresiones de la distribución de densidad electrónica (que es un observable).

Una distribución de densidad electrónica de una molécula es una probabilidad de distribución que describe de forma promediada el modo en el que la carga electrónica se distribuye a través del espacio real, dentro del campo atractivo ejercido por los núcleos.

La QTAIM fue desarrollada inicialmente por el Prof. Richard Bader y su grupo de investigación en la Universidad de McMaster (Ontario, Canadá). Comenzó con análisis de la densidad electrónica calculada de moléculas simples en los años 60 y culminó con los análisis de densidades electrónicas obtenidas tanto teóricamente como por mediciones experimentales.



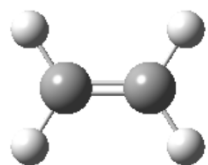
Richard F. W. Bader
(1931 –2012)

El desarrollo de la QTAIM fue impulsado por la idea de que, como los conceptos de átomos y enlaces are útiles en interpretar, clasificar, predecir y comunicar en Química, estos conceptos deberían tener bases físicas bien definidas.

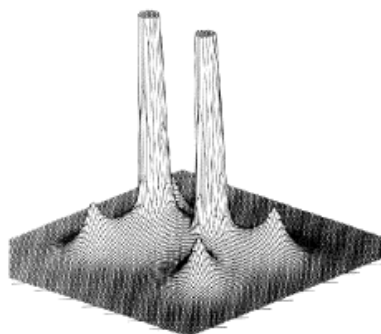
¿Qué es un átomo en una molécula?

La materia está compuesta por átomos, y esto es consecuencia de la manera en que los electrones se distribuyen en el espacio del campo atractivo ejercido por los núcleos. Los núcleos actúan como atractores puntuales inmersos en una nube de carga negativa, la densidad electrónica $\rho(r)$.

La densidad electrónica describe cómo está distribuida la carga electrónica en el espacio real y es una propiedad medible que determina la apariencia y forma de la materia.

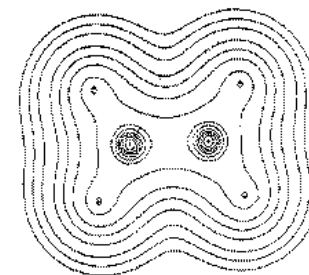


Eteno, C_2H_4



Distribución espacial de la densidad electrónica (3D) en el plano de la molécula.

Máximo en las posiciones de los núcleos y cae rápidamente al alejarse de estos (propiedad topológica dominante)



Proyección de la distribución espacial de la densidad electrónica en el plano de la molécula (mapa de contorno, 2D).

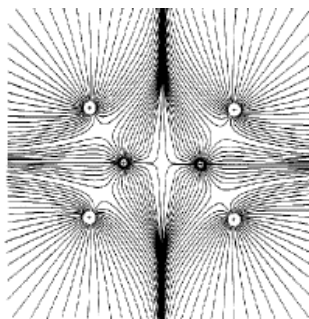
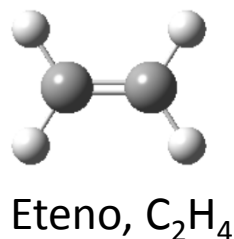
¿Qué es un átomo en una molécula?

Los análisis de densidad electrónica se pueden hacer también usando el campo obtenido al seguir las trayectorias de los vectores del gradiente de la densidad.

Empezando en cualquier punto del espacio, el vector de la densidad apunta en la dirección del máximo incremento de la densidad. Dando un paso infinitesimal en esta dirección y recalculando el gradiente en este nuevo punto se obtiene una nueva dirección. Repitiendo este proceso se obtiene la trayectoria de $\nabla\rho(r)$.

Como la densidad tiene un máximo sobre cada núcleo, en las posiciones nucleares terminan conjuntos de trayectorias. Los núcleos son *atractores* del campo de vectores de gradiente de la densidad. Esto hace que el espacio molecular quede dividido en cuencas, siendo cada cuenca la región del espacio que atraviesan las trayectorias que terminan en un núcleo (atractor) específico.

Entonces se define a un átomo en una molécula como la unión de un atractor y su cuenca.



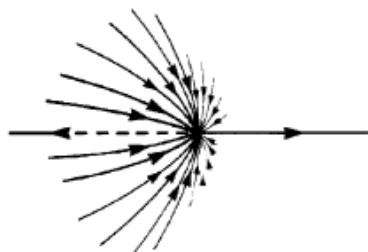
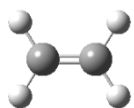
Trayectorias que terminan en los núcleos.

¿Qué es un enlace en una molécula?

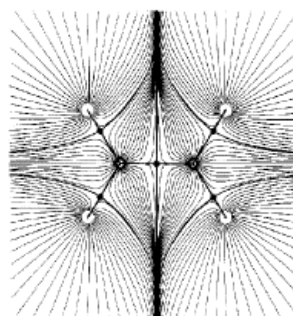
Definamos primeramente qué es un punto crítico. Este se refiere a un extremo en $\rho(r)$, o sea un punto donde $\nabla\rho(r) = 0$. Cada punto crítico tiene también asociado un conjunto de trayectorias que comienzan a distancia infinita y terminan en este punto.

Estos puntos definen una *superficie interatómica* que separa las cuencas de átomos vecinos (*puntos críticos de enlace, BCP*). Existe un par único de trayectorias que se originan en cada uno de estos puntos críticos y terminan en cada núcleo vecino. Este par de trayectorias define una línea a través del espacio a lo largo de la cual la densidad electrónica es un máximo. A esta línea se le conoce como camino de enlace (bond path). Se espera que el conjunto de los caminos de enlace (molecular graph), para una molécula dada, se corresponda a la red de enlaces químicos que suelen asignarse con base a consideraciones químicas.

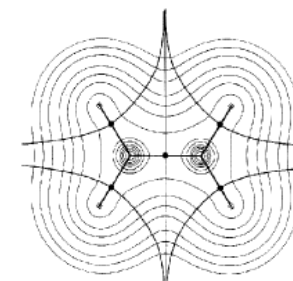
Un enlace en una molécula se define entonces como la línea que une a dos átomos, a lo largo de la cual la densidad presenta su máxima densidad.



Representación 3D del conjunto de trayectorias de $\nabla\rho(r)$ que terminan en un BCP.



Trayectorias que terminan en los núcleos y trayectorias que terminan en los BCP.



Mapa de contorno incluyendo a la vez la distribución de la $\rho(r)$ y los caminos de enlace.

Clasificación de Puntos Críticos

Como ya se definió anteriormente un punto crítico (CP) es aquel donde $\nabla\rho(r) = 0$, o lo que es lo mismo donde $\rho(r)$ es un máximo o un mínimo.

Por otra parte, la curvatura, o segunda derivada de $\rho(r)$, tiene valores negativos en los máximos y positivos en los mínimos.

El rango de un CP (ω) es el número de curvaturas diferentes a cero, y la firma (σ) es la suma de sus signos algebraicos. Este dúo de valores (ω, σ) caracteriza a los CPs y es la base de su clasificación:

(3,-3) Punto crítico nuclear (NCP: nuclear critical point). Todas las curvaturas de la $\rho(r)$ son negativas, o sea $\rho(r)$ es un máximo en ese punto (r).

(3,-1) Punto crítico de enlace (BCP: bond critical point). Es un punto de silla donde 2 curvaturas son negativas, o sea $\rho(r)$ es un máximo en el plano definido por las dos coordenadas asociadas. La tercera curvatura es negativa, i.e., $\rho(r)$ es un mínimo a lo largo del eje perpendicular a dicho plano.

(3,+1) Punto crítico de anillo (RCP: ringcritical point). Es un punto de silla donde 2 curvaturas son positivas, o sea $\rho(r)$ es un mínimo en el plano definido por las dos coordenadas asociadas. La tercera curvatura es positiva, i.e., $\rho(r)$ es un máximo a lo largo del eje perpendicular a dicho plano.

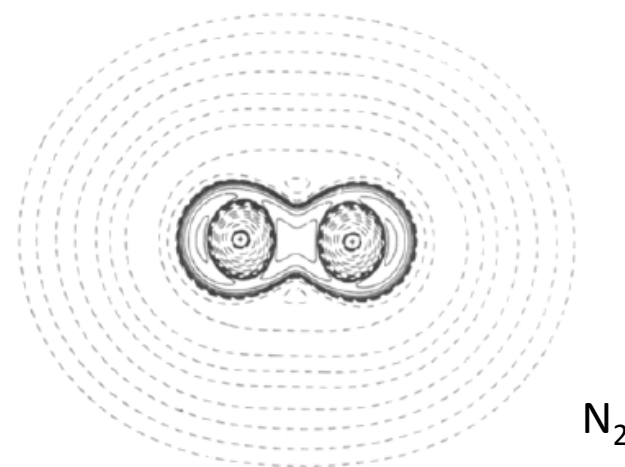
(3,+3) Punto crítico de caja (CCP: cage critical point). Todas las curvaturas de la $\rho(r)$ son positivas, o sea $\rho(r)$ es un mínimo en ese punto (r).

Notas:

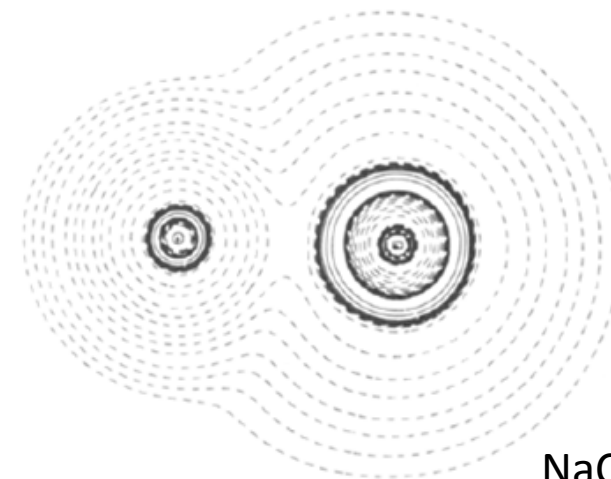
- La mayoría de distribuciones de carga de moléculas sólo tienen puntos críticos de rango 3. Un punto crítico de rango menor que 3 se llama *degenerado* y es inestable en el sentido de que un pequeño cambio en $\rho(r)$, causado por el desplazamiento de los núcleos, puede hacer que dicho CP desaparezca o se convierta en un número de CPs no degenerados (estables) con $\omega=3$.
- Como la segunda derivada de $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, es negativa en las regiones donde hay concentración de carga, es conveniente definir la función $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$, de modo que un máximo en $L(r)$ indica la posición en la cual la densidad electrónica es máxima.
- Para enlaces entre un determinado tipo de átomos (Ej. CC, CN, CO, etc.) los valores de $\rho(r)$ pueden usarse para definir un orden de enlace.
- Para interacciones de puente de hidrógeno, en series de complejos similares, el valor de $\rho(r)$ es directamente proporcional a la fortaleza de la interacción.

Notas:

- Cuando $\nabla^2\rho(r) < 0$ y de valor grande, esto representa un incremento de la densidad electrónica en la región intranuclear. El resultado se traduce en que ambos núcleos comparten carga electrónica. Esto se corresponde a la clasificación química de enlaces covalentes o polares. En QTAIM nos referimos a esta situación como “interacciones compartidas” (shared interactions).
- El otro extremo se corresponde a interacciones que ocurren entre sistemas de capa cerrada (closed-shell), por ejemplo en enlaces iónicos, estados repulsivos de gases nobles, puentes de H y moléculas van der Waals. En este caso el valor de $\nabla^2\rho(r)$ es > 0 y pequeño en magnitud.



N₂



NaCl

Bibliografía :

- Bader RFW "A quantum theory of molecular structure and its applications" *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893-928.
- Bader RFW "Atoms in Molecules: A Quantum Theory" (1994) USA: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-855865-1.
- Bader RFW "Atoms in Molecules" *Encyclopedia of Computational Chemistry* **1998**, *1*, 64–86.
- Matta CF, Hernandez-Trujillo J, Tang TH, Bader RFW "Hydrogen - Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals" *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1940 – 1951.
- Bader RFW "The Quantum Mechanical Basis for Conceptual Chemistry". *Monatshefte fur Chemie* **2005**, *136*, 819-854.



Ejercicios

1. Identifique los puntos críticos en:

- a) etano
- b) eteno
- c) etino
- d) benceno

Clasifíquelos según (ω, σ) , obtenga los valores de $\rho(r)$ y $L(r)$. Discuta los resultados.

2. Identifique los puntos críticos en su molécula de trabajo. Clasifíquelos según (ω, σ) , obtenga los valores de $\rho(r)$ y $L(r)$. Discuta los resultados.

Programas: AIM2000, AIMALL, AIM-UC, AIMPAC (cualquiera de ellos)