

## Un modelo topológico para la reacción química\*

ANDRES VILLAVECES N \*\*

### 1. EL PROBLEMA QUIMICO

#### 1.1 Introducción

Uno de los mayores logros en la historia de la física se considera la postulación por Newton de sus llamadas "leyes fundamentales", que rigen el comportamiento de la naturaleza en cierto marco bien establecido. Similarmente, hace 200 años, en 1789, el químico francés Lavoisier realizó una inmensa tarea: compactó en ciertas leyes básicas fundamentales la multitud de datos experimentales recogidos por los "químicos" que lo precedieron, logrando para esa disciplina el paso, de ser una ciencia completamente natural (se extraían compuestos de los minerales, las rocas.... y se clasificaban según sus diferentes propiedades) a ser una ciencia en el sentido pleno de la palabra, con poder predictivo, y con estructura tal que suscitara y resolviera problemas específicos intrínsecos y extrínsecos a ésta. Torpe redundancia es mencionar la influencia sobre nuestra vida y sobre el mundo, de los trabajos que iniciara Lavoisier, al abrirnos los ojos a mecanismos tan importantes como una oxidación de los compuestos elementales, una reducción de éstos, o el apareamiento de los opuestos ácido-base en el compuesto llamado "sal".

A pesar de la fuerza de tales construcciones, y de los logros que siguen aún generando, existe desde los albores de su concepción un problema, el fundamental, aún par-

\* Trabajo realizado bajo la dirección de la Dra. Clara de Takshanti y con la invaluable ayuda de José Luis Villaveces y Edgar Daza, miembros del grupo de Química Teórica de la Universidad Nacional de Colombia. A cada uno de ellos el autor hace llegar sus agradecimientos.

\*\* Profesor del Departamento de Matemática de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

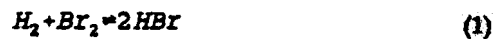
cialmente abierto: el químico habla de **reactivos** que a lo largo de cierto proceso (la **reacción**) se transforman en ciertos **productos** de éste, hechos todos en cierta medida entendidos por experiencia, más aún no en su aspecto más fundamental. A la larga, todo estudio químico se remite al entendimiento de la **estructura** (\*) de los compuestos (reactivos o productos, por ejemplo) y del **fenómeno que ocurre al tener lugar la reacción** (\*\*). De hecho, para ciertos problemas de carácter práctico en la química, se ha hecho evidente en los últimos años que, sin la posesión de un modelo que explique en la forma más general posible los hechos que subyacen las reacciones, o las estructuras químicas, su solución es exageradamente local y difícil de encontrar.

Un ejemplo de estos hechos, de recurrente aparición en los últimos años, es el uso de métodos de la química teórica con matematizaciones heredadas de la física cuántica, en la construcción de medicamentos con determinadas propiedades por parte de los farmacólogos (farmacología cuántica). Búsquedas que con matematizaciones clásicas (elementales) hubieran tardado bastante y requerido el uso prolongado (muy costoso) de equipos de laboratorio, fueron realizadas con éxito usando métodos de la física y química cuántica, y por medio de cálculo con computadores, con la consiguiente disminución de costos y tiempo de trabajo. Y sobre todo, con la obtención de patrones mucho más generales, razón suficiente para motivar nuestro gusto matemático por las investigaciones y generalizaciones teóricas.

Resulta, sin embargo, que el uso de los métodos desarrollados en la química cuántica es cada vez más complicado, dada la creciente complejidad de los cálculos y la carencia parcial de modelos que respondan más fielmente a esos dos hechos químicos fundamentales: estructura y mecanismo de reacción. Los conceptos de vecindad, aumento continuo de energía, equivalencia entre caminos, son básicos en la interpretación del problema químico, y tienen todos sus correspondientes en la topología, razón por la cual es natural que al intentar explicar fenómenos (\*) y (\*\*) (dotar de modelo matemático), nos remitamos a ésta en particular. La comparación (muy importante en la práctica) entre los resultados que se tienen para diversos niveles de energía se simplifica por medio de la introducción de estructura algebraica en el conjunto de los mecanismos de reacción (grupos fundamentales) asociados a espacios topológicos), y es el objetivo final de este trabajo.

## 1.2 Las bases teóricas

Considere el caso de la siguiente reacción química:



(obtención de bromuro de hidrógeno a partir de bromo e hidrógeno). Los símbolos " $H_2$ ", " $Br_2$ " y " $2HBr$ " hacen referencia directa a ciertos compuestos, o más bien, a estructuras químicas en particular: molécula diatómica de hidrógeno (o bromo)", o bien, "molécula de bromuro de hidrógeno". Las flechas hacen alusión muy clara a la

presencia de cierto mecanismo de reacción, que permite el paso de una **configuración** a otra. Como he indicado antes, el propósito del trabajo es ante todo lograr construir un modelo (topológico) que explique en la forma más general posible estos hechos.

En lugar de considerar las moléculas (o átomos) como entes aislados que de pronto interactúan, enfocaremos el caso (1) como la descripción de dos configuraciones (entre todas las posibles) de un sistema conformado por todos los núcleos y electrones en los dos átomos presentes de bromo y los dos de hidrógeno, junto con la indicación de la presencia de una posibilidad de paso (es decir, de una reacción) entre las dos configuraciones. Si existen  $N$  núcleos y  $n$  electrones en el sistema, entonces es natural mirar cada configuración como un punto del espacio  $R^{3(N+n)}$ , que registra información acerca de las posiciones de las  $N+n$  partículas. La configuración " $H_2 + Br_2$ " corresponde a puntos en los cuales hay cercanía entre partículas de átomos iguales, y no la hay entre las de átomos diferentes. En el caso " $2HBr$ ", la configuración corresponde a puntos que demarcan cercanía entre partículas de dos pares hidrógeno-bromo. Sin embargo,  $R^{3(N+n)}$  tiene muchas otras configuraciones, como son los casos de cercanía entre los cuatro átomos, o cercanía de tríos, y un átomo aislado. Es evidente desde ya la generalidad de base en este modelo, mucho mayor que en la descripción intuitiva dada más arriba. El hecho físico del cual dependen las configuraciones en cada caso es la energía existente entre las partículas del sistema. Este observable halla su representación, en el caso de la mecánica cuántica, en un operador sobre un espacio de Hilbert (de funciones cuadrado-integrables sobre  $R^{3(N+n)}$ ); el operador Hamiltoniano  $H$ :

$$H\phi(x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_{N+n}} \nabla_{N+n}^2 + V \right) \phi(x).$$

donde  $\phi$  es un elemento del espacio de Hilbert,  $x \in R^{3(N+n)}$ ,  $V$  es el operador de energía potencial de Coulomb, y cada  $\nabla_k^2$ ,  $k=1 \dots 3(N+n)$  es el operador laplaciano de la

$$k\text{-sima partícula, } \nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

Por lo tanto, la vía para obtener una expresión de la función de energía es resolver la ecuación (diferencial, de valores propios) de Schrödinger

$$HY = EY \quad (2)$$

donde  $Y$  es una expresión de la función de estado (en el espacio de Hilbert  $L^2(R^{3(N+n)})$ ) del sistema, y  $E$  es el funcional solución. Agrupando términos, se puede expresar el operador  $H$  como

$$H = T_N + h_e + V_{nn} + V_{ee}$$

donde  $T_N$  es el operador cinético nuclear,  $V_{nn}$  ( $V_{ee}$ ) es el operador potencial núcleo-núcleo (electrón-electrón), y  $h_e$  (llamado también el "hamiltoniano electrónico") agrupa los términos restantes de  $H$ . La función de estado  $Y$  depende tanto de las

variables nucleares (R) como de las electrónicas (r); es decir, podemos escribir la ecuación (2) de esta forma:

$$HY(R,r) = EY(R,r).$$

La separación de la ecuación anterior en la forma

$$H(R)\psi(r) = E\psi(r)$$

no es posible desde un punto de vista matemático riguroso. Sin embargo, existen serias razones de carácter físico que inducen a aceptar la plausibilidad de tal manejo. Estas razones se conocen como la aproximación de Born-Oppenheimer y serán adoptadas en lo que sigue. Supongamos, pues, ya realizada tal separación. Siempre bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, es posible extraer tan solo los factores que dependen de r, las coordenadas electrónicas, obteniéndose la ecuación

$$(h_e + V_{nn} + V_{ee})\psi(r) = W\psi(r).$$

llamada también "ecuación electrónica". Supongamos ahora resuelta esta ecuación (es decir, conocemos sus valores propios W). Partiendo de nuevo de la ecuación general de Schrödinger (2), se tiene ahora

$$T_N\psi(r) + W\psi(r) \chi(R) = E\psi(r)\chi(R)$$

Y de nuevo bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, se obtiene que

$$T_N \chi(R) = E\chi(R)$$

Es decir, hemos logrado bajo tal aproximación "independizar" la ecuación original de toda variable electrónica, obteniendo la llamada "ecuación nuclear", dependiente tan solo de las 3N coordenadas nucleares (R). Una observación inmediata es la enorme simplificación de los cálculos de resolución de esta ecuación con respecto a la ecuación original de Schrödinger (2): por ejemplo en la reacción (1) ireducimos el número original de variables 76, (pues hay 35 electrones en cada átomo de bromo y 1 en cada átomo de hidrógeno) a cuatro (los núcleos)!

De modo que nos hemos de concentrar en el funcional  $E:R^{3N} \rightarrow R$ , llamado "funcional de energía potencial".

### 1.3 El funcional de energía potencial E

Este funcional, solución de la ecuación nuclear, es la herramienta de trabajo básica de la química cuántica. Describe la energía potencial global del sistema, para cada configuración de éste. Nuestro punto central de interés es su gradiente,  $g = \nabla E$ , y sus puntos críticos. Al renormalizar  $R^{3N}$  por la raíz cuadrada de la masa del núcleo correspondiente a cada coordenada,  $g(x)$  representa precisamente la fuerza global

que actúa sobre el sistema en la configuración x. (Bajo la renormalización de masa, el punto  $x = (x_1 \dots x_{3N})$  es tal que  $x_i = m_\alpha A_{\alpha j}$ ,  $\alpha = 1, \dots, N$ ;  $j = 1, 2, 3$ ;  $i = 3(\alpha - 1) + j$ ,  $m_\alpha$  es la masa del  $\alpha$ -simo núcleo, y  $A_{\alpha j}$  es su j-sima coordenada tridimensional). La función g, allí donde está definida, representa la dirección, en el espacio de configuraciones, hacia la cual tiende naturalmente el sistema. Si se supone que g es continua en x, entonces se la puede considerar como vector tangente a una cierta curva  $P_x$  en  $R^{3N}$ , con lo cual se define localmente un "camino de máxima pendiente asociado a x" (en una vecindad de x). En general, la existencia del extremo de cada uno de estos caminos está garantizada, pues el funcional E de energía está inferiormente acotado. Este extremo debe ser algún punto crítico c, puesto que en éstos g vale 0, y por lo tanto no define dirección alguna con la cual se pueda continuar la definición de  $P_x$ . El estudio de estos caminos (llamados "de relajación" o "de reacción") desde el punto de vista de la geometría diferencial, constituyó la primera construcción de un modelo para la reacción química, y fue llevado a cabo por Tachibana y Fukui. En aquella fase inicial se hallaron algunos resultados, muchos de ellos de carácter técnico: sin embargo, la complejidad en el tratamiento motivó la exploración de nuevos caminos que simplificaron los elementos básicos de los modelos de reacción química. Por otro lado, este modelo aún no tenía la característica de consistencia lógica con el principio de incertidumbre de Heisenberg, y por lo tanto aportaba demasiados resultados, no sólo superfluos para el problema químico, sino posiblemente contradictorios con la realidad de ciertos hechos cuánticos. De este modelo son importantes ante todo, la consideración del gradiente de E como punto de partida para el estudio de la reacción, y también el realce de los puntos críticos como los puntos finales de los caminos de reacción. El modelo topológico se apoya también en estos dos hechos, aunque manteniendo de ellos solamente sus aspectos ligados de manera más profunda con el problema original de definir lo más generalmente posible la reacción química.

## 2. MODELO TOPOLOGICO DE UNA REACCION QUIMICA

### 2.1 ¿Por qué un modelo topológico?

El modelo geométrico, anteriormente esbozado, adolece de dos tipos de falla seria: aquellas de carácter práctico, debidas a la complicación que supone el cálculo de la hipersuperficie de un sistema dado, y otras fallas, más tajantes desde un punto de vista matemático, debidas a la inconsistencia entre la reacción vista como un "camino" geométrico, y el principio de incertidumbre de Heisenberg. En efecto, si aceptamos como modelo de reacción químico el geométrico, entonces tendemos a creer en fuertes analogías (falsas) con los sistemas vibracionales macroscópicos, típicos de la mecánica clásica. Para introducir en caso de tal aceptación la interpretación cuántica de incertidumbre, es necesario agregar muchos términos de corrección, que complican de manera brutal los cálculos. En el modelo de la mecánica cuántica, la representación de los paquetes de ondas para los núcleos y la interpretación probabilística de radio y ángulo internucleares es muy diferente a la de los conceptos análogos en mecánica clásica y en el modelo geométrico. De hecho, muchas figuras indicadoras de resultados

de estudios por difracción de rayos X de estructuras moleculares, muestran elipsoides (labiertos!) en lugar de posiciones nucleares precisas, de acuerdo con el resultado natural a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg. Una interpretación topológica de estos resultados es entonces mucho más apropiada que una interpretación geométrica. Además, el modelo topológico tiene el poder de simplificar estructuras matemáticas complejas, y sobre todo, en este caso, separar lo esencial referente al problema químico, de la cantidad de datos y resultados superfluos ajenos al problema.

## 2.2 Clases de equivalencia básicas

La construcción del modelo está basada en el funcional  $E: R^{3N} \rightarrow R$ , y en su gradiente  $g$ . La información central referente al problema químico se halla en los puntos críticos de  $E$ , es decir, aquellos para los cuales  $g$  se anula. Es necesario ante todo excluir los puntos que representan configuraciones del sistema con coincidencia de posición: ésta es una situación imposible desde el punto de vista de la química. (Por ejemplo, si en el sistema hay dos núcleos, sus masas son respectivamente 1 y 4, el punto (1,0,1,2,0,2) representa una configuración con los dos núcleos en la posición tridimensional (1,0,1), caso imposible). Excluya con cada  $x_p$  de éstos una bola abierta en  $R^{3N}$  de un radio pequeño  $\rho$ ,  $B_\rho(x_p)$ . Haga lo mismo con los puntos en los cuales  $E$  no es dos veces diferenciable con continuidad (por ejemplo, para los casos en que no es válida la aproximación de Born-Oppenheimer). Si los son puntos de cualquiera de las dos clases consideradas, llame  $D_{excl}$  (dominio excluido) la unión de todas las bolas abiertas de radio  $\rho$  alrededor de los  $x$  :

$$D_{excl} = \bigcup_p B_\rho(x_p)$$

En  $R^{3N} \setminus D_{excl}$  tiene sentido ahora sí considerar los puntos críticos de la hipersuperficie. Estos pueden ser de diversas índoles: su caracterización se logra por la matriz hessiana  $H(c)$  de  $E$  en  $x = c$ .

$$H_{ij}(c) = \left. \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x=c}$$

El índice de  $c$  es el número de valores propios negativos de  $H(c)$ . Los valores de los índices  $\lambda = 0, 1, \dots, 3N$  para una función corresponden a los mínimos, punto de silla de estructura de transición, ... máximos, respectivamente. Ningún punto crítico  $c$  es aislado; siempre debe pertenecer a un conjunto conexo de dimensión mayor o igual que 6,  $K_c$ , de puntos críticos de mismo índice, debido a los tres grados de libertad translacionales y a los tres grados de libertad rotacionales para el sistema considerado como un todo, que no afectan la energía de Born-Oppenheimer. Cuando  $K_c$  es de dimensión 6, puede ser generado por cualquiera de sus puntos por medio de las translaciones y rotaciones rígidas de la configuración. De cada conjunto  $K_c$  podemos escoger un punto crítico  $c'$ , y llamar  $K_c(t)$  correspondientemente. Claramente, el conjunto  $C$  de todos los puntos críticos se puede partir en clases de equivalencia por la fórmula

$$C = \bigcup_i K'_c(t),$$

donde los  $K'_c(t)$  son uniones de las  $K_c(t)$ , escogidas apropiadamente (ver MEZ1). Aunque  $D_{excl}$  no sea conexo, en general se puede partir en sus componentes conexas maximales,

$$D_{excl} = \bigcup_k D_{excl}(k)$$

El gradiente  $g$  está bien definido y no se anula en el conjunto  $D = R^{3N} \setminus (C \cup D_{excl})$ . Como en 1.3., podemos asignar a cada punto  $x$  de  $D$  un camino único de bajada de máxima pendiente  $P_x$ , correspondiente a la fuerza global que actúa sobre la configuración  $x$ . Como el funcional está inferiormente acotado, cada camino tiene su extremo  $e(P_x)$  en  $C \cup D_{excl}$  y en particular en alguna de las clases  $K_c(t)$  ó  $D_{excl}(k)$ , claramente única. Es natural la extensión de la partición de  $C \cup D_{excl}$  a todo el espacio  $R^{3N}$ , dada por

$$C(c^t) = \{x : e(P_x) \in K_c(t)\} \cup K_c(t)$$

y

$$C(d^k) = \{x : e(P_x) \in D_{excl}(k)\} \cup D_{excl}(k).$$

De cada punto  $x$  en  $C(c^t)$  hay un único camino de bajada de máxima pendiente  $P_x$  con extremo en  $K_c(t)$ , o bien  $x$  mismo está en  $K_c(t)$ . La clase  $C(c^t)$  es entonces la cuenca de la región  $K_c(t)$ .

Tenemos ya los elementos necesarios para atar los dos cabos sueltos de los modelos geométricos anteriores: el principio de incertidumbre de Heisenberg y el modelo de reacción como camino de descenso de máxima pendiente en la hipersuperficie. En efecto, dado un punto  $x$  en la cuenca  $C(c^t)$ , su relajación lo conduce a un punto en  $K_c(t)$ , y esto es una propiedad común a todos los puntos de la misma cuenca. El camino es inverso al clásico: en lugar de fijar un punto y seguir el camino definido por el gradiente  $g$ , hasta encontrar singularidades o puntos críticos, se parte de estos puntos, que contienen la información esencial sobre el sistema, y se les asocian los puntos que a ellos conducen vía la relajación de manera natural, identificando por medio de la partición del espacio aquellos que son equivalentes. La definición

*estructura molecular*: cuenca  $C(p^\sigma)$ , ( $p^\sigma = c^t$  o  $d^k$ )

es ahora del todo clara, y generaliza la definición geométrica antigua, sorteando la incompatibilidad con el principio de incertidumbre. Es importante el hecho de que esta definición de estructura molecular depende de una hipersuperficie de energía específica  $E$ , es decir, de un estado electrónico dado  $W$  (ver 1.2.), y que para un cambio de éste, los objetos que produce la definición anterior cambian.

Se puede ahora construir la topología de reacción sobre  $R^{3N}$ , basándose en su partición en cuencas, y en la topología usual (implícita en  $R^{3N}$ ). La familia  $\mathcal{E}' = \{C(p^\sigma)\}$  es de todas las cuencas es una partición de  $R^{3N}$  y por lo tanto es base de una topología  $\mathcal{T}' = \{\cup \alpha : \alpha \in \mathcal{E}'\}$  sobre  $R^{3N}$ . En esta topología, todos los abiertos son uniones de cuencas, y los abiertos básicos son precisamente las estructuras moleculares. Otra topología importante es la generada por  $\mathcal{E}'' = \{\tilde{C}(p^\sigma)\}$ , donde  $\tilde{C}(p^\sigma)$  es la clausura (en topología usual) de la cuenca  $C(p^\sigma)$ . Como  $\mathcal{E}''$  no es cerrada bajo

intersecciones finitas, la construcción de  $\tau c$  es algo más complicada: hay que clausurar  $\mathcal{E}$  bajo intersecciones finitas, y luego repetir el proceso de construcción de  $\tau c$ . Si ahora considera  $\mathcal{E} = \mathcal{E}' \cup \mathcal{E}''$  puede definir  $\tau c$ , la topología generada por  $\mathcal{E}$ , como en el caso anterior.

Esta es tal vez la topología más general asociada al problema, por cuanto es la que describe con mayor profusión de detalle los diferentes casos como abiertos.

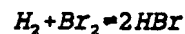
El problema químico de buscar interrelaciones entre estructuras químicas diferentes halla ahora expresiones precisas y concretas, en términos de vecindades de carácter topológico. Antes de abordarlo, haremos algunas consideraciones de clasificación de las estructuras químicas. Las estructuras estables son las cuencas  $C(c')$ , donde  $c'$  es un punto crítico con índice 0. Las estructuras de transición son las cuencas  $C(c'')$ , con  $\lambda(c'') = 1$ . Descartamos de éstas las cuencas definidas por puntos críticos de orden 2, 3, ... debido a su menor importancia desde el punto de vista químico, puesta en relieve por el teorema de Mc Iver, Tachibana y Fukui (demostrado para el modelo geométrico).

**Teorema:** dados  $c^0, c^1$ , puntos críticos de índices 0 y 1 respectivamente, si existe un camino  $P_{c^0, c^1}$  a partir de  $c^1$  con extremo en  $c^0$ , entonces existe un camino  $P'_{c^0, c^1}$  con extremo  $c^0$  que no pasa por ninguna cuenca de punto crítico de índice mayor o igual a 2.

Un problema aún parcialmente abierto de la topología es el de la enumeración de los puntos críticos, que es la vía de solución al problema del número de estructuras químicas diferentes, con respecto a un conjunto fijo de electrones y núcleos, y una solución conocida  $W$  a la ecuación de onda electrónica.

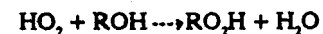
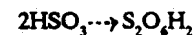
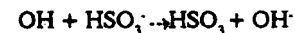
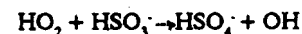
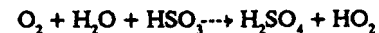
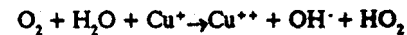
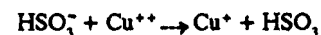
### 2.3 De vecindad topológica a reacción química

Nuestro primer objetivo ya fue alcanzado: lograr la definición de estructura química, en el marco de un modelo matemático que refleje de la manera más fiel y más general posible los hechos químicos. Construiremos ahora la parte del modelo para el mecanismo de reacción en sí, basándonos en el modelo geométrico, cuyas ventajas y fallas ya fueron discutidas. Utilizaremos la estructura topológica recién construida, y los conceptos de vecindad asociados a ésta para el refinamiento del modelo geométrico. Es importante recalcar que esta "reacción", desde ahora, tiene lugar... entre abiertos de  $\tau c$  y no entre puntos de  $R^{3N}$  o entre "reactantes" que generen un "producto".



Modelo geométrico	<i>conf. nuclear = conf. nuclear</i>
	<i>de los reactantes del producto</i>
topológico	<i>abierto de <math>\tau c =</math> abierto de <math>\tau c</math></i>

Observemos el siguiente ejemplo de reacción, que los químicos llaman "autooxidación de sulfitos en solución acuosa, con participación esencial de las moléculas de agua, trazas de cobre, y trazas de alcohol":



La lista completa de los reactantes es:  $HSO_3^-$  (ión sulfito),  $Cu^{++}$  (cobre),  $O_2$  (oxígeno),  $H_2O$ ,  $ROH$  (alcohol); y la de los productos,  $Cu^+$ ,  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico),  $HSO_4^-$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O$ . Entre dos configuraciones extremas (reactantes-productos) existen varias configuraciones de características intermedias, que según los químicos parecen estar indicadas por la lista anterior. Ciertas cuencas intermedias corresponden a configuraciones intermedias tales como  $Cu^+ + HSO_3 + O_2 + H_2O + ROH$  (compuestos dominantes después del "primer paso"), configuración ésta obviamente diferente de la configuración de reactantes o de la de productos. Nos preguntamos: ¿cómo responde la topología de reacción a esta concatenación de pasos de reacciones elementales? ¿Los pasos intuitivamente "vecinos" en el orden de reacción, también lo son en el sentido topológico? La respuesta es afirmativa, y constituye el meollo de la modelización de la reacción química, puesto que, además de ser una generalización y adecuación de interpretaciones de modelos anteriores, genera respuestas de carácter operacional: puede dar al químico vías de trabajo que no se hubieran logrado con los modelos anteriores, y permite construir un grupo (libre) con elementos generadores correspondientes a las reacciones, y analizar topológicamente los efectos de cambios de energía realizados sobre el sistema en cuestión.

En la topología de reacción  $\tau c$ , dado un punto  $x$  en una cuenca  $C(p^k)$ , todos los puntos de esta cuenca son igualmente vecinos a  $x$ , y son los más vecinos posible, como es natural. En un segundo rango de vecindad se hallan algunos puntos de la frontera de la cuenca: aquellos que no pertenecen a ésta. Continuando así, encontramos regiones en el tercer rango de vecindad (e.g. cuencas aledañas a  $C(p^k)$ ), aunque aquí desaparece



la totalidad del orden de jerarquía de vecindad. Para formalizar esto, defina las siguientes relaciones de cercanía:

dadas dos estructuras químicas  $C(p^e)$ ,  $C(p^{e'})$ ,  $e \neq e'$ ,

$$N(C(p^e), C(p^{e'})) = \begin{cases} 1 & \text{si } \bar{C}(p^e) \cap \bar{C}(p^{e'}) \neq \emptyset \\ 0 & \text{en otros casos} \end{cases}$$

Para simplificar, escribiremos  $N$  en términos de los índices

$$N^t(e, e') = \begin{cases} 1 & \text{si } C(p^e) \cap C(p^{e'}) \neq \emptyset \\ 0 & \text{en otros casos} \end{cases}$$

$$\bar{N}^t(e, e') = \begin{cases} 1 & \text{si } N^t(e, e') + N^t(e', e) > 0 \\ 0 & \text{en otros casos} \end{cases}$$

Diremos que  $C(p^e)$ ,  $C(p^{e'})$  son vecinas, fuertemente vecinas, y fuertemente simétricamente vecinas ( $s$ -vecinas) si  $N(e, e')$ ,  $N^t(e, e')$ ,  $\bar{N}^t(e, e')$ , valen 1, respectivamente. Observe que si  $C(p^e)$  es fuertemente vecina de  $C(p^{e'})$ , entonces las dos estructuras son  $s$ -vecinas y vecinas, ya que

$$N^t \rightarrow \bar{N}^t \rightarrow N$$

Ninguna de las implicaciones recíprocas vale: en general,

$$N \not\rightarrow \bar{N}^t \not\rightarrow N^t$$

Las relaciones  $N$  y  $\bar{N}^t$  son simétricas:  $N^t$  no lo es.

Considere el caso de dos estructuras estables  $C(e)$ ,  $C(e')$ , separadas por una estructura de transición  $C(e'')$ . En general, todas estas estructuras son dos a dos vecinas:  $N(t, t') = N(t, t'') = N(t', t'') = 1$ , pero **solamente** la estructura de transición es  $s$ -vecina de las otras dos:  $\bar{N}^t(t'', t) = \bar{N}^t(t'', t') = 1$ ,  $\bar{N}^t(t, t') = 0$ . La fuerza de esta caracterización por vecindades de estructuras estables y estructuras de transición va más allá: **la única que tiene vecinos fuertes es la estructura de transición**, pues es la única cerrada (módulo la topología usual), por lo menos en la región fronteriza usual con las otras dos estructuras. Así,  $N^t(t, t'') = N^t(t', t'') = 1$ ,  $N^t(t'', t) = N^t(t'', t') = N^t(t, t') = N^t(t', t) = 0$ . De modo que la topología nos ha permitido caracterizar de manera efectiva las dos clases químicas de estructura más importantes, y nos permite de paso concentrarnos en el

núcleo de la reacción: el paso de estructura de transición a estructura estable.

Considere el conjunto  $Q(a, b)$  de todos los caminos en  $R^{3N}$  que interconectan los puntos  $a$  y  $b$ . Suponga que  $a \in C(p^e)$ , y  $b \in C(p^{e'})$ . Escoja en  $Q(a, b)$  dos caminos  $Q_0(a, b)$ ,  $Q_1(a, b)$ , tales que ambos pasen por la misma sucesión de cuencas

$$C(p^e), C(p^1), \dots, C(p^{e'})$$

y sean homótopos con respecto a esa sucesión (i.e., exista una homotopía (en general, no única)  $H: I \times I \rightarrow R^{3N}$ , con  $H(t, 0) = Q_0(t)$ ,  $H(t, 1) = Q_1(t)$ , y la sucesión de cuencas que recorre cada camino  $H(t, v)$  ( $v \in I$ , fijo) sea la misma anterior). En la sucesión de cuencas, cada una es  $s$ -vecina de la precedente y de la siguiente. Todos los caminos homotópicamente equivalentes (el conjunto  $\{Q_0(a, b)\}$ ) representan la misma sucesión de estructuras químicas. Cada elemento de ese conjunto es una representación del mismo mecanismo de reacción, que consiste en  $k$  pasos elementales de reacción. Liberando el par de puntos  $a$  y  $b$ , aunque permaneciendo en las mismas cuencas, se obtiene el conjunto  $Q(C(p^e), C(p^{e'})) = \bigcup \{Q\}$  de todos los caminos  $Q$  que cumplen la condición de  $Q_0$  y  $Q_1$ .

$$Q(C(p^e), C(p^{e'})) = \bigcup_{a, b} \bigcup_{Q, H} \{Q_0(a, b)\}$$

Es claro que  $Q^t(0, 1) = \bigcup \{Q: Q \in Q(C(p^e), C(p^{e'}))\}$ , la unión del conjunto de caminos en cuestión, es un abierto en el espacio topológico  $(R^{3N}, \tau_c)$  y por lo tanto, del espacio topológico  $(R^{3N}, \tau_c)$ . En particular, puede verse como una unión de estructuras químicas

$$Q^t(0, 1) = \bigcup_{\circ} C(p^i)$$

Con esto, podemos definir los mecanismos de reacción, basándonos en las propiedades topológicas que tiene la clasificación de los caminos anteriores.

**Mecanismo de Reacción:** la unión de una sucesión de abiertos usuales de la sub-base  $\mathcal{E}$  de la topología  $\tau_c$  es un mecanismo de reacción (con respecto al espacio  $(R^{3N}, \tau_c)$ ) si todo par de abiertos usuales adyacentes en la sucesión son  $s$ -vecinos.

### 3. ESTRUCTURA ALGEBRAICA EN LOS ESPACIOS DE REACCION

#### 3.1 Tipos de homotopía, clases de homotopía y caminos de reacción

Suponemos conocidas la noción de homotopía general en espacios topológicos, y

también, de la topología general, el siguiente:

**Lema:** si el espacio  $(E, \tau)$  es unión de los dos  $\tau$ -cerrados  $V_1$  y  $V_2$ , y si las dos funciones  $\tau, \tau'$ -continuas

$$\begin{aligned} f: V_1 &\rightarrow (M, \tau') \\ g: V_2 &\rightarrow (M, \tau') \end{aligned}$$

coinciden en  $V_1 \cap V_2$ , entonces  $h: E \rightarrow M$ , dada por  $h|_{V_1} = f, h|_{V_2} = g$  también es  $\tau, \tau'$  continua

Si la homotopía  $H: S \times I \rightarrow U$  fija, para todo  $t \in I$ , los puntos de  $S_0 \in S$ , decimos que es una homotopía relativa al subconjunto  $S_0$  (de lo cual es claro el concepto de dos funciones  $f$  y  $g$ , homótopas relativamente a  $S_0$  ( $f \sim g \text{ rel } S_0$ )). La relación de homotopía relativa a  $S_0$  permite definir clases de equivalencia  $P_p$ , en el punto  $P$  de todas las funciones continuas de  $S$  en  $U$ , que coinciden en  $S_0$  con una función específica  $P_0$  definida en  $S_0$ .

$$P_p = \{P \in P : P \sim P_0 \text{ rel } S_0\}$$

$$P = \bigcup_p P_p$$

Si la identidad de  $S, 1_S$ , es homótopa a alguna función constante, entonces decimos que  $S$  es **contráctil a un punto**. Si para dos espacios topológicos  $(S, \tau), (U, \tau')$  existen dos funciones continuas

$$f: (S, \tau) \rightarrow (U, \tau')$$

$$g: (U, \tau) \rightarrow (S, \tau)$$

tales que la compuesta  $\text{gof}: S \rightarrow S$  sea homótopa a  $1_S: (S, \tau) \rightarrow (S, \tau)$ , y la compuesta  $\text{fog}: U \rightarrow U$  sea homótopa a  $1_U: (U, \tau') \rightarrow (U, \tau')$ , entonces decimos que  $(S, \tau)$  y  $(U, \tau')$  son del mismo tipo de homotopía. El homeomorfismo de los espacios es condición suficiente más no necesaria para que sean del mismo tipo de homotopía. Al igual que la homeomorfía, la coincidencia de tipo de homotopía es una relación de equivalencia: estrictamente menos fina con respecto a la anterior.

En todo el tratamiento anterior, hablamos considerado el espacio  $R^{3N}$  de manera global. De hecho, después de ciertas cotas, la diversidad de especies químicas disminuye. Fijar (de antemano) una cota superior de energía, y estudiar el espacio resultante es una opción que, además de corresponder en forma más realista a las orientaciones más generales de experimentación, enriquece el universo de posibilidades de reacción, y permite refinar el análisis de éstas. Definimos los **conjuntos de nivel** (asociados a un nivel crítico de energía  $A$ ) como

$$F(A) = \{x \in R^{3N} : E(x) < A\} = E^{-1}(-\infty, A)$$

Asociamos a cada uno de estos conjuntos de nivel la topología  $\tau_{cA}$ , inducida por la topología  $\tau_c$  sobre  $F(A)$ .

$$\tau_{cA} = \{G \cap F(A) : G \in \tau_c\}$$

Observe que  $F(A)$  puede tornarse disconexo, y sus componentes conexas maximales, ser múltiplemente conexas, como resultado del "corte" de las zonas con energía mayor o igual a  $A$ . En la definición de mecanismo de reacción fue fundamental la consideración de los "caminos de reacción". Es de estas funciones que nos ocuparemos en lo que sigue. Como antes, es necesario sortear el obstáculo de inconsistencia de los caminos de reacción y el principio de incertidumbre, por medio de la topologización de los primeros. Sea  $P: I \rightarrow F(A)$  un **camino de reacción** (función continua según las topologías usuales de los dos espacios).  $P(0)$  es su origen, y  $P(1)$  su extremo. El camino **inverso** de  $P, P^{-1}$ , está definido por la fórmula

$$P^{-1}(u) = P(1-u), \text{ para todo } u \in I$$

Si  $P, Q$  son dos caminos de reacción, y  $P(1) = Q(0)$ , el **producto**  $PQ$  es el camino de reacción definido por

$$PQ(u) = P(2u), \text{ si } 0 < u \leq 1/2$$

$$PQ(u) = Q(2u-1), \text{ si } 1/2 \leq u < 1$$

El lema anterior establece la continuidad de  $PQ$ . Un camino  $P$  es cerrado si su origen y su extremo coinciden:  $P(0) = P(1)$ . Diremos que  $P$  y  $Q$  son **c-homótopos** si son homótopos relativamente a  $\{0, 1\}$ . En ese caso, sus orígenes y extremos deben coincidir.

### 3.2 El Grupo Fundamental

En lo anterior, ya comienza el esbozo de estructura algebraica (producto) en el conjunto de los caminos. En el contexto cuántico es conveniente trasladar la definición de producto entre caminos a producto entre clases de homotopía. Fije un punto arbitrario de  $F(A)$ ,  $k$ , y considere todos los caminos de reacción con origen y extremo en  $k$ . Para un camino de éstos  $P$ , la clase  $[P]$  es  $\{P : P \sim P, P(0) = P(1) = k\}$ .  $[P]$  es una representación de un mecanismo de reacción cerrado. Lo llamamos **mecanismo fundamental de reacción**. Al considerar los caminos de reacción cerrados, no perdemos generalidad, ya que todo camino de reacción en  $F(A)$  debe ser un segmento de algún camino cerrado. Traducimos el producto original en la manera natural

$$[P][Q] = [PQ]$$

No es difícil verificar que esta definición es buena. Pero además, genera estructura de grupo en el conjunto de clases de homotopía de caminos de reacción que pasan por  $k$ . Llamemos  $[1]$  la clase del mecanismo de reacción constante  $P_k$ , con  $P_k(1) = k$ . Este es el elemento unidad del grupo. El inverso de  $[P]$  es claramente  $[P^{-1}]$ , pues  $[P][P^{-1}] =$

$= [PP^{-1}] = [1]$ . El grupo recién definido es el grupo fundamental de mecanismos de reacción, que notamos  $\pi_1(F(A), k)$ , o más brevemente  $\pi$ .

El único rezago de carácter geométrico en este grupo fundamental viene dado por la puntualidad de  $k$ . Su eliminación no es difícil, pues basta observar que, cuando  $F(A)$  es arco-conexo, los grupos  $\pi(F(A), k)$  y  $\pi(F(A), k')$  son isomorfos, para cualquier par de puntos  $k$  y  $k'$  de  $F(A)$ : si  $R$  es un camino de reacción de  $k$  a  $k'$ , y  $P$  tiene origen y extremo en  $k$ , entonces el camino  $Q = R^{-1}PR$  es un camino de reacción con origen y extremo en  $k'$ , con lo cual no es difícil verificar que  $V: \pi(F(A), k) \rightarrow \pi(F(A), k')$  dado por  $V[P] = [R^{-1}PR]$  es un isomorfismo de grupos. Con esto, hemos logrado la estructura algebraica del conjunto de los mecanismos de reacción, libre de todo rezago geométrico, como consecuencia de las últimas consideraciones.

La comparación entre los diversos conjuntos de nivel adquiere sentido en términos de funciones continuas (según sus topologías), homeomorfismos, y relaciones de homeomorfismo e isomorfismo entre los grupos fundamentales asociados. Escoja dos valores de energía críticos  $A$  y  $B$ , y considere los conjuntos de nivel  $F(A)$ ,  $F(B)$ , dotados de topologías  $\tau_A$  y  $\tau_B$  respectivamente.

**Teorema:** si  $f: F(A) \rightarrow F(B)$  es  $\tau_A, \tau_B$ -continua, entonces existe un homomorfismo  $f^\circ: \pi(F(A), k) \rightarrow \pi(F(B), f(k))$ , para todo  $k$ .

**Demostración:** defina  $f^\circ$  por medio de

$$f^\circ[P] = [foP]$$

Que ésta es una buena definición es claro: si  $P \sim Q$  están en  $\pi(F(A), k)$ , existe una homotopía  $H_1: I^2 \rightarrow F(A)$  con  $H_1(u, 0) = P(u)$ ,  $H_1(u, 1) = Q(u)$ , relativa a  $\{k\}$ . La función  $H_2: I^2 \rightarrow F(B)$ , dada por  $H_2 = foH_1$  es una homotopía entre  $foP$  y  $foQ$ .

Se tiene que  $f^\circ[P]f^\circ[Q] = [foP][foQ] = [foPQ] = f^\circ[PQ]$ , pues  $foPQ(u) = f(P(2u))$ , si  $0 < u \leq 1/2$ , y  $foPQ(u) = f(Q(2u-1))$ , si  $1/2 < u < 1$ , es decir,  $foPQ = (foP)(foQ)$ . Así,  $f^\circ$  es un homomorfismo de  $\pi(F(A), k)$  en  $\pi(F(B), f(k))$ . QED

El resultado anterior tiene una variante más fuerte, que nos viene de la topología algebraica: el isomorfismo de los dos grupos proviene del hecho de que los dos espacios pertenezcan al mismo tipo de homotopía. En particular, si  $f$  en el teorema hubiera sido un homeomorfismo, se hubiera tenido el isomorfismo entre los grupos fundamentales de reacción.

Todo esto nos provee aplicaciones interesantes a la química: suponga que  $A < B$ , y que los conjuntos de nivel asociados son ambos conexos. Las propiedades de conexidad permanecen durante un cambio de energía de  $A$  a  $B$  si no se encuentra en el intervalo  $[A, B]$  ningún nivel crítico de energía (imagen de punto crítico). En ese caso los dos conjuntos de nivel son homeomorfos, y por lo tanto sus grupos fundamentales son isomorfos. Si, por el contrario, al aumentar la energía de  $A$  a  $B$  se obtiene un cambio

global de las propiedades de conexidad, entonces en general, no se puede garantizar homeomorfismo entre los conjuntos de nivel  $F(A)$  y  $F(B)$ . Es posible que existan a pesar de todo funciones continuas de  $F(A)$  en  $F(B)$ , con lo cual tan solo se garantizaría el homomorfismo entre los dos grupos fundamentales. La aparición de niveles críticos durante el cambio de energía es condición necesaria, más no suficiente para la no isomorfía entre los grupos fundamentales. Así, la relación entre los grupos genera información acerca de los posibles cambios químicos esenciales que suceden a lo largo del cambio energético: si no son isomorfos, ha habido cambio neto de las propiedades de conexidad del conjunto de nivel, y el conjunto de especies químicas que se pueden formar bajo la cota de energía ha cambiado. Si la conexidad neta cambia, en general los grupos son tan solo homomorfos. Si la conexidad cambia de manera monótona durante el aumento de energía en el intervalo  $[A, B]$ , entonces el grupo fundamental asociado al conjunto de nivel de menor conexidad es un subgrupo del otro grupo. La existencia de homomorfismo entre los diferentes conjuntos de nivel, para una superficie de energía dada, indica al químico que en muchos casos, el resultado global que obtiene excitando con alta energía el sistema es obtenible con menor energía, con estructura similar a la original (homomorfa). Es el caso, por ejemplo, de los resultados fotoquímicos (absorción de fotones por parte del sistema, con alta energización del mismo), y los resultados termoquímicos, en general diferentes. Los resultados anteriores garantizan la posibilidad de trasladar los resultados de composición en un grupo a los del otro, vía el homomorfismo.

### 3.3 El Grupo Fundamental como un grupo libre

¿Cuándo es abeliano el grupo fundamental? En general, no tiene por qué serlo, pues si por ejemplo el conjunto de reacción no es simplemente conexo, y tiene dos "huecos", los dos caminos que a partir de un punto  $k$  rodean uno solo de cada uno de estos huecos no conmutan entre sí. Sin embargo, varios subgrupos de los grupos fundamentales son de hecho abelianos. De la topología algebraica se tiene un resultado general que garantiza la conmutatividad de los grupos fundamentales:

**Teorema:** el grupo fundamental unidimensional (para caminos) asociado a un espacio topológico es abeliano ssi el espacio es 1-simple, condición que en nuestros términos es conveniente expresar de la siguiente manera: si se llama  $V_R$  el isomorfismo definido en 3.2, para el camino de reacción  $R$  entre  $k$  y  $k'$ , entonces  $V_R$  como función depende de la escogencia de  $R$ . El grupo fundamental es abeliano justamente cuando se presenta independencia del camino de reacción.

**Demostración:** escoja dos clases de homotopía de  $\pi(F(A), k)$ , definidas por los caminos de reacción  $P$  y  $Q$ ,  $R$  es otro camino de reacción, con origen en  $k$  y extremo en  $k'$ . Defina  $R' = Q^{-1}PR$ , y  $R'' = PR$ .  $R'$  y  $R''$  tienen ambos origen en  $k$  y extremo en  $k'$ . Si aplica la condición del teorema a  $R, R', R''$ , obtiene

$$\begin{aligned} V_R[P]V_R[Q] &= [R^{-1}PR][R^{-1}QR] = [R^{-1}PQR] = \\ &= [R^{-1}PQR] = [R^{-1}P^{-1}QPQ^{-1}PR] = [R^{-1}P^{-1}QPQR] = [R^{-1}QP^{-1}R] \\ &= [R^{-1}QR^{-1}][R^{-1}PR] = V_{R'}[Q]V_{R'}[P] = V_{R''}[Q]V_{R''}[P], \end{aligned}$$



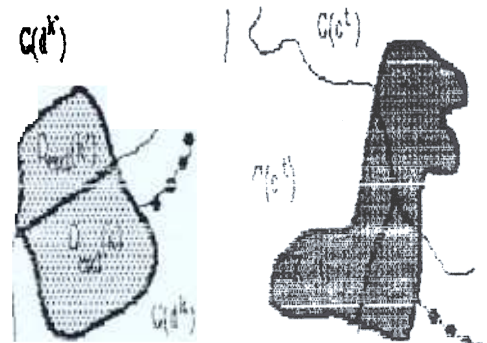
con lo cual, dado que  $V_R$  es un isomorfismo, se tiene  $[P][Q] = [Q][P]$ , i.e. el grupo fundamental  $\pi$  es abeliano. Como tanto  $R'$  como  $R''$  fueron definidos en términos de  $P$  y  $Q$ , y estos fueron representantes arbitrarios de clases de homotopía arbitrarias, la conmutatividad del producto en  $\pi$  implica la independencia para el isomorfismo  $V_R$  con respecto al camino de reacción escogido  $R$ . QED

Las propiedades de conmutatividad de los grupos fundamentales dependen de la diversidad de posibilidades de camino de reacción con origen y extremo en un punto fijo  $k$ , y éstas dependen de las propiedades de conexidad del conjunto de nivel en cuestión. En el caso más general,  $F(A)$  es múltiplemente conexo. Suponemos que tiene un número finito,  $m$ , de huecos (cada uno de éstos causado por el corte de un pico de nivel mayor o igual a  $A$ ). Las clases de homotopía dependen entonces de los bucles alrededor de cada uno de los  $m$  huecos, y de la posibilidad de dar diferente número de vueltas alrededor de cada uno de éstos, en todos los sentidos posibles. Considere las clases  $[P_1], [P_2], \dots, [P_m]$  de los bucles más sencillos posibles: a partir de  $k$ ,  $[P_i]$  es la clase de los caminos de reacción con **una sola vuelta** alrededor del hueco  $i$ -ésimo. Cualquier clase de homotopía de bucles puede ser expresada como un producto de estas  $m$  clases, con repeticiones, y potencias 1 ó -1 permitidas. El conjunto  $\{[P_i] : i = 1, \dots, m\}$  es entonces un conjunto de generadores para el grupo fundamental de  $F(A)$ . Así, este grupo es un **grupo libre** con un número finito de generadores. Es claro que solamente será abeliano cuando  $m = 1$  (o en el caso trivial  $m = 0$ ), pues si  $m > 1$ , los generadores  $[P_1], [P_2]$  no conmutan. Por otro lado, son de importancia los subgrupos abelianos, que en este caso adquieren, salvo el subgrupo trivial, la forma de grupos cíclicos infinitos. En efecto, para que un subgrupo  $G$  de  $\pi$  sea abeliano, es necesario y suficiente que contenga potencias (no nulas) de **un solo generador**. Pero en ese caso, dado que todas las potencias de los generadores son números enteros, se tiene que los grupos abelianos de  $\pi$  son todos isomorfos a subgrupos de  $(\mathbb{Z}, +)$ , es decir, todos ellos son grupos cíclicos infinitos.

Es de singular importancia que, de la cantidad inmensa de "posibilidades" de reacción que se tenían para el modelo geométrico clásico, se haya refinado la información esencial para el problema químico, y se haya encontrado un conjunto **finito** de generadores de **todo mecanismo de reacción**.

La conclusión de este trabajo es, ante todo, la constatación de la profundidad matemática necesaria a toda investigación seria en sus aplicaciones. El alcance del modelo cuya construcción explicamos es aún un problema abierto en la química. Sin embargo, da respuestas fuertes logrando generalizaciones antes inalcanzables sin cálculos muy difíciles, y por esto, crea caminos promisorios de investigación, tanto para químicos como para matemáticos, en los próximos años. Es, por otro lado, un trabajo importante el estudio de las implicaciones profundas a la química que puedan tener las profundizaciones de carácter matemático de los temas aquí esbozados: topología general, topología algebraica, teoría de grupos, sin olvidar la geometría diferencial subyacente a toda la construcción del modelo. El grupo de Paul Mezey, con ramificaciones en diversos países, incluido Colombia, ha sido uno de los pilares de este nuevo enfoque en química, y exige una participación cada vez más seria desde el punto de vista matemático. Más de una vez ha sido claro que el entendimiento serio de un concepto fundamental

ha sido piedra miliar de avances de carácter más aplicativo que puro, por la generalización que esta vía ha abierto. Es por lo tanto de suma importancia que, como matemáticos de buena formación pura, abramos los ojos a los problemas suscitados por lo que entre nieblas hemos llamado "matemática aplicada".



Construcción de cuencas en  $R^3$



Corte de  $E$  en el valor  $A$ .  
Construcción de la topología relativa,  $F(A)$ .

## BIBLIOGRAFIA

DAUDEL, Raymond. *La Chimie Quantique*. Colección "Que sais-je?". No. 1505. Presses Universitaires de France, Paris, 1973.

MEZEY, Paul. [MEZ1] *The Topology of Energy Hypersurfaces II. Reaction Topology Euclidean Spaces*. *Theoretica Chimica Acta*. 63, 9-33. Springer, Berlín, 1983.

[MEZ2] *The Topology of Energy Hypersurfaces III. The fundamental group of reaction mechanisms on potential energy hypersurfaces*. *Theor. Chim. Acta*. 67, 43-91, Berlín, 1983.

[MEZ3] *The topology of Energy Hypersurfaces IV. Generator sets for the fundamental group of reaction mechanisms and the complete set of reaction paths*. *Theoret. Chim. Acta* 67, 91-113, Berlín, 1983.

PRUGOVECKI, Eduard. *Quantum Mechanics in Hilbert Space*. Academic Press, New York, 1981.

SANA, Michel. *Surfaces de Potentiel et Réactivité Chimique*. Tesis de promoción. Laboratoire de Chimie Quantique. Faculté des Sciences, Université Catholique de Louvain, 1983.