

## Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

CÚMULOS DE AGUA COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES EN QUÍMICA ORGÁNICA. HIDRÓLISIS DEL ÓXIDO DE ETILENO

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

## QUÍMICO

PRESENTA:

IQI. Arturo Sauza de la Vega



Ciudad de México, México

Enero, 2018



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Carlos Amador Bedolla
Vocal:	Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy
Secretario:	Dr. Tomás Rocha Rinza
1er. Suplente:	Dr. Marcos Martínez García
2do. Suplente:	Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

El trabajo correspondiente a esta tesis se realizó en el salón 5 del Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

> Dr. Tomás Rocha Rinza Asesor de Tesis

M. en C. Wilmer Esteban Vallejo Narváez Supervisor técnico

IQI. Arturo Sauza de la Vega Sustentante Algunos resultados preliminares de este trabajo fueron presentados en:

### Simposio Interno del Instituto de Química

# Cúmulos de agua como catalizadores bifuncionales en química orgánica. Hidrólisis del óxido de etileno

Arturo Sauza de la Vega, Wilmer Esteban Vallejo Narváez, Tomás Rocha Rinza 15 y 16 de junio de 2017, Ciudad de México, México.

#### XVI REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA

# Cúmulos de agua como catalizadores bifuncionales en química orgánica. Hidrólisis del óxido de etileno

Arturo Sauza de la Vega, Wilmer Esteban Vallejo Narváez, Tomás Rocha Rinza 16 al 18 de noviembre de 2017, Puebla, México.

# Agradecimientos

#### Agradezco a

- La DGTIC-UNAM por los recursos computacionales en la supercomputadora MIZTLI mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-250.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo otorgado mediante una beca asociada al proyecto 253776, con la cual fue posible la realización de esta tesis.
- A la Facultad de Química, al Instituto de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Arturo Sauza de la Vega Ciudad de México, Enero 2018

## Resumen

El agua es uno de los compuestos más importantes de la naturaleza, siendo parte fundamental para el sostenimiento de la vida en el planeta ya que constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos y ambientales entre muchos otros de interés químico. Parte de esta relevancia se basa en las propiedades del  $H_2O$  como "disolvente universal" y su capacidad de reaccionar con una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos.

Al respecto, se realizó un estudio computacional de la hidrólisis del óxido de etileno en un medio neutro con los cúmulos de agua  $(H_2O)_n$  con n = 1 - 6 para determinar el efecto del tamaño del cúmulo sobre la hidrólisis y en particular sobre el papel de estos sistemas como catalizadores bifuncionales, el cual ya había sido observado en la formación de lluvia ácida (Chem. Comm., 2017, 53, 3516). Se utilizó el funcional de intercambio y correlación M06-2X de la teoría del funcional de la densidad con la base 6-311++G(2d,2p) para localizar las estructuras de mínima energía del cúmulo previo a la reacción, el estado de transición y el cúmulo molecular final. Sobre las estructuras obtenidas se hicieron cálculos de punto simple con la aproximación MP2 y el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ. Los cálculos de estructura electrónica indican que el tetrámero de agua es el cúmulo óptimo para la hidrólisis. Además, se empleó la teoría cuántica de átomos en moléculas para examinar el potencial rol de catalizador bifuncional de los cúmulos de agua en la reacción. Se observa que al incorporar un mayor número de moléculas de agua en el cúmulo, el oxígeno nucleofílico aumenta el carácter negativo de su carga atómica. De manera similar, en cúmulos de agua más grandes, el hidrógeno transferido al epóxido se vuelve más positivo con lo cual se estabiliza de manera más efectiva la carga negativa que se forma en el oxígeno del epóxido original como consecuencia de la reacción. El aumento del cúmulo de agua ocasiona que las interacciones por enlace de hidrógeno sean más fuertes como se refleja en los índices de deslocalización correspondientes.

## Abstract

Water is one of the most important compounds in nature, it is a fundamental part for the support of life on the planet since it is indispensable for the development of biological and environmental processes among many others of chemical interest. Part of this relevance is because of the properties of  $H_2O$  as "universal solvent.<sup>a</sup>nd its ability to react with a wide variety of organic and inorganic substrates.

A computational study of the hydrolysis of ethylene oxide in a neutral medium with the water clusters  $(H_2O)_n$  (n = 1-6) was carried out to establish the cluster size on the hydrolysis reaction, in particular on the role of these systems as bifunctional catalysts, which had already been observed in the formation of acid rain (*Chem. Comm.*, 2017, 53, 3516). The M06-2X DFT exchange and correlation functional was used with the 6-311++G(2d,2p) basis set to locate the minimum energy structures for the molecular clusters prior to the reaction, the transition state and the final molecular cluster. Single point calculations were made on the optimized structures with the MP2 approach and the aug-cc-pVTZ basis set. Electronic structure calculations suggest the water tetramer is the optimum water cluster for the hydrolysis reaction. In addition, the quantum theory of atoms in molecules was used to study the water clusters as a bifunctional catalyst in the reaction. It is observed that increasing the number of water monomers in the molecular cluster, the nucleophilic oxygen increases its negative atomic charge. In a similar way, in large water clusters the hydrogen atom transferred to the epoxide increases its positive atomic charge, thereby stabilizing the negative charge formed on the oxygen of the original epoxide as a consequence of the reaction. The increase of the water cluster causes the hydrogen bonds to be stronger as reflected on the corresponding delocalization indexes.

# Índice general

		P	ág	ina
Re	esum	nen		1
Ín	dice	de figuras		6
Ín	dice	de tablas		9
$\mathbf{A}$	brevi	iaciones		11
1.	Intr	roducción		13
	1.1.	El agua y la importancia de los enlaces de hidrógeno	•	13
		1.1.1. Enlace de hidrógeno	•	15
		1.1.2. Cooperatividad del enlace de hidrógeno	•	17
	1.2.	Catalizadores bifuncionales	•	20
	1.3.	Epóxidos	•	22
<b>2</b> .	Obj	jetivos		<b>24</b>
	2.1.	Objetivo general	•	24
	2.2.	Objetivos particulares	•	24
3.	Mai	rco Teórico		26
	3.1.	Generalidades	•	26
		3.1.1. Ecuación de Schrödinger	•	27
	3.2.	Métodos de estructura electrónica	•	29
		3.2.1. Método Variacional	•	29
		3.2.2. Aproximación de Hartree-Fock	•	31
		3.2.2.1. Método de campo autoconsistente		33
		3.2.2.2. Correlación electrónica	•	34
		3.2.3. Método de Møller-Plesset	•	35

	35	
	39	
	42	
	42	
	43	
	45	
	47	
	47	
	49	
	51	
	51	
	52	
	55	
	56	
	58	
	58	
	60	
	61	
	61	
	67	
	68	
la		
	70	
	76	
	76	
	77	
	78	
Referencias 90		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

# Índice de figuras

1.1.	Dependencia de la densidad y la compresibilidad del agua con la temperatura. Las	
	gráficas fueron tomadas de la referencia $[4]$	14
1.2.	Dependencia de la viscosidad y el coeficiente de difusión del agua con la presión.	
	Las gráficas fueron tomadas de la referencia [4]	14
1.3.	Ejemplos de enlaces de hidrógeno presentes en el agua	17
1.4.	Ciclos homodrómicos y antidrómicos de enlace de hidrógeno	18
1.5.	Evidencia experimental y computacional de cooperatividad en enlaces de hidrógeno	19
1.6.	Variación de las cargas atómicas de los átomos de H y N en los cúmulos $(HCN)_n$ con	
	$\mathbf{n}=1-10$ en función del tamaño del cúmulo. Las optimizaciones de geometría se	
	realizaron con la aproximación MP2/6-311++G(d,p) y los valores de cargas atómi-	
	cas se determinaron usando la teoría cuántica de átomos en moléculas	21
1.7.	Óxido de etileno, el epóxido más sencillo. Las esferas de color negro, gris y rojo	
	representan átomos de C, H y O, respectivamente	22
1.8.	Molécula de etilenglicol. El código de colores es el mismo que el utilizado en la	
	Figura 1.7	23
2.1.	Reacción global de hidrólisis de óxido de etileno	24
2.2.	Esquema del perfil energético para la reacción global de la hidrólisis de óxido de etileno. Los reactivos son el óxido de etileno y el cúmulo $(H_2O)_n$ , los cuales forman el aducto $(CH_2)_2O\cdots(H_2O)_n$ . Luego, este cúmulo molecular da lugar al estado de transición y después al agregado de etilenglicol con $(H_2O)_n$ , y finalmente a la	
	disociación de este sistema que es el producto final de la reacción $\ldots \ldots \ldots$	25
3.1.	Esquema del modelo continuo de disolvente con cavidad esférica	47
3.2.	Puntos críticos nucleares (PCN), de enlace (PCE) y de anillo (PCA) en la estructura	
	de la cafeína. También se muestran algunos contornos de densidad electrónica. En	
	la figura no se colocan las etiquetas de los PCE de los enlaces $C-H$ ni los PCNs de	
	los hidrógenos, para tener más claridad en la misma [81]	54

5.1.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots H_2O \rightarrow [C_2H_4O\cdots H_2O]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p)
5.2.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots(H_2O)_2 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_2]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots H_2O$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p)
5.3.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots(H_2O)_3 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_3]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_2$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p) 62
5.4.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots(H_2O)_4 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_4]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_3$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p) 63
5.5.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots(H_2O)_5 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_5]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_4$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p)
5.6.	Estructuras optimizadas para la reacción $C_2H_4O\cdots(H_2O)_6 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_5$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p) 63
5.7.	Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno, $C_2H_4O$ , con los cúmulos de agua $(H_2O)_n$ (n = 1 - 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma $E(C_2H_4O)+E((H_2O)_n)$
5.8.	Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06- $2X/6-311++G(2d,2p)$ para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O, con los cúmulos de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n = 1 - 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma $E(C_2H_4O)+E((H_2O)_n)$
5.9.	Perfiles de energía libre de Gibbs calculadas con la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O, con los cúmulos de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n = 1 - 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma $G(C_2H_4O)+G((H_2O)_n)$
5.10	. Perfiles de energía libre de Gibbs calculadas con la aproximación MP2/aug-cc- pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O, con los cúmulos de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n = 1 - 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma $G(C_2H_4O)+G((H_2O)_n)$ . 66
5.11	. Cambios en las cargas atómicas QTAIM del oxígeno nucleofílico $(O_N)$ y del hidrógeno transferido al epóxido $(H_E)$ . Asimismo, se muestran los valores correspondientes a los promedios de los oxígenos e hidrógenos dentro de los cúmulos de agua. Los valores en el punto n = 0 corresponde a la molécula de H <sub>2</sub> O aislada

5.12.	Cambios en las cargas atómicas QTAIM del oxígeno del óxido de etileno y del car-
	bono sobre el cual se da el ataque del oxígeno nucleofílico en los cúmulos moleculares
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ con $n = 1 - 6$ . Los valores en el punto $n = 0$ corresponde a la
	molécula de $C_2H_4O$ aislada
5.13.	Izquierda: Índices de deslocalización dentro de los cúmulos moleculares $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$
	con n $=$ 3–6 para los pares de átomos involuc rados en la formación y ruptura de
	enlaces durante el paso limitante de la velocidad para la hidrólisis del óxido de
	etileno con densidad electrónica MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p).
	Derecha: Cambios en dichos índices tras la formación del estado de transición. Los
	incrementos/decrementos de $\delta(\Omega,\Omega')$ se indican en color rojo/azul $\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\$
5.14.	Índices de deslocalización del oxígeno nucleofílico $(O_N)$ y el carbono sobre el cual se
	da el ataque en los cúmulos moleculares $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ con $n$ = 1 – 6
5.15.	Índices de deslocalización del oxígeno del óxido de etileno (O1) y el carbono sobre
	el cual se da el ataque en los cúmulos moleculares $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ con $n$ = 1 – 6 73
5.16.	Energía de enlace de hidrógeno para la interacción $O1\cdots H_E$ y valor promedio para
	todos los EH presentes dentro de los aductos supramoleculares $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$

\_\_\_\_\_

$\mathrm{con}\ n = 1\text{-}6.\ .\ .\ .\ .$		
---	--	--

# Índice de tablas

3.1.	Tipos de puntos críticos estables de la densidad electrónica	54
5.1.	Valores de energía de activación calculados mediante la aproximación M06-2X/6- $311++G(2d,2p)$ para cada una de las reacciones mostradas en la Figura 2.1. Los valores se presentan en kcal/mol.	67
5.2.	Valores de energía de activación calculados mediante la aproximación MP2/aug-cc- pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) para cada una de las reacciones mostradas en la Figura 2.1. Los valores se presentan en kcal/mol	67
A.1.	Cambios en energías electrónicas, $\Delta E$ , energías libre de Gibbs, $\Delta G$ , entalpías, $\Delta H$ y contribuciones entrópicas, $-T\Delta S$ , para las especies involucradas en la ecuación (5.1) con respecto a los reactantes separados. Los valores (en kcal/mol) se determinaron a través de la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p)	80
A.2.	Cambios en energías electrónicas, $\Delta E$ , energías libre de Gibbs, $\Delta G$ , entalpías, $\Delta H$ y contribuciones entrópicas, $-T\Delta S$ , para las especies involucradas en la ecuación (5.1) con respecto a los reactantes separados. Los valores (en kcal/mol) se determinaron a través de la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p)	81
A.3.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el monómero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas	82
A.4.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el dímero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas	83
A.5.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el trímero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas	84

A.6.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a	
	interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el	
	tetrámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas	85
A.7.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a	
	interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el	
	pentámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas	86
A.8.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a	
	interacciones intra e intermoleculares del cúmulo molecular $\mathrm{C_2H_4O}\cdots(\mathrm{H_2O})_6$ de la	
	hidrólisis del óxido de etileno con el hexámero de agua. Los valores se reportan en	
	unidades atómicas.	87
A.9.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a	
	interacciones intra e intermoleculares del estado de transición $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger}$	
	de la hidrólisis del óxido de etileno con el hexámero de agua. Los valores se reportan	
	en unidades atómicas.	88

# Abreviaciones

$\mathbf{EH}$	Enlace de Hidrógeno
$\mathbf{DFT}$	Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional
	Theory en inglés)
$\mathbf{HF}$	Hartree-Fock
MP2	Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden
$\mathbf{SD}$	Determinante de Slater (Slater Determinant en inglés)
$\mathbf{SCF}$	Método de Campo Autoconsistente (Self-Consistent Field en
	inglés)
LDA	Aproximación Local de la Densidad (Local Density Approxi-
	mation en inglés)
$\operatorname{GEH}$	Gas de Electrones Homogéneo
LSDA	Aproximación Local de la Densidad de Espín (Local Spin Den-
	sity Approximation en inglés)
$\mathbf{GGA}$	Aproximación de Gradiente Generalizado (Generalized Gra-
	dient Approximation en inglés)
SCRF	Método de Campo de Reacción Autoconsistente (Self-
	Consistent Reaction Field)
$\mathbf{SMD}$	Modelo de Disolvente de la Densidad (Solvation Model Den-
	sity en inglés)
RHS	Lado derecho de la ecuación (Right-Hand Side en inglés)
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (Quantum Theory
	of Atoms in Molecules en inglés)
PCN	Punto Crítico Nuclear
PCE	Punto Crítico de Enlace
PCA	Punto Crítico de Anillo
PCC	Punto Crítico de Caja
$\mathbf{TS}$	Estado de Transición (Transition State en inglés)

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. El agua y la importancia de los enlaces de hidrógeno

La historia nos muestra que la civilización humana y el agua están estrechamente relacionadas. El surgimiento y la caída de las antiguas civilizaciones, tales como la griega, romana, egipcia, por mencionar algunas, pueden relacionarse con la escasez del suministro de agua generada por de cambios climáticos y las actividades antropogénicas [1]. Tanta es la importancia del agua que ha sido tema central a lo largo del desarrollo de la humanidad. Pongamos como ejemplo a la civilización maya, que dependía de ciclos constantes de lluvia para la producción agrícola, por lo que se vieron en la necesidad de desarrollar diversas estrategias para almacenar agua [2]. Por otra parte, Empédocles consideró al agua como uno de los cuatro elementos que conforman a todas las cosas. Asimismo, Tales propuso que el mundo es la manifestación de una realidad a la cual identificó con el agua. Aristóteles sugirió que de los cuatro elementos que componen a todos los cuerpos, el agua y la tierra son pesadas mientras que el aire y el fuego son ligeros. Además, la propiedad de fluir del agua fue un gran problema para el filósofo mecanicista Robert Boyle, quien no podía extender dicha propiedad a su modelo corpuscular, así como tampoco pudo proporcionar una explicación a la solidificación del agua líquida para dar hielo [3]. En pocas palabras, el agua ha sido un tema común en la historia de la humanidad considerado por los filósofos de la antigua Grecia, los alquimistas y finalmente por los químicos de la actualidad.

El agua es uno de los compuestos más importantes de la naturaleza así como uno de los más familiares dado que es fundamental para el sostenimiento de la vida en el planeta así como por la gran cantidad de usos que le damos diariamente [4]. Con frecuencia se le resta importancia al estudio de una molécula tan común, sin embargo, el agua sigue siendo un tema de interés dado que constituye un factor indispensable para el desarrollo de procesos biológicos como la vida y ambientales como el efecto invernadero entre muchos otros de interés químico [5–7].

Por lo que se refiere a sus propiedades, el agua presenta propiedades físicas y químicas excepcionales tales como [4]:

- La dependencia de la densidad,  $\rho$ , y de la compresibilidad,  $\chi_T$ , con la temperatura (Figura 1.1),
- la viscosidad  $(\eta)$  y el coeficiente de difusión (D) como función de la presión (Figura 1.2),
- la elevada capacidad calorífica,
- los altos puntos de fusión y ebullición [8],
- la autodisociación en iones hidronio e hidroxilo [9],
- la ionización y solvatación de ácidos, bases, sales y moléculas orgánicas,
- la generación de estructuras organizadas de moléculas anfifílicas y
- la formación de micelas [4].



Figura 1.1: Dependencia de la densidad y la compresibilidad del agua con la temperatura. Las gráficas fueron tomadas de la referencia [4].



Figura 1.2: Dependencia de la viscosidad y el coeficiente de difusión del agua con la presión. Las gráficas fueron tomadas de la referencia [4].

Estas peculiaridades del agua y muchas otras son debidas en gran medida a que se establece una densa red de interacciones no covalentes llamadas enlaces de hidrógeno (EH).

#### 1.1.1. Enlace de hidrógeno

Para la década de los 1930s se habían descrito varias interacciones entre el hidrógeno con algunas moléculas y átomos electronegativos. Fue hasta que Linus Pauling dio importancia al EH en su libro *The Nature of the Chemical Bond* en donde escribió [10]:

"Under certain conditions an atom of hydrogen is attracted by rather strong forces to two atoms, instead of only one, so that it may be considered to be acting as a bond between them. This is called the hydrogen bond."

En su mismo texto, Pauling considera que el EH es una interacción que tiene principalmente contribuciones electrostáticas en vista de la valencia del hidrógeno [11], más específicamente, Pauling escribió [10]:

"A hydrogen atom, with only one stable orbital, cannot form more than one pure covalent bond and that the attraction of two atoms observed in hydrogen-bond formation must be due largely to ionic forces."

La definición del enlace de hidrógeno ha ido cambiando con el tiempo, pasando por definiciones como la de Pimentel y McClellan [12] donde se dice que el EH existe si se lleva a cabo la formación de un enlace y está involucrado espacialmente un átomo de hidrógeno, siendo esta definición muy generalizada. Por otra parte, Steiner sugirió que el enlace de hidrógeno es una interacción del tipo  $X-H\cdots A$  en donde X-H actúa como un donador de protón para A, recuperando así el concepto químico de ácidos y bases de Brønsted-Lowry [13]. La definición de enlace de hidrógeno acuñada recientemente por la IUPAC es [14]:

"The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X-H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation."

En cuanto a la interacción tipo  $X-H\cdots Y-Z$ , se establece una lista de criterios que debe cumplir para que sea considerada como un enlace de hidrógeno [14]:

- Las fuerzas involucradas en la formación del EH son de origen electrostático, y aquellas que surgen de la transferencia de carga entre el donador y el aceptor conducen a la formación de un enlace covalente parcial entre H y Y. Además, el componente de dispersión puede ser importante en la interacción.
- 2. Los átomos X y H están enlazados covalentemente y el enlace X-H es polarizado y la fuerza del enlace H $\cdots$ Y aumenta con la electronegatividad de X.
- 3. El ángulo X-H···Y es frecuentemente lineal (180°) y entre más cercano sea a 180°, más fuerte es el EH y menor es la distancia H···Y.
- 4. La distancia del enlace X−H aumenta con la formación del EH lo cual se refleja en un corrimiento al rojo en su frecuencia de estiramiento y también incrementa la absorción de dicha vibración en el infrarrojo. Entre más grande sea la distancia del enlace X−H en X−H···Y más fuerte será la interacción H···Y. Al mismo tiempo, se asocian nuevos modos vibracionales con la formación de la interacción.
- 5. El enlace de hidrógeno  $X-H \cdots Y-Z$  conduce a señales características en <sup>1</sup>H-RMN que incluyen la desprotección del protón en el donador de enlace de hidrógeno X-H.
- 6. La energía libre de Gibbs para la formación del EH debe ser mayor en magnitud que la energía térmica del sistema para que la interacción pueda detectarse experimentalmente [14].

Algunas de las característica del enlace de hidrógeno son [14]:

- 1. El pK<sub>a</sub> de X-H y el pK<sub>b</sub> de Y-Z en un solvente dado correlaciona fuertemente con la energía del EH X-H···Y-Z formado entre ellos [14].
- Los enlaces de hidrógeno están involucrados en reacciones de transferencia de protón (X−H···Y → X···H−Y) por lo que se les puede considerar como precursores parcialmente activados para estos fenómenos [14].
- 3. La presencia de EH influencia la manera en que se empaquetan ciertas estructuras cristalinas [14].
- 4. La energía de interacción del EH se relaciona con el grado de transferencia de carga entre el donador y el aceptor del protón [14].
- 5. El análisis de la topología de la densidad electrónica en el EH en sistemas con enlaces de hidrógeno muestran que en general hay una trayectoria de enlace entre H y Y además de un punto crítico de enlace entre estos [14].

El H<sub>2</sub>O tiene dos sitios O-H donadores de EH y dos sitios aceptores, los cuales corresponden a los pares de electrones libres tal como se aprecia en la Figura 1.3. La disposición de estos sitios proporciona una geometría tetraédrica respecto al átomo de oxígeno, lo que confiere la habilidad única de formar redes tridimensionales extendidas de enlaces de hidrógeno [4].



Figura 1.3: La molécula de agua forma cuatro enlaces de hidrógeno con las moléculas vecinas.

La formación de hielo tiene la peculiaridad de que las moléculas de agua forman arreglos similares a la estructura del diamante. Esto es, cada molécula de agua tiene un número de coordinación cuatro y los primeros vecinos a cada molécula de agua están posicionadas en disposiciones tetraédricas, donde el ángulo H-O-H aumenta a 106°, mientras que en el vapor es de 104.5° [4]. Se ha reportado que al aplicar altas presiones al hielo se han obtenido hasta doce diferentes estructuras cristalinas [15], donde los átomos de oxígeno se reorganizan de manera que adquieren diferentes posiciones, cambiando las redes de EH.

#### 1.1.2. Cooperatividad del enlace de hidrógeno

Como resultado del estudio de la estructura molecular así como del empleo de técnicas de simulación tales como Monte Carlo y métodos de dinámica molecular es que se han tenido grandes avances en el entendimiento del agua para lo cual se han calculado muchas propiedades [16– 18]. El éxito de estos métodos ha llevado a una buena descripción de líquidos más complejos como argón líquido [19], sin embargo, esto no explica en su totalidad el efecto como solvente en sistemas químicos o biológicos reales debido a que no hay consideración de los efectos cooperativos y anticooperativos del EH. El enlace de hidrógeno se puede ver afectado por la presencia de otros EHs en el sistema, donde se dice que existe un efecto cooperativo cuando la formación de una de estas interacciones favorece la formación de otras y el efecto será anticooperativo cuando un EH disminuye la energía de formación de otros. A estos efectos de cooperatividad y anticooperatividad se les conoce como efectos no aditivos del enlace de hidrógeno [20].

La cooperatividad se relaciona con cadenas de enlaces de hidrógeno donde hay donadores y aceptores simples que apuntan en una sola dirección, por ejemplo, ciclos homodrómicos (Figura 1.4 (a)). Asimismo, la anticooperatividad se suele asociar con sistemas que presentan aceptores o donadores dobles de enlaces de hidrógeno que son llamados ciclos antidrómicos (Figura 1.4 (b)) [21].



Figura 1.4: (a) Ciclo homodrómico y (b) antidrómico de enlaces de hidrógeno en el tetrámero de agua.

Existe evidencia experimental de los efectos cooperativos en cúmulos de agua, donde por la existencia de la cooperatividad del EH se tiene que las moléculas de agua están más cercanas en los cúmulos moleculares que incluyen un mayor número de monómeros. La Figura 1.5 muestra la tendencia de disminución de la distancia entre los oxígenos.Este resultado se ha visto en diversos trabajos computacionales donde mencionan que las interacciones de EH se vuelven más fuertes con cúmulos más grandes [19, 22, 23].



Figura 1.5: Distancia entre oxígenos dentro de los cúmulos de agua como función del tamaño del sistema. Se grafican valores experimentales con tres tipos distintos de cálculos de estructura electrónica. La Figura fue tomada de la referencia [24].

## **1.2.** Catalizadores bifuncionales

La catálisis se presenta de diferentes maneras, por ejemplo, superficies o complejos metálicos, enzimas u organocatalizadores. Desde hace más de 20 años, dentro del campo de aplicación de los organocatalizadores y con la inspiración dada por los catalizadores enzimáticos, se ha trabajado en el diseño de moléculas orgánicas que funcionen como catalizadores bifuncionales, teniendo entre ellos a varios derivados de alcaloides, tioureas, complejos monometálicos, heterociclos poliaromáticos por mencionar algunos [25–27].

La catálisis bifuncional es aquella en la que hay dos tipos distintos de sitios activos que actúan juntos para catalizar una reacción. En principio, los dos sitios activos podrían participar en el mismo paso de la reacción a través de una reacción concertada o podrían activarse en diferentes pasos dentro de un mecanismo de reacción [28].

Un ejemplo de catalizador bifuncional es aquel que activa un sitio nucleofílico y otro electrofílico. La manera en como funciona un catalizador bimetálico consiste en la modificación de la actividad catalítica de un metal tras la adición de otro átomo metálico. El segundo metal puede ejercer cierta influencia vía efectos de ligando, tal como se observa en los catalizadores a base de platino que son modificados al acoplar elementos de la primera serie de transición, tales como níquel, cobalto, hierro o titanio, lo cual mejora el rendimiento en reacciones de reducción [28]. Hay evidencia experimental de que mediante interacciones no covalentes tipo  $\pi$  por parte de ligandos poliaromáticos se modifican las propiedades electrónicas de un sustrato, actuando así tales ligantes con centros metálicos como oro o iridio como catalizadores [29–31].

De manera análoga, los efectos de cooperatividad que existen en los EH pueden originar que un extremo de un cúmulo molecular dado se vuelva más nucleofílico y el otro más electrofílico. Lo anterior se ilustra en las Figuras 1.6 (a) y (b) en donde se indica que al aumentar el número de moléculas en cúmulos de HCN, la carga promedio de los átomos de nitrógeno se incrementa, en particular la de los N terminales. Ídem para los átomos de hidrógeno y los H terminales.

Se ha visto que los cúmulos de agua pueden actuar como catalizadores bifuncionales, en específico en la formación de  $H_2SO_4$  a través de la reacción de  $SO_3$  con  $H_2O$  en la atmósfera [32]. Las moléculas de agua circundantes de la reacción de adición entre el agua y el trióxido de azufre aumentan la nucleofilia y la electrofilia de estos reactivos. Este resultado constituye la motivación principal de este trabajo, que es establecer si las moléculas de agua pueden ejercer ese mismo tipo de catálisis en un sustrato orgánico. Para ello se propone el estudio de la hidrólisis del óxido de etileno como consecuencia de su interacción con cúmulos de agua de distintos tamaños.



(b) Cargas QTAIM para el nitrógeno.

Figura 1.6: Variación de las cargas atómicas de los átomos de H y N en los cúmulos  $(HCN)_n$  con n = 1 - 10 en función del tamaño del cúmulo. Las optimizaciones de geometría se realizaron con la aproximación MP2/6-311++G(d,p) y los valores de cargas atómicas se determinaron usando la teoría cuántica de átomos en moléculas.

### 1.3. Epóxidos

En todas las áreas de la Química, la estructura es de mucha importancia. Tal es el caso de los compuestos que contienen oxígeno en sus grupos funcionales, como es el caso de los alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y sus derivados, los cuales son fundamentales en la química orgánica y en la bioquímica [33]. Los alcoholes poseen en su estructura el grupo funcional hidroxilo (-OH), el cual le confiere ciertas propiedades al compuesto tal como es una alta polaridad o la capacidad de formar EHs. De la misma forma, los dioles son alcoholes con dos grupos hidroxilos presentes. Éstos son altamente reactivos, pueden presentar reacciones de oxidación, eliminación, sustitución nucleofílica, esterificación, conversión a éteres, por mencionar algunas [33].

Los epóxidos son compuestos en los cuales se presentan los enlaces C-O-C al igual que en los éteres, pero en los epóxidos se forma un anillo de tres miembros [33]. Mientras que los éteres suelen ser poco reactivos, los epóxidos son muy reactivos ante la presencia de ácidos y con muchas bases, debido a la tensión que existe en el anillo. Las reacciones de apertura de epóxidos son muy útiles en síntesis orgánica [34].

La alta reactividad de los epóxidos se ve claramente en sus reacciones con nucleófilos, como pueden ser iones halogenuro para obtener halohidrinas. Estos compuestos en medio ácido acuoso o alcohólico forman dioles o éteres respectivamente [34].



Figura 1.7: Óxido de etileno, el epóxido más sencillo. Las esferas de color negro, gris y rojo representan átomos de C, H y O, respectivamente.

El epóxido más sencillo es el óxido de etileno (Figura 1.7), el cual es un intermediario en la fabricación de etilenglicol (Figura 1.8), que a su vez es utilizado como anticongelante automotriz y para obtener poliésteres. Cada año se producen más de 4 millones de toneladas de óxido de etileno solamente en los Estados Unidos, mediante la oxidación con aire del etileno sobre un catalizador de óxido de plata a 300°C [9].



Figura 1.8: Molécula de etilenglicol. El código de colores es el mismo que el utilizado en la Figura 1.7.

Los epóxidos se pueden hidrolizar en medios ácidos, básicos o neutros [35]. Existe evidencia experimental de que la apertura de epóxidos ocurre en agua neutra a 20°C, sin embargo, la reacción es muy lenta [36], por lo que la hidrólisis de estos compuestos suele realizarse a 60 o 100°C [37]. Además, también hay resultados que sugieren que la apertura del epóxido en esta reacción se da por la adición nucleofílica de una molécula de agua [38], haciendo énfasis en el hecho que el óxido de etileno se hidroliza a 100°C para la obtención de etilenglicol [39, 40].

## Capítulo 2

## Objetivos

Dada la capacidad del óxido de etileno de participar en una reacción de hidrólisis en medio neutro, se propone realizar el estudio computacional de las seis reacciones mostradas en la Figura 2.1, donde n = 1 para el monómero de agua hasta n = 6 para el hexámero de agua.



Figura 2.1: Reacción global de la hidrólisis de óxido de etileno.

## 2.1. Objetivo general

Determinar mediante el uso de cálculos de estructura electrónica y análisis de topología químico cuántica si hay una importante disminución de la energía de activación para la reacción de hidrólisis del óxido de etileno por la acción de cúmulos de agua como catalizadores bifuncionales.

## 2.2. Objetivos particulares

- Determinar los perfiles energéticos (Figura 2.2) para las reacciones planteadas en la Figura 2.1.
- Analizar el efecto del tamaño del cúmulo de agua en la reacción de hidrólisis del óxido de etileno.

• Establecer los efectos cooperativos asociados a los enlaces de hidrógeno y determinar si los cúmulos de agua tienen un rol de catalizador bifuncional en la hidrólisis del óxido de etileno.



Figura 2.2: Esquema del perfil energético para la reacción global de la hidrólisis de óxido de etileno. Los reactivos son el óxido de etileno y el cúmulo  $(H_2O)_n$ , los cuales forman el aducto  $(CH_2)_2O\cdots(H_2O)_n$ . Luego, este cúmulo molecular da lugar al estado de transición y después al agregado de etilenglicol con  $(H_2O)_{n-1}$  y finalmente a la disociación de este sistema que es el producto final de la reacción.

## Capítulo 3

## Marco Teórico

En el presente capítulo se discuten los fundamentos de los métodos químico-cuánticos que se utilizaron para el desarrollo de esta tesis. Entre los métodos que se emplearon se encuentran el uso de funcionales híbridos de gradiente generalizado de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). También se describen las aproximaciones Hartree-Fock (HF) y la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden (MP2) [41]. En cuanto a modelos de disolvente, se discute sucintamente el modelo de solvatación basado en la densidad electrónica. Finalmente, se considera brevemente la teoría cuántica de átomos en moléculas.

### 3.1. Generalidades

La naturaleza cuantitativa de las teorías científicas pueden ser verificadas mediante alguna clase de experimento [42], tal como ocurre con la mecánica clásica establecida por Isaac Newton, la cual ha sido aplicada a una amplia gama de sistemas dinámicos. Sin embargo, hay resultados que demuestran las limitantes de esta teoría como la catástrofe del ultravioleta en el experimento de radiación del cuerpo negro así como la incapacidad de explicar fenómenos como el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones y los núcleos o la estabilidad de átomos o moléculas. De acuerdo con Paul Dirac: "The necessity to depart from classical ideas when one wishes to account for the ultimate structure of matter may be seen, not only from experimentally established facts, but also from general philosophical grounds" [43]. Las ideas resultantes para explicar el comportamiento de la materia a nivel atómico y molecular conllevaron al nacimiento de la teoría cuántica. De acuerdo con el primer postulado de la mecánica cuántica, se establece que el estado de un sistema está dado por su función de onda  $\psi$ , la cual contiene toda la información del sistema en estudio. Del mismo modo,  $|\psi|^2$  se interpreta como la densidad de probabilidad de la posición de las partículas del sistema de interés.

Una gran diferencia entre la mecánica clásica y cuántica, es que la mecánica clásica es determinista mientras que la mecánica cuántica es probabilista [41], ésta es la razón por la que científicos como Albert Einstein o David Bohm consideran a la teoría cuántica como inconclusa [44]. Sin embargo, la mecánica cuántica ha sido aplicada exitosamente en muchos sistemas y procesos de interés químico [41, 45]. De acuerdo con Niels Bohr "... those who do not feel deeply shocked by first contact with the quantum theory, the only explanation is that they have not understood it yet".

### 3.1.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se expresa de la siguiente manera<sup>1</sup>

$$i\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(\mathbf{r},t), \qquad (3.1)$$

con la cual se puede calcular el estado futuro del sistema si se conoce la función de onda en un instante  $t_0$ . Además, el Hamiltoniano de una molécula se puede expresar como:

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V},\tag{3.2}$$

donde  $\widehat{T}$  corresponde al operador de energía cinética y  $\widehat{V}$  al operador de energía potencial.

Los sistemas de interés en este trabajo pueden ser abordados desde una perspectiva de funciones de onda de estados estacionarios<sup>2</sup> [46], mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \tag{3.4}$$

$$\psi(\mathbf{r},t) = \xi(t)\Psi(\mathbf{r}),\tag{3.3}$$

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Las}$  unidades utilizadas en este capítulo son unidades atómicas.

 $<sup>^{2}</sup>$ Al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se realiza una separación de variables tal que

donde  $\xi(t)$  es la parte de la función de onda dependiente del tiempo y  $\Psi(\mathbf{r})$  es la función de onda dependiente de las coordenadas espaciales. Esta separación se puede hacer cuando el operador de energía potencial  $\hat{V}$  no depende explícitamente del tiempo. Los estados resultantes en la ecuación (3.3) se conocen como estados estacionarios porque el cuadrado de la función de onda no depende del tiempo.

La función de onda de un sistema electrónico debe cumplir las siguientes características [47]:

- 1. Ser cuadrática integrable, lo que implica que  $\lim_{r\to\infty} \Psi = 0$ , esto es que la  $\Psi$  debe tener un valor nulo en las fronteras del sistema,
- 2. univaluada,
- 3. continua y
- 4. antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera<sup>3</sup>.

El operador Hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones es<sup>4</sup>:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{M_{A}} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A}Z_{B}}{r_{AB}}, \quad (3.5)$$

donde A y B se refieren a etiquetas de los núcleos. Ídem para i y j con los electrones del sistema. De la misma manera,  $Z_X$  denota la carga del núcleo X y  $r_{iA}$ ,  $r_{ij}$  y  $r_{AB}$  indican distancias núcleoelectrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente. Los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación (3.5) representan a la energía cinética de los electrones y de los núcleos, mientras que los tres términos restantes denotan a las interacciones núcleo-electrón, electrónelectrón y núcleo-núcleo.

Una aproximación que simplifica la ecuación (3.4) es la de Born-Oppenheimer, en la que debido a la enorme diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones, podemos considerar a los núcleos como fijos en el espacio [49]. Bajo esta aproximación, los términos de energía cinética de los núcleos y la interacción entre ellos en la ecuación (3.5) pueden ser omitidos para ser tratados de manera separada, obteniendo así un Hamiltoniano referente al movimiento de los electrones:

$$\dot{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el},\tag{3.6}$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>En caso de que la función de onda fuera simétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones en el sistema, la función de onda del estado basal de átomos equivaldría a productos del orbital 1s, i.e., para <sub>6</sub>C la función de onda sería correspondiente a  $1s^6$ , para <sub>8</sub>O sería  $1s^8$ , para <sub>92</sub>U sería  $1s^{92}$ , etc. Al llegar a esto no habría una explicación para la periodicidad de los elementos. Además, los resultados para una función de onda antisimétrica se ajustan a las observaciones de espectroscopía atómica y molecular [48].

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>En esta expresión no hay consideración de los efectos relativistas como el espín electrónico.

donde el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{el}$  es

$$\widehat{H}_{el} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2}_{\widehat{T}_e} \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\widehat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{ee}},$$
(3.7)

en el cual se omiten los términos que corresponden a la energía cinética de los núcleos y de su repulsión coulómbica.

La energía  $E_{el}$  en la ecuación (3.6) es la energía electrónica y tiene una dependencia paramétrica con las coordenadas nucleares ( $\mathbf{q}_A$ ) de manera tal que

$$E = E_{el} + V_{nn},\tag{3.8}$$

donde  $V_{nn}$  es la repulsión internuclear. De esta manera, la ecuación de Schrödinger electrónica junto con la aproximación de Born-Oppenheimer asigna un valor de energía a cada conjunto de posiciones nucleares  $\mathbf{q}_A$ ,

$$\left(\widehat{H}_{el}(\mathbf{q}_i;\mathbf{q}_A) + \widehat{V}_{nn}(\mathbf{q}_A)\right)\Psi_{el}(\mathbf{q}_i;\mathbf{q}_A) = E(\mathbf{q}_A)\Psi(\mathbf{q}_i;\mathbf{q}_A).$$
(3.9)

### 3.2. Métodos de estructura electrónica

La ecuación de Schrödinger sólo tiene solución exacta para sistemas monoelectrónicos tal como el átomo de hidrógeno. No obstante, para sistemas polielectrónicos es necesario utilizar algún método químico-cuántico para aproximar la función de onda y la energía exacta del estado basal. Dentro de estas aproximaciones, los métodos *ab initio* se enfocan en obtener una función de onda aproximada empleando un Hamiltoniano correcto, y no usando datos experimentales salvo las constantes físicas fundamentales. La primera aproximación de estructura electrónica que se discute en esta tesis es el método de Hartree-Fock, que en muchos casos constituye una buena aproximación a la función de onda del estado basal de un sistema electrónico, además de que es el punto de partida para muchos métodos de estructura electrónica más precisos.

Antes de entrar en detalle con la aproximación Hartree-Fock, se discutirá el método variacional, el cual constituye la base de la teoría HF.

#### 3.2.1. Método Variacional

El método variacional nos permite obtener soluciones aproximadas al problema de eigenvalores

$$\widehat{O}\phi(x) = \omega\phi(x). \tag{3.10}$$

Uno de los problemas principales a considerar de esta tesis es la determinación de la función de onda y la energía del estado basal de un sistema electrónico, de acuerdo a la ecuación de Schrödinger:

$$\widehat{H} |\Psi\rangle = \mathscr{E} |\Psi\rangle, \qquad (3.11)$$

donde  $\widehat{H}$  es el operador Hamiltoniano electrónico,  $|\Psi\rangle$  es la función de onda y  $\mathscr E$  es la energía electrónica.

Dado un Hamiltoniano  $\hat{H}$ , existe un conjunto infinito de soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger tal que

$$\hat{H} |\phi_{\alpha}\rangle = \mathscr{E}_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle, \qquad \alpha = 0, 1, \dots$$
(3.12)

donde

 $\mathscr{E}_0 \leq \mathscr{E}_1 \leq \mathscr{E}_2 \leq \cdots \leq \mathscr{E}_\alpha \leq \cdots$ 

Por simplicidad, se supone que el conjunto  $\{\mathscr{E}_{\alpha}\}$  es un conjunto de valores discretos y las correspondientes eigenfunciones son ortonormales  $\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ .

Al multiplicar la ecuación (3.12) por  $\langle \phi_{\beta} |$  tenemos

$$\langle \phi_{\beta} | \, \widehat{H} \, | \phi_{\alpha} \rangle = \mathscr{E}_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}. \tag{3.13}$$

Dado que las eigenfunciones de  $\hat{H}$  forman un conjunto completo y por lo tanto cualquier función  $|\tilde{\phi}\rangle$  que satisfaga las condiciones frontera<sup>5</sup> del sistema puede ser escrita como una combinación lineal de las funciones propias de  $\hat{H}$ ,  $|\phi_{\alpha}\rangle$  [50],

$$|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle c_{\alpha} = \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle\phi_{\alpha}|\tilde{\phi}\rangle, \qquad (3.14)$$

у

$$\langle \tilde{\phi} | = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* \langle \phi_{\alpha} | = \sum_{\alpha} \langle \tilde{\phi} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} |.$$
(3.15)

El teorema variacional establece que para un sistema cuyo Hamiltoniano  $\hat{H}$  es independiente del tiempo y cuyo eigenvalor correspondiente al estado basal es  $\mathscr{E}_0$ , si  $|\tilde{\phi}\rangle$  es una función normalizada que satisface las condiciones de frontera, entonces

$$\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle \ge \mathscr{E}_0.$$
 (3.16)

 $<sup>^5 {\</sup>rm Por}$ ejemplo, que la función de onda sea cero cuando alguna coordenada cartesiana de un electrón tienda a infinito.
Para la demostración de este teorema podemos empezar considerando que com<br/>o $|\tilde{\phi}\rangle$ está normalizada, entonces

$$\tilde{\langle \phi | \tilde{\phi} \rangle} = 1 = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\phi} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\phi} | \phi_{\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \phi_{\beta} | \tilde{\phi} \rangle$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \tilde{\phi} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{\alpha} \left| \langle \phi_{\alpha} | \tilde{\phi} \rangle \right|^{2} = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{2},$$

$$(3.17)$$

y luego

$$\langle \tilde{\phi} | \ \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\phi} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \ \hat{H} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{\alpha} \mathscr{E}_{\alpha} \left| \langle \phi_{\alpha} | \tilde{\phi} \rangle \right|^{2} = \sum_{\alpha} \mathscr{E}_{\alpha} c_{\alpha}^{2}.$$
(3.18)

Dado que  $\mathscr{E}_{\alpha} \geq \mathscr{E}_0$  para toda  $\alpha$ , tenemos que

$$\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle \ge \sum_{\alpha} \mathscr{E}_0 \left| \langle \phi_{\alpha} | \tilde{\phi} | \rangle \right|^2 = \mathscr{E}_0 \sum_{\alpha} \left| \langle \phi_{\alpha} | \tilde{\phi} | \rangle \right|^2 = \mathscr{E}_0, \tag{3.19}$$

en donde se empleó la condición de normalización presentada en la ecuación (3.17).

El método variacional se basa en la minimización de la energía electrónica sobre una función de onda que depende de ciertos parámetros. Tras la optimización de dichos parámetros se obtiene la aproximación a la función de onda del estado basal buscada.

## 3.2.2. Aproximación de Hartree-Fock

En el método HF, la aproximación a la función de onda del estado basal de un sistema de N electrones es un determinante de Slater (SD, por sus siglas en inglés)<sup>6</sup>,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle, \qquad (3.20)$$

que equivale a

$$|\Psi_{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_{1}(\mathbf{x_{1}}) & \chi_{2}(\mathbf{x_{1}}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x_{1}}) \\ \chi_{1}(\mathbf{x_{2}}) & \chi_{2}(\mathbf{x_{2}}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x_{2}}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{1}(\mathbf{x_{N}}) & \chi_{2}(\mathbf{x_{N}}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x_{N}}) \end{vmatrix},$$
(3.21)

donde  $\chi$  es un espín orbital y  $\mathbf{x}_n$  representa a las coordenadas espaciales y de espín del *n*-ésimo electrón y el factor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es la constante de normalización.

 $<sup>^{6}</sup>$ No es complicado verificar que un SD satisface el principio de antisimetría de Pauli.

El principio variacional (subsección 3.2.1) permite obtener la función de onda de mejor calidad posible que tiene la forma de la ecuación (3.21) y será aquella que proporcione la menor energía

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \widehat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle. \tag{3.22}$$

La minimización de  $E_0$  depende de la elección de los espín orbitales en las ecuaciones (3.20) y (3.21), los cuales suelen escogerse como ortonormales

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \tag{3.23}$$

La minimización de la ecuación (3.22) junto con la restricción dada por la expresión (3.23) conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock,

$$\widehat{\mathscr{F}}\chi_i(\mathbf{x}_i) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_i), \qquad (3.24)$$

donde  $\widehat{\mathscr{F}}$  es un operador monoelectrónico conocido como el operador de Fock y  $\epsilon_i$  es la energía del *i*-ésimo espín orbital  $\chi_i$ . El operador de Fock es un Hamiltoniano efectivo que considera la repulsión electrónica de manera promedio y tiene la forma

$$\widehat{\mathscr{F}}(i) = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\widehat{h}_i(\mathbf{x}_i)} + \sum_{j=1}^N \left(\widehat{J}_j - \widehat{K}_j\right),\tag{3.25}$$

donde  $\hat{h}_i$  es la suma de los operadores de energía cinética y la atracción del i-ésimo electrón con todos los núcleos, mientras que los operadores de Coulomb e intercambio,  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  respectivamente, están dados por las ecuaciones

$$\widehat{J}_{i}\chi_{j}(\mathbf{x_{1}}) = \int \frac{\chi_{i}^{2}(\mathbf{x_{2}})d\mathbf{x_{2}}}{r_{12}}\chi_{j}(\mathbf{x_{1}}) = \int \frac{\chi_{i}^{2}(\mathbf{x_{2}})\chi_{j}(\mathbf{x_{1}})d\mathbf{x_{2}}}{r_{12}},$$
(3.26a)

$$\widehat{K}_{i}\chi_{j}(\mathbf{x_{1}}) = \int \frac{\chi_{i}^{*}(\mathbf{x_{2}})\chi_{j}(\mathbf{x_{2}})d\mathbf{x_{2}}}{r_{12}}\chi_{i}(\mathbf{x_{1}}) = \int \frac{\chi_{i}^{*}(\mathbf{x_{2}})\chi_{j}(\mathbf{x_{2}})\chi_{i}(\mathbf{x_{1}})d\mathbf{x_{2}}}{r_{12}}.$$
 (3.26b)

La ecuación (3.24) debe ser resuelta de manera auto-consistente. Esto es, la solución de las ecuaciones de Fock se lleva a cabo mediante un proceso iterativo en el que se escoge un conjunto inicial de espín orbitales, a partir del cual se construye el operador de Fock y se determinan las eigenfunciones de  $\widehat{\mathscr{F}}$ . Con estas funciones se vuelve a construir un nuevo operador de Fock hasta que las funciones con las que se construye  $\widehat{\mathscr{F}}$  y sus eigenfunciones sean las mismas. Así, se obtienen los espín orbitales que minimizan el funcional  $E_0 [\chi_1, \chi_2, ..., \chi_N]^7$  (ecuación (3.22)) que

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Un funcional es una función real de variable función, es decir, una función que asocia un número a una función

para un sistema de capa cerrada tiene la forma

$$E_0\left[\varphi_1,\varphi_2,\ldots,\varphi_{N/2}\right] = 2\sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right).$$
(3.27)

La expresión para  $h_{ii}$  (ecuación 3.28) equivale a la suma de la energía cinética y atracción nuclear que experimentan los electrones que ocupan el orbital espacial  $\varphi_i$ 

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r_1}) \widehat{h}(\mathbf{r_1}) \varphi_i(\mathbf{r_1}) d\mathbf{r_1}.$$
(3.28)

La integral coulómbica  $J_{ij}$  representa la energía debida a la repulsión electrostática entre un par de electrones que tienen distribuciones de carga  $|\varphi_i(\mathbf{x_1})|^2$  y  $|\varphi_j(\mathbf{x_2})|^2$  [51],

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r_1})\varphi_j(\mathbf{r_2}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(\mathbf{r_1})\varphi_j(\mathbf{r_2}) \right\rangle.$$
(3.29)

La integral de intercambio  $K_{ij}$  no tiene una interpretación clásica debido a que es una consecuencia de la expresión de la energía como un funcional de los orbitales que forman el determinante de Slater

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r_1})\varphi_j(\mathbf{r_2}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(\mathbf{r_1})\varphi_i(\mathbf{r_2}) \right\rangle.$$
(3.30)

#### 3.2.2.1. Método de campo autoconsistente

Una dificultad de las ecuaciones de Hartree-Fock es que son ecuaciones integro-diferenciales muy complicadas de resolver. No obstante, la solución aproximada de las mismas se puede obtener mediante un procedimiento propuesto por Roothaan en 1951 [52], el cual consiste en representar a los orbitales de Hartree-Fock como combinaciones lineales de un conjunto de funciones conocidas, llamadas *funciones base* [53].

El método de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés) consiste en usar un conjunto de funciones base para representar los espín orbitales buscados,

$$\chi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}, \qquad (3.31)$$

donde  $\{\phi_{\nu}\}$  es el conjunto de funciones base y  $C_{\nu i}$  son los coeficientes asociados al *i*-ésimo espín orbital. En el límite de un conjunto completo de funciones base se llega a la solución exacta de las ecuaciones de Hartree-Fock (expresión 3.20). Al substituir la expresión (3.31) en la ecuación (3.24)

de su dominio.

se obtiene

$$\widehat{\mathscr{F}}\left(\sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}\right) = \epsilon_{i} \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}.$$
(3.32)

Tras multiplicar la expresión anterior por  $\phi^*_{\mu}$  e integrar se llega a la ecuación matricial<sup>8</sup>

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\mathscr{E},\tag{3.33}$$

en la que  $\mathscr{E}$  es una matriz diagonal cuyo elemento  $\varepsilon_i$  corresponde a la energía del espín-orbital  $\chi_i$ , **C** es la matriz de coeficientes  $C_{\nu i}$  que definen los espín orbitales optimizados de Hartree-Fock (ecuación 3.31) y **F** es la matriz de Fock en la base  $\phi$ 

$$F_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \, \widehat{f}(\mathbf{C}) \, | \phi_{\beta} \rangle \,. \tag{3.34}$$

La manera de obtener los coeficientes  $C_{\nu i}$  que satisfacen la ecuación (3.33) y las energías de los espín-orbitales es mediante un proceso iterativo. Primero, hay que hacer la elección de funciones base, a las cuales se les estiman los coeficientes  $C_{\nu i}$ . A continuación, se construye la matriz **F** y se encuentran **C** y  $\mathscr{E}$  que satisfagan la expresión (3.33) repetidamente hasta que exista una coincidencia entre los coeficientes **C** utilizados para la construcción de **F** y los que resultan de la solución de la ecuación de valores propios.

#### 3.2.2.2. Correlación electrónica

La energía calculada por el método HF tiene un error de hasta 0.5% para átomos ligeros, por ejemplo, la energía del átomo de carbono es de 1000 eV y el 0.5% corresponde a 5 eV, la cual es aproximadamente la energía de un enlace químico sencillo [53]. En un conjunto de funciones base lo suficientemente grande, la función de onda HF es capaz de obtener ~ 99% de la energía total, donde el ~ 1% restante puede ser muy importante para la descripción de fenómenos químicos [41].

Las funciones de onda HF tienen en cuenta las interacciones entre los electrones de forma promedio, cuando en realidad estas interacciones se deberían de considerar de manera instantánea, ya que los electrones se repelen entre sí y éstos tienden a estar alejados unos de otros por su interacción coulómbica. Es decir, los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí y a este fenómeno se le llama correlación electrónica [53].

El método de HF incluye cierta correlación electrónica que es consecuencia de la antisimetría de la función de onda. Esta correlación nos dice que la función de onda es cero cuando dos electrones tienen las mismas coordenadas espaciales y de espín, así que la aproximación Hartree-Fock incluye

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>En la obtención de la ecuación (3.33) se supone que las funciones base forman un conjunto ortonormal  $\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ .

correlación en el movimiento de electrones con el mismo espín. No obstante, el movimiento de electrones con diferentes coordenadas de espín no está correlacionado en esta aproximación [48].

La energía de correlación es la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía de Hartree-Fock,

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}.$$
(3.35)

Dado que la solución de Hartree-Fock no nos proporciona una fracción importante de la energía electrónica, es necesario considerar la energía de correlación electrónica, lo cual se hace a partir de mejoras subsecuentes a la energía y función de onda HF, lo cual da lugar a los métodos post Hartree-Fock como la aproximación de Møller-Plesset que se discute en la siguiente subsección.

## 3.2.3. Método de Møller-Plesset

Los físicos y los químicos han desarrollado diversos métodos que se basan en la teoría de perturbaciones para describir sistemas de muchas partículas interactuantes. Algunos de estos métodos se derivan de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, que frecuentemente es asociada a los nombres de Rayleigh y Schrödinger [45]. En 1934, Møller y Plesset propusieron un tratamiento para átomos y moléculas, al cual se le conoce como teoría de perturbaciones MP [53]. Éste es un procedimiento sistemático para encontrar la energía de correlación electrónica, que es consistente en tamaño<sup>9</sup>. El método de MP a segundo orden es un caso particular de esta teoría [54] y es uno de los métodos de estructura electrónica utilizado en esta tesis.

#### 3.2.3.1. Teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger

En la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, el Hamiltoniano total es dividido en dos partes, en un Hamiltoniano de orden cero  $(\hat{H}_0)$  o de referencia cuyos eigenvalores y eigenfunciones se conocen, y una perturbación  $\hat{\mathscr{V}}$  [50]. En otras palabras, supóngase que se desea resolver un problema de eigenvalores

$$\widehat{H} |\Phi_i\rangle = \left(\widehat{H}_0 + \widehat{\mathscr{V}}\right) |\Phi_i\rangle = \mathscr{E}_i |\Phi_i\rangle, \qquad (3.36)$$

del cual conocemos las eigenfunciones y eigenvalores de  $\widehat{H}_0$ ,

$$\widehat{H}_{0}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle = E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle.$$
(3.37)

Si la perturbación  $\widehat{\mathscr{V}}$  es pequeña en comparación de  $\widehat{H}_0$ , se esperaría que  $|\Phi_i\rangle$  y  $\mathscr{E}_i$  sean parecidos a  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  y  $E_i^{(0)}$ , respectivamente. Para tener mejores eigenfunciones y eigenvalores de  $\widehat{H}_0$  se utiliza

 $<sup>^{9}</sup>$ Un método químico cuántico es consistente en tamaño si la energía así como el el error asociado a esta en el cálculo, crece en proporción al tamaño del sistema electrónico [53].

un parámetro  $\lambda$ , tal que,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{\mathscr{V}}.$$
(3.38)

Las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}$  se expanden como una serie de Taylor sobre  $\lambda$ ,

$$\mathscr{E}_{i} = E_{i}^{(0)} + \lambda E_{i}^{(1)} + \lambda^{2} E_{i}^{(2)} + \cdots$$
 (3.39a)

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \cdots$$
(3.39b)

donde  $E_i^{(n)}$  y  $\Psi_i^{(n)}$  son las correcciones de *n*-ésimo orden a la energía y a la función de onda del *i*-ésimo estado, respectivamente. Al substituir las expresiones (3.39) en la ecuación (3.36) se tiene

$$\left(\widehat{H}_{0} + \lambda \widehat{\mathscr{V}}\right) \left(|\Psi_{i}^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_{i}^{(1)}\rangle + \lambda^{2} |\Psi_{i}^{(2)}\rangle + \cdots\right) =$$

$$\left(E_{i}^{(0)} + \lambda E_{i}^{(1)} + \lambda^{2} E_{i}^{(2)} + \cdots\right) \left(|\Psi_{i}^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_{i}^{(1)}\rangle + \lambda^{2} |\Psi_{i}^{(2)}\rangle + \cdots\right).$$
(3.40)

Al reagrupar los términos de  $\lambda$  elevados a la misma potencia, se llega a las ecuaciones

$$\widehat{H}_{0}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle = E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle, \qquad (3.41a)$$

$$\widehat{H}_{0}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + \widehat{\mathscr{V}}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle = E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + E_{i}^{(1)}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle, \qquad (3.41b)$$

$$\widehat{H}_{0}|\Psi_{i}^{(2)}\rangle + \widehat{\mathscr{V}}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle = E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(2)}\rangle + E_{i}^{(1)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + E_{i}^{(2)}|\Psi_{i}^{(0)}\rangle.$$
(3.41c)
  
:
(3.41c)

Al multiplicar las ecuaciones (3.41) por  $\langle \Psi_i^{(0)} |$  y considerando la normalización intermedia  $\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0$  cuando n > 0, podemos obtener las expresiones para las correcciones a la energía a distinto orden,

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle, \qquad (3.42a)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \qquad (3.42b)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_i^{(1)} \rangle, \qquad (3.42c)$$

$$E_i^{(3)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_i^{(2)} \rangle, \qquad (3.42d)$$

El primer paso para la corrección de los eigenvalores y eigenfunciones de  $\hat{H}$  es determinar el estado  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ , lo que determina la corrección de segundo orden a la energía<sup>10</sup>. Para ello, se reescribe

÷

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Es importante notar que

la ecuación (3.41b) substituyendo en ella la expresión (3.42b),

$$\left(E_i^{(0)} - \widehat{H}_0\right)|\Psi_i^{(1)}\rangle = \left(\widehat{\mathscr{V}} - E_i^{(1)}\right)|\Psi_i^{(0)}\rangle = \left(\widehat{\mathscr{V}} - \langle\Psi_i^{(0)}|\widehat{\mathscr{V}}|\Psi_i^{(0)}\rangle\right)|\Psi_i^{(0)}\rangle, \tag{3.43}$$

que resulta ser una ecuación integro-diferencial que se resuelve mediante el desarrollo de  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  en términos de las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$ . Como  $\hat{H}_0$  es un operador Hermitiano<sup>11</sup> sus funciones propias forman un conjunto completo, por lo tanto

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \qquad (3.44)$$

donde en la suma se excluye  $n \neq i$  porque  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  y  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  son ortogonales debido a la normalización intermedia. Puesto que las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  son ortonormales, al multiplicar la ecuación (3.44) por  $\langle \Psi_m^{(0)} | \operatorname{con} m \neq i$  tenemos que

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = c_n^{(1)} \delta_{mn} = c_m^{(1)}, \qquad (3.45)$$

y por lo tanto

$$|\Psi_{i}^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_{n}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{n}^{(0)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle.$$
(3.46)

Tras realizar el producto de la ecuación (3.43) con  $\langle \Psi_n^{(0)}|$  (con  $n \neq i$ ) y recordando que las funciones de onda de orden cero son ortogonales, tenemos

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_i^{(0)} \rangle.$$
(3.47)

Con la ecuación (3.47) se obtienen los coeficientes que determinan la corrección de primer orden de la función de onda. Al despejar estos coeficientes y sustituirlos en la fórmula (3.46) se tiene

$$|\Psi_{i}^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_{n}^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_{n}^{(0)} | \hat{\mathscr{V}} | \Psi_{i}^{(0)} \rangle}{E_{i}^{(0)} - E_{n}^{(0)}}.$$
(3.48)

La consideración de la ecuación anterior en la expresión (3.42c) establece la corrección a la

$$E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H} | \Psi_i^{(0)} \rangle,$$

de manera que la primera corrección de interés a la energía es  $E_i^{(2)}$ . <sup>11</sup>Un operador Hermitiano  $\mathcal{O}$ , es un operador lineal que es igual a su adjunto, es decir  $\mathcal{O} = \mathcal{O}^{\dagger}$ , por lo que sus eigenvalores siempre son reales.

energía de segundo orden [50, 55]

$$E_{i}^{(2)} = \langle \Psi_{i}^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_{i}^{(1)} \rangle = \langle \Psi_{i}^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \sum_{n \neq i} | \Psi_{n}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{n}^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_{i}^{(0)} \rangle}{E_{i}^{(0)} - E_{n}^{(0)}},$$

$$= \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_{i}^{(0)} | \widehat{\mathscr{V}} | \Psi_{n}^{(0)} \rangle|^{2}}{E_{i}^{(0)} - E_{n}^{(0)}}.$$
(3.49)

Si *i* se refiere al estado basal se tiene que  $E_i^{(0)} - E_n^{(0)} < 0$  y entonces, la corrección a la energía de segundo orden del estado basal siempre será negativa.

Las correcciones a la energía de orden superior a dos se obtienen mediante un tratamiento análogo, pero en esta tesis sólo se hicieron las correcciones de segundo orden a la función de onda y a la energía electrónica. En el método de Møller-Plesset,  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano electrónico y  $\hat{H}_0$ es definido como la suma de los operadores de Fock monoelectrónicos:

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \widehat{\mathscr{F}}_i, \qquad (3.50)$$

en donde i es el i-ésimo electrón y es llamado método MP2 cuando se hace una corrección a la energía de segundo orden.

Para sistemas de capa cerrada, la corrección a la energía MP2 se escribe como

$$E^{(2)} = -\sum_{aibj} \frac{g_{aibj} L_{iajb}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j},$$
(3.51)

donde  $g_{aibj}$ se define como la integral bielectrónica sobre los orbitales moleculares  $a,\,b,\,i$ yj

$$g_{aibj} = \iint \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \qquad (3.52)$$

у

$$L_{iajb} = 2g_{iajb} - g_{ibja}. (3.53)$$

Los valores  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$ ,  $\varepsilon_i$  y  $\varepsilon_j$  de la ecuación (3.51) corresponden a la energía de los respectivos orbitales moleculares, considerando que las etiquetas  $i, j, k \dots$  se refieren a orbitales ocupados mientras que  $a, b, c \dots$  indican orbitales virtuales [45].

Este método típicamente recupera 80-90% de la energía de correlación [41, 56] y es usado ampliamente en el estudio de interacciones no covalentes [57–59] así como para el estudio de cúmulos de agua [60].

## 3.2.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad actual tuvo sus inicios en 1964 cuando Hohenberg y Kohn demostraron un teorema que establece que la energía, la función de onda y demás propiedades electrónicas del estado basal son determinadas únicamente por la densidad electrónica de este estado  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Por ello se dice que la energía del estado basal  $E_0$  es un funcional de su densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$  [61].

Considerando el Hamiltoniano de un sistema de N electrones

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \widehat{v}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i>j}^{N} \frac{1}{r_{ij}}, \qquad (3.54)$$

donde  $\hat{v}(\mathbf{r}_i) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$  es la energía de atracción del *i*-ésimo electrón con todos los núcleos. Al término  $\sum_i \hat{v}(\mathbf{r}_i)$  se le conoce como potencial externo y se refiere al potencial que actúa sobre un sistema de N electrones [53].

Hohenberg y Kohn [61] demostraron que mediante la densidad electrónica del estado basal se puede determinar el potencial externo hasta una constante arbitraria. Como la densidad electrónica también establece el número de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \tag{3.55}$$

entonces  $\rho(\mathbf{r})$  define el Hamiltoniano electrónico, la función de onda y la energía del sistema. Así, se puede decir que la densidad de carga del estado basal contiene toda la información del sistema.

Como se mencionó en la subsección (3.1.1), el Hamiltoniano electrónico es la suma de los términos de energía cinética, interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón, donde al tomar en cuenta el teorema de Hohenberg y Kohn se tiene que cada una de estos valores promedio estará determinado por  $\rho_0(\mathbf{r})$ :

$$E_0 = E_v \left[ \rho_0 \right] = \bar{T} \left[ \rho_0 \right] + \bar{V}_{ne} \left[ \rho_0 \right] + \bar{V}_{ee} \left[ \rho_0 \right].$$
(3.56)

Es decir, cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación (3.56) son obtenidos mediante la densidad electrónica, por ejemplo

$$\bar{V}_{ne} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
(3.57)

Al sustituir la expresión (3.57) en (3.56) obtenemos

$$E_0 = E_v \left[\rho_0\right] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \underbrace{\bar{T} \left[\rho_0\right] + \bar{V}_{ee} \left[\rho_0\right]}_{F[\rho_0]}, \qquad (3.58)$$

donde el funcional  $F[\rho_0]$  es independiente del potencial externo, pero es desconocido.

En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método para obtener  $\rho_0$  y  $E_0$ , el cual es en principio exacto, pero las ecuaciones del método Kohn-Sham contienen un funcional desconocido que se debe de aproximar [62]. Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia no interactuante (denotado por la letra S). Los electrones no interactúan entre ellos y su potencial externo  $\sum_i v_S(\mathbf{r}_i)$  es tal que la densidad electrónica del sistema no interactuante es igual a la del átomo, molécula o cúmulo molecular de interés,  $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_S(\mathbf{r})$ . El Hamiltoniano de dicho sistema no interactuante es:

$$\widehat{H}_S = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \widehat{h}^{ks}(\mathbf{r}_i), \qquad (3.59)$$

donde  $\hat{h}^{ks}(\mathbf{r}_i)$  es el Hamiltoniano monoelectrónico de Kohn-Sham. A partir del principio de Pauli y de que el sistema planteado es no interactuante, la función de onda correspondiente  $(\Psi_S)$  es un determinante de Slater formado por espín-orbitales de Kohn-Sham  $(u_i^{ks})$  cuya parte espacial es denotada por  $\theta^{ks}(\mathbf{r}_i)$  que es eigenfunción de  $h^{ks}$  y la parte de espín es  $\sigma_i$ , que puede ser  $\alpha$  o  $\beta$ . La densidad electrónica asociada a la función de onda  $\Psi_S$  se obtiene como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \theta_i^{ks}(\mathbf{r}) \right|^2.$$
(3.60)

La diferencia de energía cinética electrónica entre el sistema real y el no interactuante de Konh-Sham se define como:

$$\Delta \bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_S, \qquad (3.61)$$

donde

$$\bar{T}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \langle \theta_i^{ks} | \nabla^2 | \theta_i^{ks} \rangle.$$
(3.62)

De manera análoga, se define la diferencia de energía potencial de interacción electrón-electrón

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \qquad (3.63)$$

donde  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostáti-

ca entre los electrones en una distribución de carga continua y el factor  $\frac{1}{2}$  se coloca para evitar contar cada repulsión interelectrónica dos veces.

Al substituir las expresiones (3.61) y (3.63) en la ecuación (3.58), tenemos

$$E_{v}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_{S} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_{1})\rho(\mathbf{r}_{2})}{r_{12}}d\mathbf{r}_{1}d\mathbf{r}_{2} + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho].$$
(3.64)

Dado que no se conoce la forma de los funcionales  $\Delta \overline{T}[\rho]$  y  $\Delta \overline{V}_{ee}[\rho]$ , definimos el funcional de energía de correlación e intercambio  $E_{XC}[\rho]$ 

$$E_{XC}[\rho] \equiv \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho], \qquad (3.65)$$

de donde

$$E_0[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_S + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho].$$
(3.66)

Substituyendo la ecuación (3.62) en la expresión (3.66) y considerando la forma del potencial externo dado por la atracción núcleo-electrón, se llega a la expresión para la energía del estado basal,

$$E_{0} = -\sum_{A} Z_{A} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_{1})}{r_{1A}} d\mathbf{r}_{1} - \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \langle \theta_{i}^{ks} | \nabla^{2} | \theta_{i}^{ks} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_{1})\rho(\mathbf{r}_{2})}{r_{12}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} + E_{XC}[\rho].$$
(3.67)

Los orbitales Kohn-Sham se determinan tras la minimización de  $E_0$  con respecto a estas funciones, lo cual conduce a las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\underbrace{\left[-\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2}-\sum_{A}\frac{Z_{A}}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(\mathbf{r}_{2})}{r_{12}}d\mathbf{r}_{2}+v_{XC}(\mathbf{r}_{1})\right]}_{h^{ks}(\mathbf{r}_{1})}\theta_{i}^{ks}(\mathbf{r}_{1})=\varepsilon_{i}^{ks}\theta_{i}^{ks}(\mathbf{r}_{1}),\qquad(3.68)$$

donde  $v_{XC}$ , el potencial de intercambio y correlación, es la derivada funcional de  $E_{XC}$  con respecto a la densidad electrónica

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC} \left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$
(3.69)

Infortunadamente, también se desconoce la forma del funcional  $E_{XC}[\rho]$  así como  $v_{XC}(\mathbf{r})$  [53], para lo cual se han desarrollado varias aproximaciones para aplicar la ecuación (3.68), las cuales se discuten a continuación.

#### 3.2.4.1. Aproximación local de la densidad

La Aproximación Local de la Densidad (LDA por sus iniciales en inglés) es el punto de partida con el cual se suelen realizar aproximaciones al funcional de intercambio y correlación. Esta aproximación considera un Gas de Electrones Homogéneo (GEH) hipotético. En este sistema, los electrones se mueven en una distribución de carga positiva, además, el GEH es eléctricamente neutro y es de un volumen infinito el cual contiene un número infinito de electrones no interactuantes. La relevancia de este modelo en DFT es que es el único sistema para el cual se conoce la forma de los funcionales de la energía de intercambio y de correlación de manera exacta o al menos con mucha precisión [63].

Dentro del contexto del GEH, el funcional  $E_{XC}$  puede ser escrito de la siguiente forma

$$E_{XC}^{LDA}\left[\rho\right] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}\left(\rho(\mathbf{r})\right)d\mathbf{r}.$$
(3.70)

Al tomar la derivada funcional de  $E_{XC}$ , se obtiene

$$v_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}, \qquad (3.71)$$

donde  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón del GEH con densidad  $\rho$ . Esta cantidad puede descomponerse en dos contribuciones distintas, una de intercambio y otra de correlación

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho).$$
 (3.72)

A su vez,  $\varepsilon_X(\rho)$  está dada por

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}.$$
 (3.73)

No se tiene conocimiento de una expresión analítica para la parte de correlación  $\varepsilon_C(\rho)$ , sin embargo, con base en simulaciones de Monte-Carlo cuántico [64] de alta precisión del GEH, Vosko, Wilk y Nussar han desarrollado expresiones para este componente de  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  [65].

#### 3.2.4.2. Aproximación de gradiente generalizado y funcionales híbridos

La aproximación LDA toma como base el modelo del GEH en el cual la densidad electrónica es constante con la posición, hecho que no ocurre en átomos o moléculas. La aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) tiene como objetivo corregir esta deficiencia de LDA mediante la inclusión de gradientes de la densidad de espín

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho_{\alpha},\rho_{\beta}\right] = \int f\left(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}),\rho_{\beta}(\mathbf{r}),\nabla\rho_{\alpha}(\mathbf{r}),\nabla\rho_{\beta}(\mathbf{r})\right)d\mathbf{r},\tag{3.74}$$

en la cual f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Al igual que en LDA, La energía de intercambio y correlación GGA se divide en una contribución de intercambio y otra de correlación

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}, aga{3.75}$$

y se han desarrollado aproximaciones para cada una de dichas componentes. Uno de los funcionales de intercambio más utilizado es el de Perdew y Wang de 1986 (PW86) [66] así como el funcional de Becke de 1988 (B88) [67] y entre los funcionales de intercambio están los funcionales Lee-Yang-Parr (LYP) [68], de Perdew de 1986 (P86) [69] y de Becke (B96) [70].

Los funcionales híbridos de intercambio y correlación incluyen una fracción del intercambio exacto de Hartree-Fock, por ejemplo, el funcional B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP},$$
(3.76)

donde  $E_X^{HF}$  es la energía de intercambio de Hartree-Fock y los parámetros  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$  se eligen para que los cálculos de estructura electrónica tengan la menor desviación posible con respecto a un conjunto de datos experimentales. El término híbrido se refiere a la mezcla de funcionales que dependen de la densidad así como de la expresión de la energía de intercambio de Hartree-Fock y el número 3 de la etiqueta B3LYP indica que hay tres coeficientes que lo definen [53, 63].

#### 3.2.4.3. Aproximación meta-GGA

El desarrollo de los métodos meta-GGA tiene como objetivo el generar funcionales de intercambio y correlación que consideren la segunda derivada de la densidad ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ) o la densidad de energía cinética ( $\tau$ ) para así tener una mejor descripción de los sistemas. La densidad de energía cinética viene dada por

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} |\nabla \theta_i(\mathbf{r})|^2, \qquad (3.77)$$

donde la suma se lleva a cabo sobre los orbitales ocupados de Kohn-Sham.

La densidad de energía cinética y el Laplaciano de la densidad electrónica están relacionados a

través del potencial externo [41, 71]

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \varepsilon_{i} \left| \theta_{i}(\mathbf{r}) \right|^{2} - v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \nabla^{2}\rho(\mathbf{r}).$$
(3.78)

La inclusión de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  o  $\tau(\mathbf{r})$  como una variable en el integrando de la expresión (3.74) conduce a los funcionales meta-GGA, de los cuales aquellos que hacen uso del Laplaciano de  $\rho(\mathbf{r})$  son más costosos computacionalmente y los que lo ignoran buscan tener un rendimiento comparable con la aproximación GGA [41].

De acuerdo con los objetivos de este trabajo, se busca una buena descripción de la estructura electrónica de los sistemas así como de las interacciones no covalentes. Por ello, se decidió utilizar el funcional de intercambio y correlación M06-2X perteneciente a la serie de funcionales M06 desarrollados por Thrular y Zhao en la Universidad de Minnesota [72]. Estos funcionales fueron construidos a partir de parámetros empíricos pero considerando restricciones respecto al modelo del gas de electrones no interactuantes.

El funcional M06-2X es un funcional híbrido meta-GGA de alta deslocalización, ya que contiene 54 % del intercambio de Hartree-Fock. Además, este funcional depende de tres variables, que son: densidad de espín ( $\rho_{\sigma}$ ), gradiente reducido de la densidad de espín ( $x_{\sigma}$ ),

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}, \qquad \sigma = \alpha, \beta, \tag{3.79}$$

y densidad de energía cinética de espín ( $\tau_{\sigma}$ , de acuerdo a la expresión (3.77)).

El funcional en cuestión incluye términos basados en el funcional VSXC [73], el cual contiene a la variable  $z_{\sigma}$  y a las funciones  $\gamma$  y h, además de una constante empírica  $C_F$ , que se definen de la siguiente manera:

$$z_{\sigma} = \frac{2\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{5/3}} - C_F, \qquad (3.80a)$$

$$C_F = \frac{3}{5} \left( 6\pi^2 \right)^{2/3}, \tag{3.80b}$$

$$\gamma(x_{\sigma}, z_{\sigma}) = 1 + \alpha \left( x_{\sigma}^2 + z_{\sigma} \right), \qquad (3.80c)$$

$$h(x_{\sigma}, z_{\sigma}) = \left(\frac{d_0}{\gamma(x_{\sigma}, z_{\sigma})} + \frac{d_1 x_{\sigma}^2 + d_2 z_{\sigma}}{\gamma_{\sigma}^2(x_{\sigma}, z_{\sigma})} + \frac{d_3 x_{\sigma}^4 + d_4 x_{\sigma}^2 z_{\sigma} + d_5 z_{\sigma}^2}{\gamma_{\sigma}^3(x_{\sigma}, z_{\sigma})}\right),\tag{3.80d}$$

donde  $\alpha, d_i$  (i = 0, ..., 5) son parámetros que se ajustan de acuerdo con datos experimentales.

La parte de intercambio de M06-2X proviene de una combinación lineal de los funcionales M05

y VSXC [72]

$$E_X^{DFT} = \sum_{\sigma} \int \left[ F_{X_{\sigma}}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{X_{\sigma}}^{LSDA} h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma}) \right] d\mathbf{r},$$
(3.81)

en la cual  $F_{X_{\sigma}}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma})$  es la densidad de la energía de intercambio de PBE [72],  $\varepsilon_{X_{\sigma}}^{LSDA}$  es la energía de intercambio por partícula de la aproximación LSDA,  $f(w_{\sigma})$  es un factor de corrección sobre la densidad de energía cinética de espín y  $h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma})$  se define de acuerdo a la ecuación (3.80d). El caso de M06-2X es especial, ya que en él se considera que  $h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma}) = 0$ , lo que lleva a la expresión de intercambio del funcional M05 [72, 74].

La parte de correlación se divide en dos componentes, una para la energía con espines opuestos,  $E_C^{\alpha\beta}$  y otra para espines paralelos,  $E_C^{\sigma\sigma}$ , que se escriben de la siguiente manera:

$$E_C^{\alpha\beta} = \int \varepsilon_{\alpha\beta}^{\text{GEH}} \left[ g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + h(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta}) \right] d\mathbf{r}, \qquad (3.82a)$$

$$E_C^{\sigma\sigma} = \int \varepsilon_{\sigma\sigma}^{\text{GEH}} \left[ g_{\sigma\sigma}(x_{\sigma}) + h(x_{\sigma}, z_{\sigma}) \right] D_{\sigma} d\mathbf{r}.$$
(3.82b)

Las funciones  $g_{\alpha\beta}(x_{\alpha}, x_{\beta})$  y  $g_{\sigma\sigma}(x_{\sigma})$  en las ecuaciones (3.82) incluyen parámetros empíricos,  $h(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta})$  y  $h(x_{\sigma}, z_{\sigma})$  definidos en la ecuación (3.80d),  $D_{\sigma}$  es un factor de corrección de autointeracción y los términos  $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\text{GEH}}$  y  $\varepsilon_{\sigma\sigma}^{\text{GEH}}$  son las energías de correlación que dependen del espín bajo la aproximación LSDA.

La energía total de correlación del funcional M06-2X está dada por

$$E_C^{\rm DFT} = E_C^{\alpha\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}.$$
(3.83)

M06-2X es un funcional híbrido que incorpora el intercambio de Hartree-Fock, así como la energía de intercambio y correlación DFT mediante la siguiente ecuación

$$E_{XC}^{\text{M06-2X}} = \frac{\mathscr{X}}{100} E_X^{\text{HF}} + \left(1 - \frac{\mathscr{X}}{100}\right) E_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}}$$
(3.84)

y como se había mencionado con anterioridad, para M06-2X se tiene que  $\mathscr{X} = 54$  [72].

# 3.3. Optimización de geometría

Dada la importancia de las estructuras para los sistemas de estudio a tratar en esta tesis, es primordial que los métodos cuánticos a utilizar sean capaces de encontrar estructuras de energía mínima.

Como se mencionó al final de la subsección 3.1.1, la energía electrónica de una molécula bajo la

aproximación de Born-Oppenheimer es una función paramétrica de las posiciones de los núcleos, las cuales denotamos en esta sección como  $\mathbf{X}^{\dagger} = (X_1, X_2, \dots, X_{3N})$ . Para considerar el efecto de un desplazamiento  $\mathbf{q} = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}$  en E se desarrolla la energía en una serie de Taylor sobre  $\mathbf{X}$  y se tiene [50]:

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}) + \mathbf{q}^{\dagger} \mathbf{f}(\mathbf{X}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^{\dagger} \mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} + \cdots$$
(3.85)

donde el gradiente es

$$f_i = \frac{\partial E(\mathbf{X})}{\partial X_i},\tag{3.86}$$

y el Hessiano se representa como

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X})}{\partial X_i \partial X_j}.$$
(3.87)

La serie de Taylor es una serie infinita, pero se espera que en los puntos estacionarios de la energía  $\mathbf{X} = \mathbf{X}_e$  se aproxime a una forma cuadrática en los desplazamientos  $\mathbf{q}_i$ 

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}_e) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^{\dagger} \mathbf{H}(\mathbf{X}_e) \mathbf{q}.$$
 (3.88)

De manera semejante, el gradiente se puede expresar en una serie de potencias

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}_1) = \mathbf{f}(\mathbf{X}) + \mathbf{H}(\mathbf{X})\mathbf{q}.$$
 (3.89)

En vista que  $\mathbf{f}(\mathbf{X}_e) = \mathbf{0}$ , para el punto  $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_e$ , se cumple que

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = -\mathbf{H}(\mathbf{X})\mathbf{q},\tag{3.90}$$

donde podemos hacer el despeje del desplazamiento

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X})\mathbf{f}(\mathbf{X}). \tag{3.91}$$

La ecuación (3.91) es el punto de partida más eficiente para conocer la solución de  $X_e$  a partir de un punto cualquiera X que esté lo suficientemente cerca a la función de energía de forma cuadrática representada en la ecuación (3.88). Otro aspecto importante para la eficiencia de optimizaciones de geometría es que el método de estructura electrónica empleado cuente con gradientes y Hessianos analíticos como es el caso de las aproximaciones consideradas en esta tesis.

# 3.4. Modelos de disolvente

La gran mayoría de la química que se realiza en un laboratorio se lleva a cabo en fases condensadas, razón por la que existen desarrollos en química computacional enfocados en evaluar los efectos del ambiente que rodea a un sistema de estudio, tal como el disolvente. Existen dos maneras para incluir los efectos de disolvente en un análisis computacional: los que incluyen de manera explícita a las moléculas de disolvente y aquellos que consideran al disolvente como un medio homogéneo y continuo con una constante dieléctrica [41].

### 3.4.1. Modelos de disolvente continuo

Los modelos de disolvente continuo consideran al disolvente como un medio uniforme y polarizable con una constante dieléctrica,  $\varepsilon$ , donde el soluto se coloca dentro de una cavidad en el medio (Figura 3.1).



Figura 3.1: Esquema del modelo continuo de disolvente con cavidad esférica.

La acción de crear una cavidad en el medio requiere de energía, lo cual causa una desestabilización ( $\Delta G_{\text{cavidad}}$ ). Por otro lado, las interacciones entre el solvente y el soluto generan una estabilización. Además, la distribución de carga del soluto polariza el medio, lo que genera una estabilización electrostática ( $\Delta G_{\text{electrostática}}$ ), de esta manera, la energía libre de solvatación ( $\Delta G_{\text{s}}$ ) se escribe como [41]

$$\Delta G_{\rm S} = \Delta G_{\rm cavidad} + \Delta G_{\rm soluto-solvente} + \Delta G_{\rm electrostática}.$$
(3.92)

Los diferentes modelos de disolvente difieren en las siguientes características [41]:

- 1. La definición de la forma y el tamaño de la cavidad.
- 2. La manera en cómo se calcula  $\Delta G_{\text{cavidad}}$ .
- 3. La forma en que se representa la distribución de carga del soluto.
- 4. La consideración del soluto de manera clásica (campos de fuerza) o cuántica (*ab initio* o semiempírico).
- 5. La descripción del medio dieléctrico.

Cuando se hace una descripción cuántica del soluto, los momentos eléctricos que se calculan inducen momentos multipolares en el medio dieléctrico que a su vez ejercen un efecto sobre la molécula, causando que la función de onda cambie los momentos eléctricos y así sucesivamente. Por consiguiente, la interacción de la molécula con el modelo de disolvente debe ser calculado mediante un procedimiento iterativo al cual se le llama *campo de reacción autoconsistente* (SCRF, por sus siglas en inglés).

Para un cálculo SCRF la interacción del momento dipolar con un medio polarizable depende de la polarizabilidad  $\alpha$  de la molécula<sup>12</sup> y se describe mediante la expresión

$$\Delta G_{\text{electrostática}}(\mu) = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2}{a^3} \left[ 1 - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{2\alpha}{a^3} \right]^{-1}, \qquad (3.93)$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar y *a* es el radio de la cavidad.

Dado que el disolvente es tratado como un medio dieléctrico, es necesario emplear la teoría electrostática aplicada a medios dieléctricos. En esta teoría, la carga del medio no aparece de manera explícita y la densidad de carga por unidad de volumen de un objeto en específico es llamada densidad de carga libre ( $\rho_l$ ). El potencial  $\zeta$  satisface la ecuación de Poisson

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \zeta) = -4\pi \rho_l, \tag{3.94}$$

con la cual podemos hacer una descripción electrostática de la interacción del sistema en estudio con el medio continuo.

Para cavidades con forma esférica, la ecuación (3.94) tiene solución analítica, sin embargo, para cavidades que dependen de la estructura de la molécula esta ecuación debe resolverse numéricamente para obtener la densidad de carga por unidad de área  $\sigma(\mathbf{r}_s)$  [42], la cual está relacionada con el campo eléctrico  $F_n$ , que es la derivada direccional de  $\zeta$  perpendicular a la superficie,

 $<sup>^{12}</sup>$ La polarizabilidad eléctrica es la segunda derivada de la energía respecto al campo eléctrico [41].

$$4\pi\varepsilon\sigma(\mathbf{r}_s) = (\varepsilon - 1)F_n(\mathbf{r}_s). \tag{3.95}$$

Una vez que  $\sigma(\mathbf{r}_s)$  se determina, el potencial  $\zeta$  se agrega como un término adicional en el operador Hamiltoniano

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \zeta, \tag{3.96}$$

donde

$$\zeta(\mathbf{r}) = \int \frac{\sigma(\mathbf{r}_s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_s|} d\mathbf{r}_s.$$
(3.97)

Cabe mencionar que el potencial  $\zeta$  de la carga superficial está dada por la distribución de carga molecular, pero también influye en el Hamiltoniano, razón por la cual ejerce influencia sobre la función de onda molecular [41].

### 3.4.2. Modelos de solvatación basado en la densidad electrónica

El modelo de disolvente basado en la densidad electrónica tiene como fundamento la descripción mecánico cuántica de la densidad del soluto de interés, el cual interactúa con el solvente continuo. A este modelo se le conoce como modelo de disolvente de la densidad (SMD, por sus siglas en inglés). El uso de la densidad electrónica evita definir cargas atómicas parciales tal como se hace en el modelo COSMO o en los modelos de Cramer y Truhlar SMx (con n = 1 - 8) [41, 75].

En SMD, el disolvente se representa como un medio dieléctrico continuo. Además, es considerado como un modelo universal debido a que puede ser aplicado a especies cargadas y no cargadas en cualquier tipo de disolvente. Cabe mencionar que este modelo emplea parámetros como radios atómicos de Coulomb<sup>13</sup> para la resolución de la ecuación de Poisson (ecuación (3.94)) [75].

La energía libre de solvatación en estado estándar dentro del modelo SMD se separa en los siguientes términos

$$\Delta G_{\rm S}^{\circ} = \Delta G_{\rm ENP} + G_{\rm CDE} + \Delta G_{\rm conc}^{\circ}, \qquad (3.98)$$

donde el primer término del lado derecho (RHS, por sus siglas en inglés) corresponde a las componentes electrónica (E), nuclear (N) y de polarización (P) de la energía libre y este es obtenido mediante un cálculo SCRF. El segundo término del RHS hace referencia a la energía libre asociada con la cavidad (C), los cambios en la dispersión (D) y a los posibles cambios conformacionales de

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Es decir, la descripción SMD considera esferas centradas en los núcleos con radio  $\rho_k$ , cuyos valores dependen solamente del número atómico [75].

la estructura (E) del disolvente. El tercer término del RHS de la ecuación (3.98) hace énfasis en el cambio de concentración entre las fases gaseosa y líquida ambas en estado estándar.

Se puede resolver la ecuación (3.94) acoplada a la descripción cuántica del soluto para obtener el potencial eléctrico debido a la polarización del medio continuo y del soluto, también llamado campo de reacción  $\varphi$ , a partir del cual se calcula la energía libre asociada al proceso de solvatación. Si se realiza la aproximación de considerar al sistema en estudio como rígido, la contribución electrostática a la energía libre de solvatación está dada por [75]

$$\Delta G_{\rm ENP} = \langle \Psi | \widehat{H}^{(0)} - \varphi/2 | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k} Z_k \varphi_k - \langle \Psi^{(0)} | \widehat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle, \qquad (3.99)$$

expressión en la cual  $\varphi_k$  es el campo de reacción evaluado en el átomo k,  $Z_k$  es el número atómico del átomo k,  $\hat{H}^{(0)}$  y  $\Psi^{(0)}$  son el Hamiltoniano electrónico y función de onda electrónica, respectivamente, del sistema en estudio en fase gas y  $\Psi$  es la función de onda electrónica polarizada del sistema en solución. La ecuación (3.99) incluye la polarización del disolvente por el sistema y la distorsión de este debida al efecto de polarización. Respecto a la cavidad, en este modelo dicha relación está expresada de una manera discreta y el campo de reacción dentro de la cavidad puede ser aproximado como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{m} \frac{q_m}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|},\tag{3.100}$$

donde  $q_m$  es la carga superficial aparente sobre el elemento m y  $\mathbf{r}_m$  es la posición de un elemento m de área superficial sobre la frontera entre el disolvente y el sistema.

La contribución a la energía libre dada por  $G_{\text{CDE}}$  en la expresión (3.98) se calcula con la fórmula

$$G_{\rm CDE} = \sum_{k}^{\text{átomos}} \sigma_k A_k(\mathbf{R}, \{R_{Z_k} + r_s\}) + \sigma^{[M]} \sum_{k}^{\text{átomos}} A_k(\mathbf{R}, \{R_{Z_k} + r_s\}),$$
(3.101)

donde  $\sigma_k$  es la tensión superficial del átomo k,  $\sigma^{[M]}$  es la tensión superficial molecular y  $A_k$  es la superficie accesible al disolvente del átomo k, que depende de la geometría  $\mathbf{R}$ , el conjunto de todos los radios atómicos de van der Waals  $\{R_{Z_k}\}$  y del radio de disolvente  $r_s$ , el cual se añade a cada valor de radio atómico de van der Waals. Conviene subrayar que  $\sigma_k$  se estima mediante el índice de refracción del solvente a temperatura ambiente y dos parámetros relacionados con la acidez y basicidad de EH del disolvente [75]. Por otra parte, el cálculo de  $\sigma^{[M]}$  depende de la tensión superficial del disolvente para la interfase aire/disolvente a 298.15 K y la consideración del tipo de átomos que constituyen al disolvente [75].

La descripción SMD puede ser empleado para cualquier tipo de disolvente, en especial para

disolventes próticos en los cuales se ha visto que estima bien las barreras energéticas. Además, este modelo está optimizado para el funcional de intercambio y correlación M06-2X, con el cual se han reportado resultados favorables para el cálculo de barreras energéticas y para ciclos termodinámicos que involucran a reacciones del tipo  $S_N 2$  y  $E_2$  [76, 77].

## 3.5. Topología de la densidad electrónica

Hasta este punto se han discutido los métodos de estructura electrónica y la influencia del modelo de disolvente utilizados para la presente tesis con los cuales podemos predecir y entender algunas de las propiedades de los sistemas en estudio. No obstante, en la mayoría de los casos el interés del estudio va más allá de sólo calcular energías y geometrías de equilibrio. Por ejemplo, el análisis de la densidad electrónica a través de su topología nos puede dar información acerca de las interacciones intra e interatómicas que se presentan en una molécula o cúmulo molecular [78].

La densidad electrónica determina todas las propiedades de una molécula y también toda la información acerca de los átomos que la constituyen así como de los enlaces entre ellos [79]. Para realizar los estudios de la topología de la densidad electrónica, se utilizará la teoría cuántica de átomos en moléculas, en la cual se requiere del campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$  que se obtiene ya sea mediante difracción de rayos X, de neutrones o mediante cálculos de estructura electrónica [79].

### 3.5.1. Teoría cuántica de átomos en moléculas

Richard Bader desarrolló la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) con base en leyes y teoremas de la mecánica cuántica. En la QTAIM se define una partición del volumen de una molécula en átomos a partir de un análisis riguroso de la densidad electrónica, lo cual permite generar una separación de las propiedades moleculares en contribuciones atómicas. Como se mencionó con anterioridad, la densidad electrónica puede ser obtenida a partir de la función de onda electrónica ( $\Psi_{el}$ ) o de manera experimental, y la importancia de conocerla radica en que ésta determina las propiedades físicas y químicas de los sistemas electrónicos como se indica en el primer teorema de Hohenberg y Kohn [79].

El producto  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  equivale a la probabilidad de encontrar a cualquier electrón en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  centrado en  $\mathbf{r}$ . Una manera de obtener  $\rho(\mathbf{r})$  es a través del cuadrado de  $\Psi_{el}$ , que nos dice que la probabilidad de encontrar al electrón 1 en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1$ , al electrón 2 en el elemento  $d\mathbf{r}_2$  centrado en  $\mathbf{r}_2$  y así sucesivamente hasta el electrón N, equivale a

$$\underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 dw_1 \dots dw_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \qquad (3.102)$$

en donde la integración  $\int \cdots \int$  se lleva a cabo sobre las coordenadas de espín de todos los electrones del sistema. Debido a que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar al electrón 1, al 2 o al N en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1$  es la misma. Así, la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1$  independientemente de la posición del resto de los electrones, es

$$N\underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 dw_1 \dots dw_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_1.$$
(3.103)

En consecuencia, la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en  $\mathbf{r}_1$  está dada por

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 dw_1 \dots dw_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$
(3.104)

A partir de la definición de la densidad electrónica mostrada en la expresión (3.104), se deduce que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio equivale al número de electrones N del sistema,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \tag{3.105}$$

#### 3.5.2. Propiedades de la topología de la densidad electrónica

La manera en como se distribuye la densidad de carga en una molécula se debe a la manifestación de fuerzas ejercidas por los núcleos sobre los electrones, que es una consecuencia de la localización de la carga nuclear. Esta interacción es responsable de la propiedad topológica más importante de  $\rho(\mathbf{r})$  en una molécula o cúmulo molecular, la cual es la presencia de máximos locales en las posiciones nucleares [78–80]. Las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$  pueden ser estudiadas con base en sus puntos críticos ( $\mathbf{r_c}$ ) que se caracterizan por el hecho que el gradiente de la densidad electrónica en estos puntos es igual al vector **0**:

$$\nabla \rho(\mathbf{r_c}) = \frac{\partial \rho(\mathbf{r_c})}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \rho(\mathbf{r_c})}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho(\mathbf{r_c})}{\partial z} \mathbf{k} = \mathbf{0}.$$
(3.106)

Mediante las segundas derivadas parciales de  $\rho(\mathbf{r})$  se puede clasificar un punto crítico. Existen nueve segundas derivadas asociadas a las curvaturas de  $\rho$  en el espacio y éstas se colocan en la matriz Hessiana, que evaluada en el punto crítico se escribe como

$$A(\mathbf{r_c}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r_c}}$$
(3.107)

La matriz Hessiana  $A(\mathbf{r_c})$  puede ser diagonalizada mediante una transformación ortogonal<sup>14</sup>, lo que espacialmente equivale a una rotación de los ejes cartesianos, teniendo así un nuevo sistema de coordenadas,

$$\Lambda(\mathbf{r_c}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x'^2} & 0 & 0\\ 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y'^2} & 0\\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r_c}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0\\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r_c}}$$
(3.108)

donde  $\lambda_1, \lambda_2$  y  $\lambda_3$  son los eigenvalores de la matriz Hessiana y éstos corresponden a las curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$  respecto a los ejes principales. Los máximos se caracterizan por curvaturas negativas mientras que los mínimos por curvaturas positivas. De manera más general, los puntos críticos se clasifican de acuerdo a dos valores,  $\omega$  y  $\sigma$ , el primero se conoce como rango, que equivale al número de curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$  distintas a cero, y el segundo valor -llamado firma<sup>15</sup>- equivale a la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Los valores de  $\omega$  menores a tres indican puntos críticos degenerados, los cuales son inestables a perturbaciones en  $\rho(\mathbf{r})$  causados por un desplazamiento nuclear, por lo que los valores más comunes son  $\omega = 3$ . La Tabla 3.1 muestra los cuatro tipos de puntos críticos estables de  $\rho(\mathbf{r})$  que se pueden encontrar con  $\omega = 3$ .

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>De acuerdo al teorema fundamental del álgebra, hay tres eigenvalores asociados a la matriz  $A(\mathbf{r_c})$ . Los eigenvectores de una matriz simétrica, se pueden escoger como tres vectores ortonormales.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>En el libro de texto de Richard Bader sobre QTAIM [78] se hace uso del término *signature*, por lo que para este trabajo se usará la palabra firma.

$(\omega, \sigma)$	Tipo de punto crítico	Descripción
(3, -3)	nuclear	Todas las curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo local
		en $\mathbf{r_c}$ .
(3, -1)	de enlace	Dos curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r_c}$
		dentro del plano definido por los ejes correspondientes a
		estas curvaturas y $\rho$ es un mínimo local en $\mathbf{r_c}$ a lo largo del
		tercer eje.
(3,+1)	de anillo	Dos curvaturas son positivas, siendo $\rho$ un mínimo local en
		$\mathbf{r_c}$ sobre el plano definido por los ejes correspondientes a
		estas curvaturas y $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r_c}$ a lo largo del
		tercer eje.
(3, +3)	de jaula	Todas las curvaturas son positivas y $\rho$ es un mínimo local en
		r <sub>c</sub> .

Tabla 3.1: Tipos de puntos críticos estables de la densidad electrónica.



Figura 3.2: Puntos críticos nucleares (PCN), de enlace (PCE) y de anillo (PCA) en la estructura de la cafeína. También se muestran algunos contornos de densidad electrónica. En la figura no se colocan las etiquetas de los PCE de los enlaces C-H ni los PCNs de los hidrógenos, para tener más claridad en la misma [81].

El tipo y número de puntos críticos no degenerados (Tabla 3.1) que pueden estar presentes en

una molécula o cúmulo molecular está dado por la relación de Poincaré-Hopf, la cual establece que

$$\#PCN - \#PCE + \#PCA - \#PCC = 1.$$
(3.109)

donde los acrónimos PCN, PCE, PCA y PCC indican puntos críticos nucleares, de enlace, de anillo y de caja, respectivamente. Algunos de estos puntos críticos se pueden observar en la Figura 3.2.

### **3.5.3.** Gradiente de la densidad electrónica $\nabla \rho$

El gradiente de la densidad electrónica  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  se calcula a través de las derivadas de este campo escalar a lo largo de los ejes coordenados y señala la dirección de máximo incremento de  $\rho(\mathbf{r})$ . El campo vectorial  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  se puede representar a través de sus trayectorias para una geometría molecular dada. Las trayectorias o líneas de flujo de  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  tiene las características siguientes:

- 1. Cada trayectoria se origina y termina en puntos donde  $\nabla \rho = 0$ .
- 2. Las trayectorias de  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  son perpendiculares a los conjuntos de nivel de  $\rho(\mathbf{r})$ .
- 3. El vector  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  es tangente a su trayectoria en cada punto  $\mathbf{r}$ .
- 4. Las trayectorias no se pueden cruzar dado que  $\nabla \rho$  se define únicamente para cada punto.

Por medio de estas propiedades se puede obtener información acerca de la estructura molecular dentro del marco conceptual de QTAIM, donde la información contenida en  $\nabla \rho$  recupera la hipótesis de la estructura molecular [78]. Esto es, que una molécula es un agregado de núcleos atómicos rodeados por electrones, en donde cada átomo tiene un conjunto de propiedades y a su vez éstos se encuentran unidos por una red de enlaces [80].

Dado que los núcleos son atractores de un conjunto de líneas de flujo de  $\nabla \rho$ , esto causa que el espacio tridimensional ocupado por una molécula sea dividido en regiones que se les conoce como *cuencas*, las cuales no se traslapan entre sí. Dicho de otra manera,  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  divide el espacio de una molécula o cúmulo molecular en regiones, las cuales definen átomos dentro del sistema a través de la condición de flujo cero<sup>16</sup>

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \qquad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega), \qquad (3.110)$$

donde  $\Omega$  es la cuenca,  $S(\Omega)$  es la superficie que la delimita –también conocida como superficie interatómica– y  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  es un vector unitario normal a la superficie en  $\mathbf{r}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>La condición de flujo cero es la base para definir a un sistema abierto cuyas propiedades se pueden determinar de acuerdo a los postulados de la mecánica cuántica [78].

Dentro del marco de QTAIM, un átomo está definido como la unión de un núcleo y su cuenca atómica, es decir, la conjunción de un atractor de trayectorias de gradiente de densidad y el volumen de su variedad estable. Un átomo en una molécula, es una porción del espacio encerrada por sus superficies interatómicas pero que se extiende hasta los extremos del sistema.

Cuando se tiene un par de trayectorias que se originan a partir de un PCE en la superficie interatómica que separa dos cuencas y estas trayectorias terminan en los núcleos asociados a tales cuencas, entonces estos átomos comparten una acumulación de  $\rho$  entre ellos y se asocian a través de una trayectoria de enlace [78]. Un PCE y una trayectoria de enlace entre dos núcleos es un indicador de la existencia de un enlace químico entre los átomos involucrados [82]. La red de trayectorias de enlace para un sistema electrónico es conocida como gráfico molecular [79].

#### 3.5.4. Propiedades de átomos en moléculas

Una vez definido un átomo en una molécula es posible determinar los valores promedio de sus observables de Dirac. La condición de flujo cero conduce a una definición variacional de las propiedades que tiene el átomo; es decir, que si el operador  $\hat{A}$  relacionado con la propiedad A es homólogo a la suma de operadores monoelectrónicos  $\hat{A} = \sum \hat{a}$ , entonces el valor esperado de dicho operador en la cuenca  $\Omega$  es:

$$A(\Omega) \equiv \langle \widehat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} \frac{N}{2} \left[ \Psi_{el}^* \widehat{a} \Psi_{el} + \left( \widehat{a} \Psi_{el} \right)^* \Psi_{el} \right] d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_1.$$
(3.111)

En consecuencia, una propiedad atómica es establecida mediante la integración de una densidad del operador asociado a dicha propiedad ( $\rho_A(\mathbf{r}_1)$ ) sobre la cuenca del átomo,

$$\rho_A(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} \left[ \Psi_{el}^* \widehat{a} \Psi_{el} + (\widehat{a} \Psi_{el}) \right] d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \tag{3.112}$$

у

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (3.113)

Si  $\widehat{A}$  es un operador bielectrónico multiplicativo, su valor promedio en un átomo está dado por

$$A(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int \widehat{A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1, \qquad (3.114)$$

donde  $\rho_2(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$  es la densidad de pares.

Así, el valor promedio de  $\widehat{A}$  para una molécula o cúmulo molecular equivale a la suma de contribuciones atómicas

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega}^{\text{atomos}} A(\Omega).$$
 (3.115)

El número promedio de electrones de un átomo en una molécula,  $N(\Omega)$  es un ejemplo de la aplicación de la expresión (3.113), en donde el operador  $\widehat{A}$  es igual a 1, en cuyo caso  $\rho_A(\mathbf{r})$  se reduce a la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (3.116)

Esto nos conduce a que la carga promedio de un átomo,  $q(\Omega)$ , en una molécula se exprese como

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (3.117)$$

donde  $Z_{\Omega}$  es la carga nuclear [78].

Las densidades de energías se utilizan para describir la interacción entre dos cuencas, donde la densidad de energía potencial  $V(\mathbf{r})$  es el potencial efectivo que experimenta un electrón en un sistema de muchos cuerpos y siempre es negativa. La densidad de energía cinética  $G(\mathbf{r})$  es un campo escalar cuya integral en todo el espacio equivale a la energía cinética del sistema. Para tener una comparación de ambas densidades de energía se evalúa la densidad de energía electrónica total en un punto

$$H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}). \tag{3.118}$$

Cuando  $H(\mathbf{r}_{PCE}) < 0$  se tiene que el PCE asociado involucra la compartición de electrones entre las dos cuencas, siendo así la magnitud de  $H(\mathbf{r})$  un grado de la covalencia de la interacción.

Dado que uno de los objetivos de esta tesis es el estudio de los efectos cooperativos del enlace de hidrógeno, se consideró la relación empírica entre la densidad de energía potencial en el punto crítico de enlace,  $\mathbf{r}_{PCE}$ , y la energía del mismo [83, 84],

$$E_{EH} = \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_{\text{PCE}}), \qquad (3.119)$$

que es una estimación de la energía de formación del enlace de hidrógeno en cuestión.

# 3.5.5. Propiedades de $\nabla^2 \rho$ y su importancia en QTAIM

El Laplaciano de la densidad electrónica es una función que indica en donde se encuentra concentrada localmente la densidad electrónica, lo cual ocurre en las regiones en que  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$  y para las zonas en las que la distribución de carga se encuentra localmente disminuida se tiene que  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ . Esta propiedad del Laplaciano puede ser usada para determinar las contribuciones dominantes a la densidad de energía electrónica [80].

Como se indicó en la subsección anterior, la densidad de energía potencial  $V(\mathbf{r})$  siempre es negativa mientras que la densidad de energía cinética  $G(\mathbf{r})$  es positiva definida. Así, el signo de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  indica la importancia de estas densidades de energía mediante la ecuación:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}). \tag{3.120}$$

Cuando  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  es negativo, la energía potencial domina la energía electrónica total. Por otro lado, si el Laplaciano de la distribución de carga es positivo, entonces la energía cinética es el término predominante en la energía electrónica [78].

El Laplaciano de la densidad electrónica proporciona evidencia de pares de electrones enlazantes y no enlazantes, tal como se plantea en el modelo de Lewis [80]. Además, los resultados del análisis de máximos y mínimos en la concentración local de carga da una base mecánico-cuántica para la reactividad que se observa en ácidos y bases de Lewis [79]. El estudio de los mínimos de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ indica resultados similares en cuestión de geometrías moleculares respecto a las predichas con el modelo de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia [79].

### 3.5.6. Deslocalización electrónica entre dos átomos

Parte del análisis de los sistemas examinados en esta tesis incluyó el cálculo del número de electrones deslocalizados entre los pares de átomos correspondientes a los cúmulos moleculares y a los estados de transición de las reacciones indicadas en la Figura 2.1. El número de electrones que son compartidos por dos cuencas  $\Omega \ y \ \Omega'$  está dado por el índice de deslocalización  $\delta(\Omega, \Omega')$ , el cual se define como

$$\delta(\Omega, \Omega') \equiv |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)|, \qquad (3.121)$$

donde

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \qquad (3.122)$$

y  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es el factor de correlación que relaciona la densidad de pares con la densidad electrónica

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \left[1 + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right].$$
(3.123)

Para un SD, el lado derecho de la ecuación (3.121) se puede calcular de la siguiente manera:

$$F(\Omega) = -\sum_{i} \sum_{j} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_{1} \int_{\Omega'} \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{j}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{j}^{*}(\mathbf{r}_{2}) \varphi_{i}(\mathbf{r}_{2}) d\mathbf{r}_{1},$$
  
$$= -\sum_{i} \sum_{j} S_{ij}(\Omega) S_{ji}(\Omega')$$
(3.124)

en donde  $S_{ij}(\Omega) = S_{ji}(\Omega)$  es la integral de traslape de dos orbitales espaciales  $\varphi_i \ge \varphi_j$  sobre la región  $\Omega$ .

El índice de deslocalización  $\delta(\Omega, \Omega')$  se asocia con la correlación entre los electrones de la cuenca  $\Omega$  con los de  $\Omega'$  [85], o dicho de otra forma, el índice  $\delta(\Omega, \Omega')$  corresponde al número de electrones deslocalizados o compartidos por las cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$ . Este índice puede ser calculado para pares de átomos independientemente de que haya un PCE entre ellos [86], y es una medida del orden de enlace entre un par cuencas.

Para funciones de onda de especies de capa cerrada, el índice de deslocalización se obtiene a través de la integración doble de la densidad de intercambio en los átomos en cuestión. La densidad de intercambio es la contribución a la densidad de pares que describe el intercambio entre electrones con el mismo espín en espín-orbitales distintos [87]. De esta forma se llega a la expresión

$$\delta(\Omega, \Omega') = 4 \sum_{i,j} S_{ij}(\Omega) S_{ij}(\Omega'), \qquad (3.125)$$

donde las sumas corren sobre pares de orbitales.

# Capítulo 4

# Metodología y detalles computacionales

La manera en que se desarrolló esta tesis fue la siguiente. Mediante el programa MACMOLPLT [88] se crearon los archivos de entrada del programa GAMESS-US [89, 90] para la optimización de la geometría de los estados de transición en las reacciones examinadas en este trabajo empleando el funcional de intercambio y correlación M06-2X y el conjunto de funciones base 6-311++G(2d,2p) con el modelo de disolvente SMD. Los sistemas se modelaron tomando como base reportes previos de estructuras similares [91]. Las geometrías obtenidas se emplearon junto con el programa GAUSSVIEW [92] para los archivos de entrada del programa GAUSSIANO9 [93] y así recalcular los estados de transición para realizar un cálculo de coordenada intrínseca de reacción y obtener los cúmulos moleculares previos y posteriores al estado de transición correspondientes asociado a las reacciones planteadas en la Introducción. Una vez obtenidos todos los perfiles energéticos, se realizaron cálculos de punto simple con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ debido a que hay resultados que indican que la densidad electrónica obtenida mediante la aproximación M06-2X es de calidad cuestionable [94].

Aunque el funcional M06-2X no es ideal para llevar a cabo el análisis topológico de la densidad electrónica, el uso de este funcional es adecuado para la descripción correcta de la geometría, la cinética y la termodinámica de estos sistemas [94].

La densidad electrónica calculada con GAUSSIAN 09 para ambas aproximaciones se empleó junto con el programa AIMALL[95] para el cálculo de la topología de la densidad electrónica y de las propiedades de los átomos en las moléculas.

# Capítulo 5

# Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan en dos partes los resultados más importantes de este trabajo. Primero, se discuten los perfiles energéticos para las seis reacciones examinadas (Figura 2.1). A continuación, se muestra el análisis de interacciones intra e intermoleculares en los reactivos y estados de transición haciendo uso de la topología de la densidad electrónica.

# 5.1. Perfiles energéticos

Respecto a los procesos asociados a la reacción de hidrólisis del óxido de etileno  $(C_2H_4O)$ 

$$C_{2}H_{4}O + (H_{2}O)_{n} \longrightarrow C_{2}H_{4}O \cdots (H_{2}O)_{n} \longrightarrow [C_{2}H_{4}O \cdots (H_{2}O)_{n}]^{\ddagger} \longrightarrow$$
$$HOCH_{2}CH_{2}OH \cdots (H_{2}O)_{n-1} \longrightarrow HOCH_{2}CH_{2}OH + (H_{2}O)_{n-1}, \qquad (5.1)$$

las Figuras 5.1-5.6 presentan las estructuras optimizadas para

- los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ ,
- los estados de transición (TS, por sus siglas del inglés)  $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_n]^{\ddagger}$ ,
- y los cúmulos moleculares posteriores al TS,  $HOCH_2CH_2OH \cdots (H_2O)_{n-1}$

con n = 1 - 6. Dichas estructuras muestran solamente donadores y aceptores simples de EH para los sistemas n = 2 - 4, mientras que los procesos para el pentámero y hexámero de agua involucran aceptores y donadores dobles de enlace de hidrógeno.



Figura 5.1: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots H_2O \rightarrow [C_2H_4O\cdots H_2O]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Figura 5.2: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_2 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_2]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots H_2O$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Figura 5.3: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_3 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_3]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_2$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p).

(b)  $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_4]^{\ddagger}$ (a)  $C_2H_4O \cdots (H_2O)_4$ (c)  $C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_3$ Figura 5.4: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_4 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_4]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$  $C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_3$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p). (c)  $C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_4$ 

(a)  $C_2H_4O \cdots (H_2O)_5$ 

(b)  $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_5]^{\ddagger}$ 

Figura 5.5: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_5 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_5]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_4O\cdots(H_2O)_5$  $C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_4$ , con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p).

(a)  $C_2H_4O \cdots (H_2O)_6$ (b)  $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger}$  (c)  $C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_5$ Figura 5.6: Estructuras optimizadas para la reacción  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_6 \rightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger} \rightarrow C_2H_4O\cdots(H_2O)_6$  $\mathrm{C_2H_6O_2\cdots(H_2O)_5},$  con el método M06-2X/6-311++G(2d,2p).

La descripción de la energética de los procesos indicados en la Figura 2.1 mediante las aproximaciones M06-2X/6-311++G(2d,2p) y MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) es similar. Las Tablas A.1 y A.2 indican que la formación de los aductos  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  es exotérmica con excepción de los complejos  $(H_2O)_n$  n = 4 – 6 para los cálculos con la aproximación MP2. Para los sistemas con el menor número de moléculas de agua, la magnitud de la energía de formación del complejo supramolecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  aumenta conforme incrementa el número de monómeros de agua al sistema. Independientemente de la endo- o exotermicidad calculada para el proceso, ambas aproximaciones indican que la formación de los aductos  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  a partir del óxido de etileno y el cúmulo de agua es ligeramente endergónica.



Coordenada de reacción

Figura 5.7: Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno,  $C_2H_4O$ , con los cúmulos de agua  $(H_2O)_n$  (n = 1 - 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma  $E(C_2H_4O)+E((H_2O)_n)$ .



Coordenada de reacción

Figura 5.8: Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) con los cúmulos de agua (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1 – 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma  $E(C_2H_4O)+E((H_2O)_n)$ .



#### Coordenada de reacción

Figura 5.9: Perfiles de energía libre de Gibbs calculadas con la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno,  $C_2H_4O$ , con los cúmulos de agua  $(H_2O)_n$  (n = 1 – 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma  $G(C_2H_4O)+G((H_2O)_n)$ .



#### Coordenada de reacción

Figura 5.10: Perfiles de energía libre de Gibbs calculadas con la aproximación MP2/aug-ccpVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) para la formación de etilenglicol a partir de la reacción del óxido de etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, con los cúmulos de agua (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1 – 6). Todos los valores de energía están referenciados a la suma  $G(C_2H_4O)+G((H_2O)_n)$ .

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de energía de activación calculados con la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p). Asimismo, en la Tabla 5.2 se reportan los datos de energía de activación determinadas con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p). En ambas tablas se observa la disminución de la energía libre de activación  $\Delta G_{\rm act}$  conforme se incorporan moléculas de agua en el sistema hasta llegar al tetrámero de agua. Los procesos con  $(H_2O)_5$  y  $(H_2O)_6$  tienen energías de activación ligeramente mayores. La disminución de la energía de activación más notable ocurre del paso del dímero al trímero de agua. Tal como se nota en las Figuras 5.1–5.6, ninguno de los aductos supramoleculares  $C_2H_4O\cdots H_2O$  o  $C_2H_4O\cdots (H_2O)_2$ presenta la interacción entre un átomo de carbono y un oxígeno que asemeje un ataque nucleofílico a diferencia de los aductos  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 3-5. Esto trae consigo que el oxígeno nucleofílico en los sistemas que incluyen al monómero y al dímero de agua, realice un ataque frontal (del mismo lado que el grupo saliente) sobre uno de los dos átomos de carbono. Por el contrario, el ataque en los sistemas con un número mayor de moléculas de agua, el ataque se realiza de manera antiperiplanar al grupo saliente alcóxido el cual es estabilizado por su interacción con el hidrógeno etiquetado como  $H_E$  en las Figuras 5.1–5.6. Lo anterior indica que la posibilidad de realizar un ataque nucleofílico antiperiplanar al grupo saliente disminuye fuertemente la energía de activación del proceso. Finalmente, la similitud de los perfiles de energía electrónica y libre de Gibbs en las
Figuras 5.7–5.10, para el paso limitante de la reacción indica que el componente energético es mucho más importante que el entrópico, tal como se muestra en las Tablas A.1 y A.2.

Tabla 5.1: Valores de energía de activación calculados mediante la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p) para cada una de las reacciones mostradas en la Figura 2.1. Los valores se presentan en kcal/mol.

Sistema	$\Delta E_{\rm act}$	$\Delta G_{\rm act}$	$\Delta H_{\rm act}$	$-T\Delta S_{\rm act}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O+H <sub>2</sub> O	54.39	54.34	52.52	1.82
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{2}$	51.94	52.88	50.55	2.33
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{3}$	30.65	34.09	30.54	3.55
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{4}$	26.32	27.64	25.07	2.57
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{5}$	29.08	31.49	28.15	3.34
$\mathrm{C_{2}H_{4}O+(H_{2}O)_{6}}$	28.90	32.85	28.23	4.61

Tabla 5.2: Valores de energía de activación calculados mediante la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) para cada una de las reacciones mostradas en la Figura 2.1. Los valores se presentan en kcal/mol.

Sistema	$\Delta E_{\rm act}$	$\Delta G_{\rm act}$	$\Delta H_{\rm act}$	$-T\Delta S_{\rm act}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O+H <sub>2</sub> O	56.11	56.07	54.25	1.82
$C_2H_4O+(H_2O)_2$	55.50	55.79	53.47	2.32
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{3}$	36.80	40.24	36.69	3.55
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{4}$	35.32	36.64	34.06	2.57
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{5}$	34.32	36.73	33.39	3.34
$\mathrm{C_{2}H_{4}O}{+}(\mathrm{H_{2}O})_{6}$	35.12	39.06	34.45	4.61

#### 5.2. Topología químico cuántica

En esta sección se presenta el análisis topológico de la densidad electrónica calculada con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p) de los sistemas de interés para esta tesis. Primero, se presenta un análisis de las cargas atómicas dentro de los cúmulos de agua y del óxido de etileno. Después, se examinan los índices de deslocalización en los cúmulos moleculares y estados de transición involucrados en los distintos procesos indicados en la ecuación (5.1).

#### 5.2.1. Cargas atómicas en cúmulos moleculares $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$

La Figura 5.11 muestra las cargas atómicas en los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ . El aumento en el número de moléculas de agua en dichos complejos supramoleculares involucra un cambio en  $q(\Omega)$ , generando que el oxígeno nucleofílico  $(O_N)$  aumente su carga negativa, con la notable excepción para n = 5. Igualmente, el promedio de las cargas atómicas de los oxígenos en el cúmulo de agua también aumentan su carga negativa, aunque en menor medida que con  $O_N$ . En el cúmulo molecular con n = 5 se observa un comportamiento anómalo para la carga atómica de  $O_N$ , lo cual se debe probablemente a que la molécula de agua en donde está dicho átomo forma parte de un ciclo antidrómico (Figura 1.4(b)). Es posible que la razón que la carga atómica de  $O_N$  sea menor en magnitud en la Figura 5.11 es debido a que este átomo está involucrado en dos interacciones no covalentes,  $O_N \cdots C1 \ge O_N \cdots H2$ , en las cuales funge como un donador densidad electrónica. En general se observa que uno de los efectos de las moléculas de agua circundantes es aumentar la carga negativa (y por ende la nucleofilia) del oxígeno que realiza el ataque nucleofílico con respecto al de una molécula de agua aislada.

Respecto a los protones involucrados en la red de EH, en la Figura 5.11 observamos un comportamiento similar al descrito para los oxígenos, donde el hidrógeno transferido al epóxido ( $H_E$ ), aumenta su carga positiva con el incremento del tamaño del cúmulo de agua. Además, la carga promedio de los hidrógenos también nos muestra una tendencia a volverse más positiva con la adición de moléculas de agua al sistema en estudio.

En lo que concierne a las cargas atómicas sobre el epóxido (Figura 5.12), las moléculas de agua circundantes disminuyen la carga negativa sobre el oxígeno en  $C_2H_4O$ , lo que indica que este grupo se vuelve un mejor grupo saliente [33, 96]. En particular, este átomo tiene una menor carga negativa en el aducto con seis moléculas de agua porque dicho átomo es un aceptor doble de enlace de hidrógeno y por ello presenta una transferencia de densidad de carga mayor hacia las moléculas aledañas. Este análisis sugiere que se aumenta la electrofilia del epóxido en vista de que disminuye la carga negativa sobre su átomo de oxígeno como resultado de su interacción con  $H_E$ , lo cual lo hace un mejor grupo saliente.



Figura 5.11: Cambios en las cargas atómicas QTAIM del oxígeno nucleofílico  $(O_N)$  y del hidrógeno transferido al epóxido  $(H_E)$ . Asimismo, se muestran los valores correspondientes a los promedios de los oxígenos e hidrógenos dentro de los cúmulos de agua. Los valores en el punto n = 0 corresponde a la molécula de H<sub>2</sub>O aislada.



Figura 5.12: Cambios en las cargas atómicas QTAIM del oxígeno del óxido de etileno y del carbono sobre el cual se da el ataque del oxígeno nucleofílico en los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 1 - 6. Los valores en el punto n = 0 corresponde a la molécula de  $C_2H_4O$  aislada.

#### 5.2.2. Análisis de interacciones intra e intermoleculares en el paso limitante de la reacción

A continuación se hace la interpretación de los cambios de la topología de la densidad electrónica asociados al paso limitante de la velocidad de las reacciones dadas por la ecuación (5.1), es decir,

$$C_2H_4O\cdots(H_2O)_n \longrightarrow [C_2H_4O\cdots(H_2O)_n]^{\ddagger},$$
(5.2)

con n = 3–6. Los procesos con el monómero y dímero de agua no se examinan porque presentan un ataque frontal que tal como se examinó en la sección anterior, aumenta considerablemente la energía de activación. El análisis presenta las descripciones de las interacciones intra e intermoleculares de los cúmulos moleculares y sus respectivos TS por medio de los índices de deslocalización en estos sistemas.

En la Figura 5.13 están esquematizados los gráficos moleculares para los aductos  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ con n = 3 - 6 y sus respectivos estados de transición. Como ya se había comentado en la sección 5.1, podemos observar que en los cúmulos moleculares con n = 3-5 existe la interacción  $O_N \cdots C1$ . En el cúmulo molecular formado por el óxido de etileno y el monómero de agua, existe un valor de  $\delta(\Omega, \Omega')$  para la interacción  $O_N \cdots C1$  de 0.007. El índice de deslocalización electrónica aumenta a 0.011 para la interacción del dímero de agua con el óxido de etileno. La tendencia de aumentar la magnitud de esta interacción se observa también para el trímero y tetrámero de agua, siendo este último el que posee un valor mayor de  $\delta(\Omega, \Omega')$  y la menor energía de activación para el proceso como se muestra en la Figura 5.15. Sin embargo, en el cúmulo molecular del pentámero de agua con el óxido de etileno, se ve un decremento de la fuerza de la interacción ya que se reduce el índice de deslocalización, lo cual se relaciona con el hecho que la molécula de agua que interacciona directamente con el epóxido presenta anticooperatividad en los EH dado que se encuentra en un ciclo antidrómico. En el caso del aducto supramolecular formado por el  $(H_2O)_6$  y  $C_2H_4O$  no se aprecia un PCE para la interacción  $O_N \cdots C1$ , pero se tiene un valor de  $\delta(\Omega, \Omega')$  de 0.011. Una razón de que no exista la interacción previamente mencionada es debido a que la molécula de agua con el átomo  $O_N$  es un donador doble de enlace de hidrógeno y debido a la red de EHs en el sistema, no se permite una cercanía adecuada entre el O de la molécula de agua nucleofílica y el óxido de etileno.



Figura 5.13: Izquierda: Índices de deslocalización dentro de los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 3–6 para los pares de átomos involucrados en la formación y ruptura de enlaces durante el paso limitante de la velocidad para la hidrólisis del óxido de etileno con densidad electrónica MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p). Derecha: Cambios en dichos índices tras la formación del estado de transición. Los incrementos/decrementos de  $\delta(\Omega, \Omega')$  se indican en color rojo/azul.



Figura 5.14: Índices de deslocalización del oxígeno nucleofílico  $(O_N)$  y el carbono sobre el cual se da el ataque en los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 1 - 6.

Una vez discutidas las interacciones  $O_N \cdots C1$ , se considera la red de enlaces de hidrógeno en el aducto supramolecular que precede a la formación del estado de transición. En los aductos formados por el epóxido y los cúmulos  $(H_2O)_n$  con n = 3 - 5, se observa una tendencia de aumentar el valor de los índices de deslocalización para los EH correspondientes a las moléculas de agua dentro del cúmulo molecular. En el caso del sistema con n = 3, el EH más fuerte tiene un valor para  $\delta(\Omega, \Omega')$ de 0.082 y el más débil de 0.077. Al adicionar un monómero de agua y tener al tetrámero de  $H_2O$ junto al óxido de etileno, se tiene que el EH más fuerte presenta un índice de deslocalización de 0.082 y el más débil de 0.081. Estos fortalecimientos son debidos a la cooperatividad de los enlaces de hidrógeno, además, de acuerdo con la Figura 5.16, se tiene que para n=4 el promedio de la energía de los enlaces de hidrógeno es de mayor magnitud en comparación con los demás cúmulos, siendo este un indicativo de que esta red de EH es más homogénea. Al agregar otra molécula de  $H_2O$ , se forma un ciclo antidrómico donde intervienen tres moléculas de agua, en donde están los enlaces de hidrógeno más débiles con  $\delta(\Omega, \Omega')$  de 0.061, 0.065 y 0.071 como consecuencia de la anticooperatividad de las interacciones, mientras que el resto de EH se ven fortalecidos dado que son donadores simples de hidrógeno. En la interacción del hexámero de agua con el epóxido, también se genera en el cúmulo molecular un donador doble de EH. En la red de enlaces de hidrógeno presentes se observa que estos son más débiles en comparación a los que existen en el cúmulo molecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$ , ya que el enlace de hidrógeno más fuerte tiene un valor de  $\delta(\Omega, \Omega')$  de 0.081, mientras que el más débil de 0.076. El enlace de hidrógeno O1···H<sub>E</sub> se mantiene prácticamente invariable en los cúmulos moleculares previos al estado de transición estudiados, donde los valores oscilan entre 0.072 y 0.076, con excepción del cúmulo molecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_6$ en donde la interacción se debilita porque el átomo O1 participa en dos EH, a diferencia del resto de cúmulos moleculares. Sin embargo, en la Figura 5.16 se puede observar que el valor de  $E_{EH}$ para la interacción O1 $\cdots$ H<sub>E</sub> muestra la tendencia de volverse más fuerte con el incremento de monómeros de agua en el sistema, con la notable excepción del aducto supramolecular que incluye al hexámero de agua, donde dicha iteracción es más débil.

En la Figura 5.15 se observa que con el incremento de número de moléculas de H<sub>2</sub>O en el complejo molecular, el índice de deslocalización para el enlace C1–O1 disminuye, siendo el cambio mayor con el hexámero de agua debido a que el átomo O1 participa en dos enlaces de hidrógeno. Dado que la inclusión de monómeros de agua en el sistema implica una reducción de  $\delta$ (C1,O1), se puede inferir que se favorece la apertura del anillo con un mayor número de moléculas de agua.



Figura 5.15: Índices de deslocalización del oxígeno nucleofílico (O1) y el carbono sobre el cual se da el ataque en los cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 1 - 6.

Las tendencias observadas con el aumento de número de moléculas de agua en el sistema, es decir,

- disminución de la energía de activación en el sistema,
- incremento de la carga negativa sobre el oxígeno nucleofílico,
- debilitamiento del enlace C1–O1 y
- la disminución de la carga atómica del oxígeno del epóxido,

sugieren que los cúmulos de agua actúan como catalizadores bifuncionales en la reacción de hidrólisis del óxido de etileno.



Figura 5.16: Energía de enlace de hidrógeno para la interacción  $O1 \cdots H_E$  y valor promedio para todos los EH presentes dentro de los aductos supramoleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  con n = 1-6.

Finalmente, discutimos los resultados de la Figura 5.13 en vista del postulado de Hammond [97], el cual establece que sistemas cercanos en energía que se transforman directamente unos en otros, deben ser similares en estructura, esto es, que tengan una descripción del enlace químico semejante. El enlace que cambia mayoritariamente en el paso limitante de la reacción es el que corresponde a la interacción  $O_N \cdots C1$ . De acuerdo con el postulado de Hammond, este enlace es el que rige de manera primordial la energética del proceso. Como ya se había discutido antes, dicha interacción en el cúmulo molecular previo a la formación del estado de transición es de mayor

magnitud para el complejo molecular formado con el tetrámero de agua y es el que presenta el menor cambio en su índice de deslocalización para el paso limitante de la velocidad de acuerdo con lo reportado en la parte derecha de la Figura 5.13. Así, el análisis de las redes de enlace de hidrógeno y del ambiente de enlace químico son consistentes con el hecho que el proceso ocurra con la menor barrera de activación para el sistema que involucra a cuatro moléculas de agua. Las Tablas A.5–A.9 muestran que los valores de  $E_{EH}$  obtenidos mediante la relación empírica de Espinosa (ecuación (3.119)) para el agregado molecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$ , son de mayor magnitud en comparación con las obtenidas para el resto de los demás cúmulos moleculares  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$ . La razón que nos hace formular la hipótesis de que al tener los enlaces de hidrógeno más fuertes y además homogéneos (Figura 5.16), es que la hidrólisis del óxido de etileno con el tetrámero de agua presenta la menor energía de activación.

## Capítulo 6

### **Conclusiones y Perspectivas**

#### 6.1. Conclusiones

Las conclusiones más importantes de esta tesis son:

- 1. La presencia de moléculas de agua circundantes disminuye la energía de activación para la hidrólisis del óxido de etileno en medio neutro. La disminución mayor de  $\Delta E_{act}$  y  $\Delta G_{act}$  se observa cuando el cúmulo molecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_n$  permite un ataque antiperiplanar al grupo saliente.
- 2. Los monómeros de H<sub>2</sub>O que rodean al epóxido y a la molécula de agua que participa en la reacción aumentan la calidad del grupo saliente y la nucleofilia de la especie que realiza el ataque nucleofílico sobre  $C_2H_4O$ , lo cual sugiere que las moléculas de agua circundantes realizan un proceso de catálisis bifuncional tal como lo hacen en la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la lluvia ácida.
- 3. El cúmulo de agua con la catálisis más eficiente es el tetrámero de agua el cual presenta la interacción  $C1 \cdots O_N$  más fuerte y la red de enlaces de hidrógeno más homogénea y con mayor energía de formación. Asimismo, este cúmulo es el que representa el menor cambio en el índice de deslocalización del enlace  $C1 \cdots O$  en consistencia con el postulado de Hammond.

#### 6.2. Perspectivas

Dado que la reacción de hidrólisis de epóxidos se da a temperaturas de 60 o 100°C, se propone:

- Analizar diferentes arreglos conformacionales de las moléculas de agua en los aductos supramoleculares C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O···(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> con n = 3 − 6, donde las oléculas de agua estén relacionadas con ciclos homodrómicos con efectos cooperativos del enlace de hidrógeno.
- Realizar el estudio de los perfiles energéticos a 100°C así como el análisis topológico de la densidad electrónica. Resultados preliminares indican que las curvas de energía electrónica y libre de Gibbs son prácticamente iguales a 100 y 25°C.
- Estudiar la reacción de hidrólisis de diferentes epóxidos para observar los efectos de los sustituyentes sobre la energía de activación.
- Realizar la partición de la energía electrónica de IQA para obtener mayor información acerca de los efectos no aditivos en interacciones no covalentes asociados a estos procesos.

## Apéndice A

# Propiedades topológicas de la densidad electrónica

En este apéndice se presentan los cambios de energías electrónicas relativas, energías libres de Gibbs, entalpías y entropías para los procesos especificados en el esquema 5.1. Asimismo, se reportan las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$  para cada uno de los puntos críticos de enlace presentes en los cúmulos moleculares y estados de transición de los pasos limitantes de las reacciones planteadas en el mismo diagrama de reacciones. La numeración de los átomos para cada uno de los cúmulos estudiados se presenta a continuación.





Tabla A.1: Cambios en energías electrónicas relativas,  $\Delta E$ , energías libre de Gibbs,  $\Delta G$ , entalpías,  $\Delta H$  y contribuciones entrópicas,  $-T\Delta S$ , para las especies involucradas en la ecuación (5.1) con respecto a los reactantes separados. Los valores (en kcal/mol) se determinaron a través de la aproximación M06-2X/6-311++G(2d,2p).

Cúmulos de agua	Especies	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta H$	$-T\Delta S$
	$C_2H_4O + H_2O$	0.00	0.00	0.00	0.00
цо	$C_2H_4O\cdots H_2O$	-3.75	6.14	-2.33	8.47
$H_2O$	$[C_2H_4O\cdots H_2O]^{\ddagger}$	50.64	60.48	50.19	10.29
	$\mathrm{HOCH}_{2}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}$	-23.99	-10.24	-20.73	10.49
	$\mathrm{C_2H_4O} + (\mathrm{H_2O})_2$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_2$	-4.67	7.39	-3.04	10.43
$(H_2O)_2$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{2}\right]^{\ddagger}$	47.27	60.27	47.51	12.76
	$HOCH_2CH_2OH \cdots H_2O$	-27.33	-11.58	-24.01	12.43
	$\mathrm{HOCH}_{2}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	-20.87	-16.09	-19.14	3.05
	$C_2H_4O + (H_2O)_3$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_3$	-5.56	6.43	-4.44	10.87
$(H_2O)_3$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{3}\right]^{\ddagger}$	25.09	40.52	26.10	14.42
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_2$	-27.09	-10.13	-23.89	13.76
	$\mathrm{HOCH}_{2}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{2}$	-19.63	-16.92	-18.27	1.35
	$\mathrm{C_{2}H_{4}O}+(\mathrm{H_{2}O})_{4}$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$	-4.14	7.77	-2.40	10.17
$(H_2O)_4$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{4}\right]^{\ddagger}$	22.18	35.40	22.66	12.74
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_3$	-26.13	-11.46	-22.90	11.46
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_3$	-17.96	-16.60	-15.99	0.61
	$C_2H_4O + (H_2O)_5$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_5$	-4.61	8.42	-2.75	$11,\!17$
$(H_2O)_5$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{5}\right]^{\ddagger}$	24.47	39.91	25.40	14.51
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_4$	-26.27	-7.87	-22.29	14.42
	$\mathrm{HOCH}_{2}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{4}$	-20.07	-15.33	-18.20	2.88
	$C_2H_4O + (H_2O)_6$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_6$	-6.38	7.96	-4.26	12.22
$(H_2O)_6$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6}\right]^{\ddagger}$	22.52	40.80	23.97	16.83
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_5$	-31.03	-10.91	-27.24	16.33
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_5$	-20.79	-16.47	-18.81	2.34

Tabla A.2: Cambios en energías electrónicas relativas,  $\Delta E$ , energías libre de Gibbs,  $\Delta G$ , entalpías,  $\Delta H$  y contribuciones entrópicas,  $-T\Delta S$ , para las especies involucradas en la ecuación (5.1) con respecto a los reactantes separados. Los valores (en kcal/mol) se determinaron a través de la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(2d,2p).

Cúmulos de agua	Especies	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta H$	$-T\Delta S$
	$C_2H_4O + H_2O$	0.00	0.00	0.00	0.00
ЦО	$C_2H_4O\cdots H_2O$	-4.03	5.86	-2.61	8.47
$H_2O$	$[C_2H_4O\cdots H_2O]^{\ddagger}$	52.08	61.92	51.63	10.29
	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-22.43	-8.67	-19.16	10.49
	$\mathrm{C_2H_4O} + (\mathrm{H_2O})_2$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_2$	-4.72	7.34	-3.09	10.43
$(H_2O)_2$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{2}\right]^{\ddagger}$	50.78	63.13	50.37	12.76
	$HOCH_2CH_2OH \cdots H_2O$	-25.57	-9.87	-22.25	12.43
	$\mathrm{HOCH}_{2}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	-19.37	-14.59	-17.64	3.05
	$C_2H_4O + (H_2O)_3$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_3$	-0.10	11.89	1.02	10.87
$(H_2O)_3$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{3}\right]^{\ddagger}$	36.70	52.13	37.71	14.42
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_2$	-23.14	-6.19	-19.95	13.76
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_2$	-24.65	-21.95	-23.30	1.35
	$C_2H_4O + (H_2O)_4$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$	1.73	13.63	3.46	10.17
$(H_2O)_4$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{4}\right]^{\ddagger}$	37.05	50.27	37.53	12.74
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_3$	-22.68	-8.00	-19.46	11.46
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_3$	-22.20	-20.84	-20.23	0.61
	$C_2H_4O + (H_2O)_5$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_5$	4.27	17.30	6.13	11.17
$(H_2O)_5$	$\left[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{5}\right]^{\ddagger}$	38.59	54.03	39.52	14.51
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_4$	-19.97	-1.58	-16.00	14.42
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_4$	-22.73	-17.98	-20.86	2.88
	$C_2H_4O + (H_2O)_6$	0.00	0.00	0.00	0.00
	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_6$	4.33	18.67	6.44	12.22
$(H_2O)_6$	$[\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{O}\cdots(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6}]^{\ddagger}$	39.45	57.73	40.90	16.83
	$HOCH_2CH_2OH\cdots(H_2O)_5$	-20.12	0.00	-16.33	16.33
	$\mathrm{HOCH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{OH} + (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_5$	-23.11	-18.80	-21.13	2.34

Tabla A.3: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes	а
interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el monómero o	de
agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.	

				$C_2H_4O\cdots$	$\cdot$ H <sub>2</sub> O	
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} \ (\text{kcal/mol})$
C1	01	0.778	0.2451	-0.2872	-0.334	_
C2	O1	0.778	0.2451	-0.2878	-0.333	—
C1	C2	0.793	0.2662	-0.6905	-0.276	—
$O_{\mathrm{N}}$	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.451	0.3494	-2.6121	-0.732	_
01	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.072	0.0311	0.0877	-0.003	-8.79
				$[C_2H_4O\cdots$	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}]^{\ddagger}$	
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} \ (\text{kcal/mol})$
C1	O <sub>N</sub>	0.199	0.0304	0.0885	-0.001	_
C2	01	0.825	0.2684	-0.6280	-0.369	_
C1	C2	0.880	0.2905	-0.9305	-0.325	_
$O_{\rm N}$	$H_{\rm E}$	0.367	0.3064	-2.1843	-0.629	_
01	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.129	0.0689	0.1149	-0.026	-25.10

Tabla A.4: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el dímero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.

	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_2$						
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2 ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	01	0.776	0.2449	-0.2863	-0.333	_	
C2	O1	0.778	0.2446	-0.2878	-0.332	—	
C1	C2	0.792	0.2661	-0.6901	-0.276	—	
$O_{\mathrm{N}}$	H1	0.444	0.3472	-2.6027	-0.728	_	
O2	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.445	0.3473	-2.5997	-0.728	_	
O1	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.072	0.0318	0.0897	-0.003	-9.10	
O2	H1	0.078	0.0306	0.0861	-0.003	-8.79	
			[(	$C_2H_4O\cdots$	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{2}]^{\ddagger}$		
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2 ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	O <sub>N</sub>	0.192	0.0306	0.0954	$\sim 0$	_	
C2	O1	0.825	0.2710	-0.6401	-0.375	—	
C1	C2	0.882	0.2929	-0.9493	-0.330	_	
$O_N$	H1	0.430	0.3432	-2.5821	-0.721	—	
O2	$H_{\rm E}$	0.361	0.2973	-2.0789	-0.602	_	
O1	$H_{\rm E}$	0.138	0.0746	0.1012	-0.031	-27.61	
O2	H1	0.080	0.0321	0.0896	-0.004	-9.10	

Tabla A.5	Propiedades	topológicas	de la	a densidad	electrónic	a en	$\log 1$	PCE	correspon	dient	tes a
interaccion	les intra e inte	ermoleculares	s de la	a hidrólisis	del óxido	de et	ileno	$\cos$	el trímero	de a	agua.
Los valores	s se reportan e	en unidades a	atómi	cas.							

		$C_2H_4O\cdots(H_2O)_3$					
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2 ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	01	0.774	0.2448	-0.2870	-0.333	_	
C2	01	0.774	0.2448	-0.2870	-0.333	_	
C1	C2	0.783	0.2653	-0.6825	-0.274	_	
C1	O <sub>N</sub>	0.020	0.0066	0.0244	0.001	_	
$\mathrm{O}_{\mathrm{N}}$	H1	0.437	0.3453	-2.5949	-0.725	_	
O2	H2	0.425	0.3421	-2.5759	-0.720	_	
O3	$H_{\rm E}$	0.444	0.3471	-2.6032	-0.728	_	
O1	$H_{\rm E}$	0.072	0.0321	0.0911	-0.003	-9.41	
O2	H1	0.077	0.0318	0.0902	-0.003	-9.10	
O3	H2	0.082	0.0344	0.0911	-0.005	-10.04	
			[(	$C_2H_4O\cdots$	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{3}]^{\ddagger}$		
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2 ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	O <sub>N</sub>	0.380	0.0790	0.1258	-0.026	_	
C2	01	0.808	0.2655	-0.5607	-0.369	_	
C1	C2	0.833	0.2857	-0.8774	-0.306	_	
$\mathrm{O}_{\mathrm{N}}$	H1	0.396	0.3326	-2.5300	-0.703	_	
O2	H2	0.432	0.3415	-2.5701	-0.717	_	
O3	$H_{\rm E}$	0.398	0.3223	-2.3569	-0.667	_	
O1	$H_{\rm E}$	0.111	0.0513	0.0974	-0.015	-16.94	
O2	H1	0.084	0.0382	0.0960	-0.006	-11.61	
O3	H2	0.077	0.0297	0.0817	-0.003	-8.16	

Tabla A.6: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el tetrámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.

		$C_2H_4O\cdots(H_2O)_4$						
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$\rho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$		
C1	01	0.772	0.2447	-0.2875	-0.332	_		
C2	01	0.773	0.2441	-0.2868	-0.331	_		
C1	C2	0.784	0.2663	-0.6897	-0.275	_		
C1	O <sub>N</sub>	0.032	0.0067	0.0258	0.001	_		
$O_{\rm N}$	H1	0.439	0.3455	-2.5911	-0.725	_		
O2	H2	0.427	0.3419	-2.5715	-0.719	_		
O3	H3	0.426	0.3419	-2.5734	-0.719	_		
O4	$H_{\rm E}$	0.444	0.3474	-2.6042	-0.728	_		
01	$H_{\rm E}$	0.072	0.0318	0.0901	-0.003	-9.10		
O2	H1	0.081	0.0324	0.0884	-0.004	-9.41		
O3	H2	0.082	0.0348	0.0925	-0.005	-10.35		
O4	H3	0.082	0.0340	0.0906	-0.005	-10.04		
			[(	$C_2H_4O\cdots$	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{4}]^{\ddagger}$			
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$\rho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$		
C1	O <sub>N</sub>	0.372	0.0767	0.1274	-0.024	_		
C2	01	0.800	0.2640	-0.5428	-0.368	_		
C1	C2	0.834	0.2863	-0.8796	-0.306	_		
$O_{\rm N}$	H1	0.373	0.3216	-2.4097	-0.676	_		
O2	H2	0.409	0.3354	-2.5238	-0.706	_		
O3	H3	0.407	0.3340	-2.5059	-0.702	_		
O4	$H_{\rm E}$	0.364	0.3013	-2.1349	-0.614	_		
O1	$H_{\rm E}$	0.135	0.0713	0.1020	-0.029	-26.04		
O2	H1	0.106	0.0519	0.1029	-0.015	-17.26		
O3	H2	0.090	0.0400	0.0970	-0.008	-12.55		
O4	H3	0.095	0.0413	0.0961	-0.008	-12.86		

	$C_2H_4O\cdots(H_2O)_5$						
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$\rho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	01	0.772	0.2441	-0.2850	-0.331	_	
C2	O1	0.770	0.2436	-0.2852	-0.330	_	
C1	C2	0.783	0.2669	-0.6943	-0.276	_	
C1	$O_N$	0.020	0.0055	0.0242	0.001	_	
$O_{\rm N}$	H1	0.448	0.3468	-2.6038	-0.727	_	
O2	H2	0.459	0.3495	-2.6218	-0.732	—	
O3	H3	0.471	0.3517	-2.6220	-0.734	—	
O3	H4	0.432	0.3442	-2.5840	-0.723	—	
O4	H5	0.423	0.3413	-2.5678	-0.718	—	
O5	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.438	0.3455	-2.5910	-0.725	—	
O1	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.076	0.0342	0.0931	-0.004	-10.04	
$O_{\rm N}$	H2	0.065	0.0242	0.0778	$\sim 0$	-6.28	
O2	H3	0.061	0.0228	0.0768	$\sim 0$	-5.65	
O3	H1	0.071	0.0279	0.0856	-0.001	-7.53	
O4	H4	0.079	0.0330	0.0908	-0.004	-9.73	
O5	H5	0.085	0.0357	0.0926	-0.005	-10.67	
			[(	$C_2H_4O\cdots$	$H_2O)_5]^{\ddagger}$		
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$\rho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$	
C1	$O_N$	0.375	0.0775	0.1268	-0.025		
C2	O1	0.801	0.2640	-0.5433	-0.368	_	
C1	CO						
01	$O_{2}$	0.834	0.2859	-0.8771	-0.306	_	
ON	H1	$0.834 \\ 0.377$	0.2859 0.3242	-0.8771 -2.4415	-0.306 -0.683	_	
O <sub>N</sub> O2	H1 H2	$\begin{array}{c} 0.834 \\ 0.377 \\ 0.427 \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423	-0.8771 -2.4415 -2.5775	-0.306 -0.683 -0.720		
O <sub>N</sub> O2 O3	H1 H2 H3	$\begin{array}{c} 0.834 \\ 0.377 \\ 0.427 \\ 0.427 \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415	-0.8771 -2.4415 -2.5775 -2.5674	-0.306 -0.683 -0.720 -0.718		
O <sub>N</sub> O2 O3 O4	H1 H2 H3 H4	$\begin{array}{c} 0.834 \\ 0.377 \\ 0.427 \\ 0.427 \\ 0.411 \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \end{array}$	-0.306 -0.683 -0.720 -0.718 -0.705		
$\begin{array}{c} O_{\rm N}\\ O_{\rm 2}\\ O_{\rm 3}\\ O_{\rm 4}\\ O_{\rm 5}\end{array}$	<ul> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> <li>H4</li> <li>H<sub>E</sub></li> </ul>	$\begin{array}{c} 0.834 \\ 0.377 \\ 0.427 \\ 0.427 \\ 0.411 \\ 0.369 \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356 0.3049	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \\ -2.1747 \end{array}$	$-0.306 \\ -0.683 \\ -0.720 \\ -0.718 \\ -0.705 \\ -0.624$		
O <sub>N</sub> O2 O3 O4 O5 O1	<ul> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> <li>H4</li> <li>H<sub>E</sub></li> <li>H<sub>E</sub></li> </ul>	$\begin{array}{c} 0.834 \\ 0.377 \\ 0.427 \\ 0.427 \\ 0.411 \\ 0.369 \\ 0.131 \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356 0.3049 0.0679	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \\ -2.1747 \\ 0.1026 \end{array}$	$\begin{array}{r} -0.306 \\ -0.683 \\ -0.720 \\ -0.718 \\ -0.705 \\ -0.624 \\ -0.026 \end{array}$	- - - - - -24.47	
O <sub>N</sub> O2 O3 O4 O5 O1 O2	<ul> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> <li>H4</li> <li>H<sub>E</sub></li> <li>H<sub>E</sub></li> <li>H1</li> </ul>	$\begin{array}{c} 0.834\\ 0.377\\ 0.427\\ 0.427\\ 0.411\\ 0.369\\ 0.131\\ 0.102\\ \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356 0.3049 0.0679 0.0494	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \\ -2.1747 \\ 0.1026 \\ 0.1021 \end{array}$	$\begin{array}{r} -0.306 \\ -0.683 \\ -0.720 \\ -0.718 \\ -0.705 \\ -0.624 \\ -0.026 \\ -0.013 \end{array}$	- - - - - - 24.47 -16.32	
$\begin{array}{c} O_{\rm N} \\ O_2 \\ O_3 \\ O_4 \\ O_5 \\ O_1 \\ O_2 \\ O_3 \end{array}$	<ul> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> <li>H4</li> <li>H<sub>E</sub></li> <li>H1</li> <li>H2</li> </ul>	$\begin{array}{c} 0.834\\ 0.377\\ 0.427\\ 0.427\\ 0.411\\ 0.369\\ 0.131\\ 0.102\\ 0.082\\ \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356 0.3049 0.0679 0.0494 0.0332	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \\ -2.1747 \\ 0.1026 \\ 0.1021 \\ 0.0888 \end{array}$	$\begin{array}{r} -0.306 \\ -0.683 \\ -0.720 \\ -0.718 \\ -0.705 \\ -0.624 \\ -0.026 \\ -0.013 \\ -0.004 \end{array}$	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -	
$\begin{array}{c} O_{\rm N} \\ O_{\rm 2} \\ O_{\rm 3} \\ O_{\rm 4} \\ O_{\rm 5} \\ O_{\rm 1} \\ O_{\rm 2} \\ O_{\rm 3} \\ O_{\rm 4} \end{array}$	<ul> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> <li>H4</li> <li>H<sub>E</sub></li> <li>H1</li> <li>H2</li> <li>H3</li> </ul>	$\begin{array}{c} 0.834\\ 0.377\\ 0.427\\ 0.427\\ 0.411\\ 0.369\\ 0.131\\ 0.102\\ 0.082\\ 0.081\\ \end{array}$	0.2859 0.3242 0.3423 0.3415 0.3356 0.3049 0.0679 0.0494 0.0332 0.0345	$\begin{array}{r} -0.8771 \\ -2.4415 \\ -2.5775 \\ -2.5674 \\ -2.5186 \\ -2.1747 \\ 0.1026 \\ 0.1021 \\ 0.0888 \\ 0.0933 \end{array}$	$\begin{array}{r} -0.306 \\ -0.683 \\ -0.720 \\ -0.718 \\ -0.705 \\ -0.624 \\ -0.026 \\ -0.013 \\ -0.004 \\ -0.005 \end{array}$	- - - -24.47 -16.32 -9.73 -10.35	

Tabla A.7: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares de la hidrólisis del óxido de etileno con el pentámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.

Tabla A.8: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares del cúmulo molecular  $C_2H_4O\cdots(H_2O)_6$  de la hidrólisis del óxido de etileno con el hexámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.

				$C_2H_4O\cdots$	$(H_2O)_6$	
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega, \Omega')$	$\rho(\mathbf{r})$	$ abla^2  ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$
C1	01	0.762	0.2433	-0.2790	-0.329	_
C2	O1	0.769	0.2425	-0.2796	-0.326	_
C1	C2	0.785	0.2670	-0.6962	-0.277	_
$O_N$	-	0.486	0.3551	-2.6320	-0.738	_
$O_N$	-	0.444	0.3464	-2.5933	-0.726	_
O2	H3	0.428	0.3426	-2.5792	-0.720	_
O3	H4	0.425	0.3419	-2.5753	-0.719	_
O4	H5	0.428	0.3426	-2.5835	-0.721	_
O5	H6	0.434	0.3441	-2.5885	-0.723	_
O6	$H_{\rm E}$	0.460	0.3509	-2.6341	-0.736	_
01	$H_{\rm E}$	0.059	0.0252	0.0846	-0.004	-6.90
01	H1	0.054	0.0218	0.0732	$\sim 0$	-5.33
O2	H2	0.076	0.0305	0.0877	-0.003	-8.79
O3	H3	0.079	0.0327	0.0881	-0.004	-9.41
O4	H4	0.081	0.0343	0.0933	-0.005	-10.35
O5	H5	0.079	0.0326	0.0885	-0.004	-9.41
O6	H6	0.079	0.0316	0.0869	-0.004	-9.10

Tabla A.9: Propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE correspondientes a interacciones intra e intermoleculares del estado de transición  $[C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger}$  de la hidrólisis del óxido de etileno con el hexámero de agua. Los valores se reportan en unidades atómicas.

		$[C_2H_4O\cdots(H_2O)_6]^{\ddagger}$				
Ω	$\Omega'$	$\delta(\Omega,\Omega')$	$ ho(\mathbf{r})$	$ abla^2 ho({f r})$	$H(\mathbf{r})$	$E_{EH} (\text{kcal/mol})$
C1	$O_N$	0.371	0.0767	0.1269	-0.024	_
C2	O1	0.802	0.2637	-0.5454	-0.367	_
C1	C2	0.836	0.2871	-0.8863	-0.308	—
$O_{\rm N}$	H1	0.376	0.3234	-2.4312	-0.681	_
O2	H2	0.425	0.3411	-2.5706	-0.718	_
O3	H3	0.429	0.3417	-2.5676	-0.718	_
O4	H4	0.419	0.3396	-2.5540	-0.714	_
O5	H5	0.413	0.3357	-2.5181	-0.705	_
O6	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.367	0.3027	-2.1488	-0.618	_
01	$\mathrm{H}_{\mathrm{E}}$	0.133	0.0701	0.1023	-0.028	-25.41
O2	H1	0.102	0.0498	0.1026	-0.013	-16.63
O3	H2	0.083	0.0339	0.0895	-0.005	-10.04
O4	H3	0.082	0.0344	0.0928	-0.005	-10.04
O5	H4	0.087	0.0370	0.0940	-0.006	-11.30
O6	H5	0.093	0.0396	0.0937	-0.008	-12.24

### Referencias

- [1] A. K. De. Water and human civilization. *Indian Biol.*, 44:1–17, 2012.
- [2] G. H. Haug, D. Günther, L. C. Peterson, D. M. Sigman, K. A. Hughen, and B. Aeschlimann. Climate and the collapse of maya civilization. *Science*, 299:1731–1735, 2003.
- [3] A. Chalmers. The scientist's atom and the philosopher's stone. Springer, 2009.
- [4] Y. Maréchal. The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The physics and chemistry of water, aqueous and bio media. Elsevier, 2007.
- [5] S. Solomon, K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford, and G. K. Plattner. Contributions of stratospheric water vapor to decadal changes in the rate of global warming. *Science*, 23:1219–1223, 2010.
- [6] A. Lehninger. Principios de Bioquímica. Omega S.A, 1988.
- [7] M. C. Das, S. B. Maity, and P. K. Bharadwaj. Supramolecular association of water molecules forming discrete clusters in the voids of coordination polymers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 13:76–90, 2009.
- [8] R. T. Morrison and R. N. Boyd. Organic Chemistry. Prentice Hall, 1992.
- [9] J. McMurry. *Química Orgánica*. Cengage Learning, Séptima edición, 2008.
- [10] D. A. Smith. A Brief History of the Hydrogen Bond, chapter 1, pages 1–5. ACS Symposium Series, 1994.
- [11] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 83:1619–1636, 2011.
- [12] G. C. Pimentel and A. L. McClellan. The Hydrogen Bond. Freeman, 1960.

- [13] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. Angew. Chem., 41:48–76, 2002.
- [14] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, 83:1637–1641, 2011.
- [15] C. Salzmann, I. Kohl, T. Lörting, E. Mayer, and A. Hallbrucker. The raman spectrum of ice xii and its relation to that of a new "high-pressure phase of H<sub>2</sub>O ice". J. Phys. Chem. B, 106:1–6, 2002.
- [16] J. A. Barker and R. O. Watts. Structure of water; a monte carlo calculation. Chem. Phys. Lett., 3:144–145, 1969.
- [17] J. A. Barker and R. O. Watts. Monte carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Mol. Phys.*, 26:789–792, 1973.
- [18] F. H. Stillinger and A. Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. J. Chem. Phys., 60:1545–1557, 1974.
- [19] P. Barnes, J. L. Finney, J. D. Nicholas, and J. E. Quinn. Cooperative effects in simulated water. *Nature*, 282:459–464, 1979.
- [20] A. J. Stone. The Theory of Intermolecular Forces. Oxford University Press, Segunda edición, 2013.
- [21] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. Mora, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. Martín Pendás, and T. Rocha-Rinza. Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:19557–19566, 2016.
- [22] J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, A. M. Pendás, and T. Rocha-Rinza. Hydrogen-bond cooperative effects in small cyclic water clusters as revealed by the interacting quantum atoms approach. *Chem. Eur. J.*, 19:14304–14315, 2013.
- [23] S. S. Xantheas and T. H. Dunning Jr. Ab initio studies of cyclic water clusters  $(H_2O)_n$ , n = 1 - 6. i. optimal structures and vibrational spectra. J. Chem. Phys., 99:8774–8792, 1993.
- [24] K. Liu, J. D. Cruzan, and R.J. Saykally. Water clusters. *Science*, 271:929–933, 1996.

- [25] S. H. McCooey and S. J. Connon. Urea- and thiourea-substituted cinchona alkaloid derivatives as highly efficient bifunctional organocatalysts for the asymmetric addition of malonate to nitroalkenes: Inversion of configuration at C9 dramatically improves catalyst performance. *Angew. Chem.*, 117:6525–6528, 2005.
- [26] T. Okino, Y. Hoashi, and Y. Takemoto. Enantioselective michael reaction of malonates to nitroolefins catalyzed by bifunctional organocatalysts. J. Am. Chem. Soc., 125:12672–12673, 2003.
- [27] H. Gröger. The development of new monometallic bifunctional catalysts with lewis acid and lewis base properties, and their application in asymmetric cyanation reactions. *Chem. Eur.* J., 7:5246–5251, 2001.
- [28] A. M. Robinson, J. E. Hensley, and J. W. Medlin. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: A review. ACS Catal., 6:5026–5043, 2016.
- [29] E. Peris. Polyaromatic N-heterocyclic carbene ligands and  $\pi$ -stacking. catalytic consequences. Chem. Commun., 52:5777–5787, 2016.
- [30] S. Ibáñez, M. Poyatos, and E. Peris. Gold catalysts with polyaromatic-NHC ligands. enhancement of activity by addition of pyrene. Organometallics, 36:1447–1451, 2017.
- [31] H. Valdés, M. Poyatos, and E. Peris. Postmodification of the electronic properties by addition of π-stacking additives in N-heterocyclic carbene complexes with extended polyaromatic systems. *Inorg. Chem.*, 54:3654–3659, 2015.
- [32] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, W. E. Vallejo-Narváez, A. Costales, Á. M. Pendás, M. Hernández-Rodríguez, and T. Rocha-Rinza. Water clusters as the smallest bifunctional catalysts: the formation of acid rain. *Chem. Commun.*, 53:3516–3519, 2017.
- [33] F. A. Carey. Organic Chemistry. McGraw-Hill, Cuarta edición, 2000.
- [34] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, and C. L. Stevens. *Química Orgánica*. Reverté, Segunda edición, 1991.
- [35] F. A. Long and J. G. Pritchard. Hydrolysis of substituted ethylene oxides in H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> solutions. J. Am. Chem. Soc., 78:2663–2667, 1955.
- [36] S. Rebsdat and D. Mayer. Ethylene oxide.

- [37] Z. Wang, Y. Cui, Z. Xu, and J. Qu. Hot water-promoted ring-opening of epoxides and aziridines by water and other nucleophiles. J. Org. Chem., 73:2270–2274, 2008.
- [38] D. L. Whalen. Mechanism of hydrolysis and rearrangements of epoxides. In J. P. Richard, editor, Advances in Physical Organic Chemistry, volume 40, pages 247–298. Elsevier Academic Press, 2005.
- [39] F. E. Jr. Bailey and J. V. Koleske. *Poly(ethylene oxide)*. Academic Press, 1976.
- [40] B. Weibull and B. Nycander. The distribution of compounds formed in the reaction between ethylene oxide and water, ethanol, ethylene glycol, or ethylene glycol monoethyl ether. Acta Chem. Scand., 8:847–858, 1954.
- [41] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. Wiley-Interscience a John & Sons, Inc. Publication, Segunda edición, 2007.
- [42] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Segunda edición, 2004.
- [43] P.A.M. Dirac. The Principles of Quantum Mechanics. Oxford University Press, Cuarta edición, 1958.
- [44] David Bohm. Quantum Theory. Dover Publications, 1989.
- [45] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [46] J.C. Willmott. Física Atómica. Limusa S.A., 1980.
- [47] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1990.
- [48] R. McWeeny. Methods of molecular quantum mechanics. Theoretical chemistry. Academic Press, Segunda edición, 1992.
- [49] D. A. McQuarrie. *Physical chemistry: a molecular approach*. University Science Books, 1997.
- [50] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry:Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, 1996.
- [51] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [52] C.C.J. Roothaan. A study of two center integrals useful in calculations on molecular structure. J. Chem. Phys., 19:1445, 1951.

- [53] I. N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Educación, S.A., Quinta edición, 2001.
- [54] H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball. *Quantum Chemistry*. Wiley-Interscience a John & Sons, Inc. Publication, 1944.
- [55] Tomás Rocha Rinza. Estudio de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en cúmulos de agua, 2003. Tesis para obtener el título de químico, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [56] J. B. Foresman and Æ. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc., Segunda edición, 1996.
- [57] P. Hobza and R. Zahradnik. Intermolecular interactions between medium-sized systems. nonempirical and empirical calculations of interaction energies. Successes and failures. *Chem. Rev.*, 6:871–897, 1988.
- [58] A.K. Rappe and E.R. Bernstein. Ab initio calculation of nonbonded interactions: Are we there yet? J. Phys. Chem. A, 26:6117–6128, 2000.
- [59] K.E. Riley, M. Pitonak, P. Jurecka, and P. Hobza. Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories. *Chem. Rev.*, 9:5023–5063, 2010.
- [60] B. Santra, A. Michaelides, M. Fuchs, A. Tkatchenko, C. Filippi, and M. Scheffler. On the accuracy of DFT exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters ii: the water hexamer and van der waals interactions. J. Chem Phys., 129:194111–194125, 2008.
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864, 1964.
- [62] W. Kohn and L. J. Sham. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [63] W. Koch and M. C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH, Segunda edición, 2001.
- [64] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, 1980.
- [65] S.H.Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.

- [66] John P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev.*, B40:8800, 1986.
- [67] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev., A38:3098–31000, 1988.
- [68] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.*, B37:785–789, 1988.
- [69] J.P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, B33:8822–8824, 1986.
- [70] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. J. Chem. Phys., 104:1040–46, 1996.
- [71] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, and J. Tao. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. J. Chem. Phys., 123:062201, 2005.
- [72] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Account*, 120:215–241, 2008.
- [73] T. Van Voorhois and G. E. Scuseria. A novel form for the exchange-correlation energy functional. J. Chem. Phys., 109:400, 1998.
- [74] Y. Zhao, E. Schultz, and D. G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. J. Chem. Phys., 123:161103, 2005.
- [75] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Thrular. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. J. Phys. Chem. B, 113:6378–6396, 2009.
- [76] E. L. M. Miguel, C. I. L. Santos, C. M. Silva, and J. R. Pliego Jr. How accurate is the SMD model for predicting free energy barriers for nucleophilic substitution reactions in polar protic and dipolar aprotic solvents? J. Braz. Chem. Soc., 27:2055–2061, 2016.
- [77] J. Ho and M. Z. Ertem. Calculating free energy changes in continuum solvation models. J. Chem. Phys. B, 120:1319–1329, 2016.

- [78] R. F. W. Bader. Atoms in Molecules A Quantum Theory. Oxford University Press, 1995.
- [79] R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier. Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities. Oxford University Press, 2001.
- [80] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, 91:893–926, 1991.
- [81] T. Keith. http://aim.tkgristmill.com/, Consultada en septiembre de 2017. Página de internet.
- [82] R. F.W. Bader. A bond path: A universal indicator of bonded interactions. J. Phys. Chem., 102:7314–7323, A 1998.
- [83] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Letters*, 285:170–173, March 1998.
- [84] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, and C. Lecomte. Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds. Act. Cryst., B55(4):563–572, Aug 1999.
- [85] R. J. Boyd C. F. Matta and A. Becke. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Wiley-VCH, 2007.
- [86] J. Poater, M. Solà, M. Duran, and X. Fradera. The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory. *Theor. Chem. Acc.*, 107:362–371, 2002.
- [87] R. F. W. Bader X. Fadera, M. A. Austen. The Lewis model and beyond. J. Phys. Chem. A, 103:304–314, 1999.
- [88] B. M. Bode and M. S. Gordon. Macmolplt: A graphical user interface for GAMESS. J. Mol. Graphics Mod., 16:133–138, 1998.
- [89] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [90] M. S. Gordon and M. W. Schmidt. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. In C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, editors, *Theory* and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, pages 1167–1189. Elsevier, 2005.

- [91] I. R. Piletic, E. O. Edney, and L. J. Bartolotti. A computational study of acid catalyzed aerosol reactions of atmospherically relevant epoxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:18065–18076, 2013.
- [92] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam. GaussView Version 5, 2009. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [94] M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, and K. A. Lyssenko. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 355:49–52, 2017.
- [95] A. Todd Keith. AIMALL (version 16.01.09), 2016. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA,(aim.tkgristmill.com).
- [96] A. D. McNaught, A. Wilkinson, M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, and A. Jenkins. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. Blackwell Scientific Publications, Segunda edición, 1997.
- [97] G. S. Hammond. A correlation of reaction rates. J. Am. Chem. Soc., 77:334–338, 1955.

Tesis elaborada en:

# LATEX